

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

椰殼製備活性碳對含酚廢水吸附之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV92-13

執行期間：92年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：陳世雄 教授

共同主持人：劉瑞美 副教授

計畫參與人員：李砥中、莫致豪、林炎逸

執行單位：嘉南藥理科技大學 環境資源管理系

中華民國九十三年二月二十三日

摘要

活性碳(Activated carbon)為一種多孔性的含碳物質，具有相當特殊之孔隙結構，基於其不同直徑之孔洞分佈與其微孔構造，通常活性碳的比表面積可達 500~1500 m²/g，基於其高比表面積之特性，故適於吸附有機污染物。製做活性碳的原料，可選取高碳、低無機物含量的物質，如：動、植物及礦物等含碳量較高的物質，經過適當的處理程序可研製成活性碳，選擇碳質材料，需考慮原料的貯存壽命長短、含碳量多寡、無機物含量、硬度、體積與成本、孔隙度及取得之難易程度等因素，方能得到高品質的活性碳。以低成本椰殼製備活性碳可由製備條件製備不同直徑之孔洞分佈與其微孔構造，並利用活性碳的吸附特性，可將活性碳應用於含酚廢水控制技術上，以應用於環境中有機污染物之吸附技術上

前言

活性碳(activated carbon)為一多孔性物質，在環境工程應用中，經常被應用在水與廢水或工業廢氣的有機污染物的去除。在不同的原料(如椰殼、蔗渣、稻殼)和不同製作條件下(如活化劑濃度、活化溫度、升溫速率等)可製出其不同直徑之孔洞分布與中孔及微孔構造⁽¹⁾，通常活性碳的比表面積可達 500-1500m²/g，由於活性碳本身擁有高表面積之特性，故適用於吸附有機污染物⁽²⁾。活性碳之原料選取，可以高碳及低無機物含量的物質作為原料，經適當之製作程序，已研製出各種活性碳^(3、4)。

本研究則以化學活化方法碳化椰殼，以製出活性碳，並比較在不同化學含浸濃度下其孔洞的差異，及其吸附能力的比較分析。以利找出良好的活性碳製備程序並得到吸附能力佳的活性碳。希冀能解決農業廢棄物之處置問題，同時又能達到廢棄物資源化之目的。

活性碳的製作分成兩個過程可分為物理活化和化學活化方法^(5,6)：

- 一、物理活化：通常在此過程中通入水蒸氣或二氧化碳或一起混合使用來進行氧化反應的活化過程。
- 二、化學活化：此步驟是將含浸活化劑的原料進行熱裂解，目前活化劑多用氯化鋅或磷酸。

由於活性碳廣泛利用於水處理工程上，尤其是在給水工程方面利用活性碳吸附之應用非常廣泛⁽⁷⁻¹⁰⁾，因此本研究選取大宗農業廢棄物椰殼作為原料，利用製備之活性碳特性，找出其良好的含浸濃度，以達到國內廢棄物減量化、資源化的目的並可製備出高孔隙性之活性碳吸附材。

材料與方法

- 一、農業廢棄物之選擇：選用含碳量高且無機物含量低的的農業廢棄物，本研究是以椰殼為活性碳的原料。
- 二、農業廢棄物之前處理：所使用的椰殼原料先以一般自來水反覆洗淨，再以蒸餾水沖洗後，放入 103±2 烘箱中烘乾至少 24 小時，之後取出乾燥保存備用。

三、含浸硫酸亞鐵活化劑：配製 0.1、0.2、0.3、0.4 與 0.5M 的硫酸亞鐵溶液，並以 1：1 (v/v) 的比例和洗淨並經烘乾後的椰殼混合，在 85 恆溫震盪器中，以 100 rpm 的震盪速度進行含浸，3 小時後取出，並放入 103±2 的烘箱中烘乾，再以純水進行水洗，之後再儲存於乾燥器內，備用。

四、活性炭的製備

分別以不同濃度的硫酸亞鐵活化劑含浸過的椰殼 (一次約取 70g 左右)，後置於固定式裂解反應器中，並以 50mL/min 的流量通入高純度的氮氣，以 8 /min 的速率升溫，到達 400 後停留 30 分鐘，續以相同的升溫速率繼續升溫 850 ，並改通入 50mL/min 的二氧化碳，到達需要的活化溫度之後，再停留 60 分鐘，待降溫後取出，即可得到活性炭成品，秤重後，即可計算活化產率。下述在各濃度活化的活性炭分別以 0.1M Fe-AC、0.2M Fe-AC、0.3M Fe-AC、0.4M Fe-AC、0.5M Fe-AC 表示。

結果與討論

一、熱裂解產率

椰殼在熱裂解前含浸於不同濃度之硫酸亞鐵溶液中，經過濾、烘乾後再熱裂解成活性炭，圖 1 為活性炭的產率與總孔體積的關係圖，以產率來看，熱裂解反應中不同含浸劑濃度下的活性炭產率，隨著含浸劑的增加，活性炭的產率會隨之增加，這是由於高濃度硫酸亞鐵會降低椰殼中之碳氫化合物轉變為氣狀揮發物質，所以當含浸濃度高時，會有較高的產率⁽¹⁾。但含浸劑大於 0.3 M 時，活性炭之產率減少，另外，由圖 1.可知總孔體積的變化與產率成正相關的趨勢，這也可解釋成在 0.1~0.3M 產率的提升是由於提升了含浸濃度的關係，而 0.3M~0.5M 產率的下降，是因在高濃度的硫酸亞鐵含浸劑在熱裂解過程會導致孔洞過度發展而使孔洞擴大，減少總孔體積也降低產率。在相同操作條件下，控制含浸濃度是相當重要的，因為當濃度太高或太低，都會影響到產率及總孔體積，而不利於活性炭的整體效能及經濟效益。

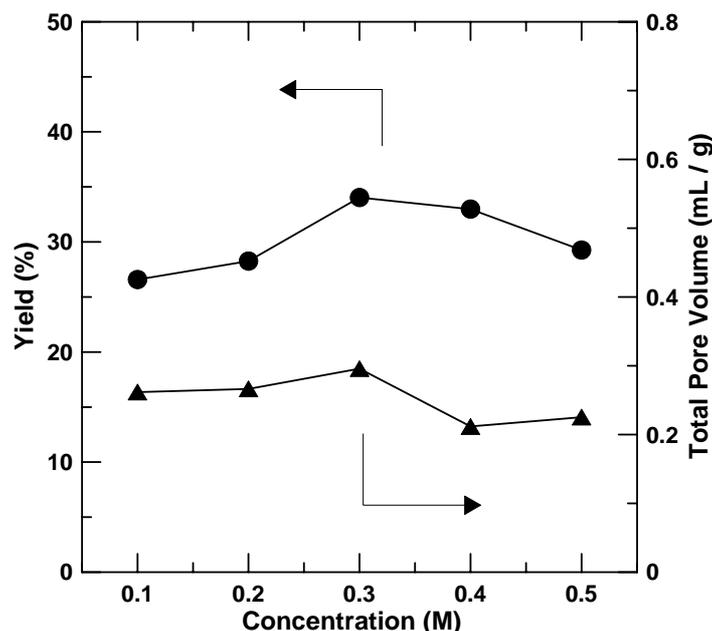


圖 1. 不同活化劑濃度對活性碳的產率及總孔體積之影響

二、活性碳的孔隙結構

熱裂解的反應中，不同濃度下製成之活性碳，利用氮氣在 -196 下進行等溫吸附(圖二)，利用等溫吸附曲線數據推算出活性碳之 BET 表面積、微孔體積、中孔體積和平均孔徑。

1. N_2 等溫吸附

圖 2 為比較不同含浸濃度下製備之活性碳的氮氣等溫吸脫附曲線，由圖中可看出在不同的活性碳成品，其等溫吸脫附曲線的遲滯環 (Hysteresis loop) 趨勢及形狀皆非常相似，而且在相對壓力大於 0.4 以上會有遲滯現象發生，這乃是由於孔洞為墨瓶 (INK-BOTTLE) 的形狀⁽¹¹⁾，而圖中的 N_2 吸附曲線，以 IUPAC 分類⁽¹²⁾，都是屬於 TYPE IV ，而這種類型的等溫曲線，表示活性碳在高相對壓力時，吸附曲線有上升的趨勢，這是屬於多層吸附現象，也代表有較大的孔洞。

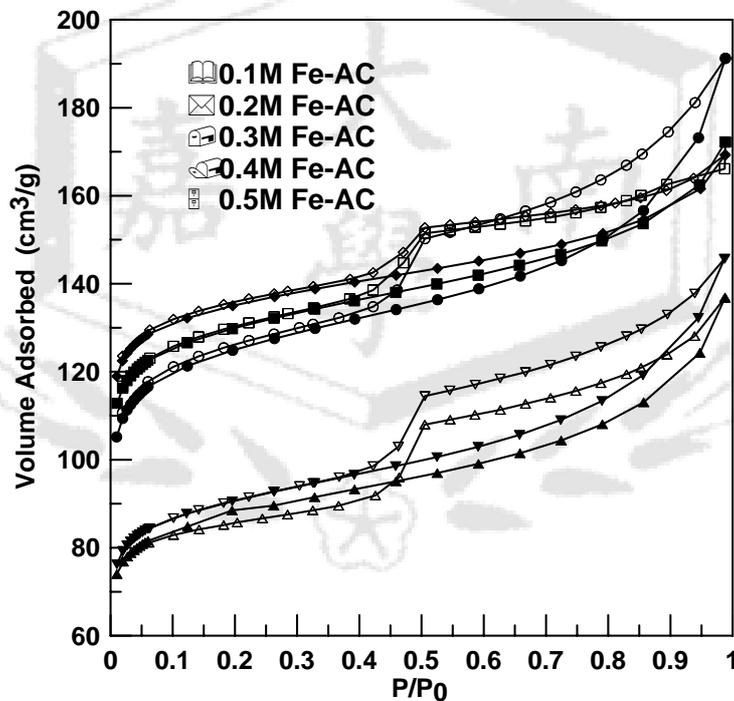


圖 2. 不同濃度活化劑對裂解的 N_2 吸附脫附曲線

2. 活性碳結構分析

表 1. 為不同含浸濃度的物理特性表，而 S_{BET} 表示比表面積值， V_{total} 表示總孔體積， $V_{mi}(\%)$ 表示微孔體積比， $V_{me}(\%)$ 表示中孔體積比， D_{mean} 表示平均孔徑；顯示這些活性碳的 BET 表面積在 $340-530 \text{ cm}^2/\text{g}$ 左右，隨著含浸劑濃度越高，表面積隨之下降，平均孔徑則有上升的趨勢，但 0.4M Fe-AC 和 0.5M Fe-AC 的活性碳則相差不多。而隨著表面積的增加，總孔洞的體積也隨著升高，表示這些活性碳的孔隙分布大致相同。在活性碳之中孔和微孔的比較上，可發現微孔的比例，隨著活化劑的濃度上升而下降，反之，中孔的比例則隨之上升，這也說明活化劑使用濃度升高時會產生較多的中孔比例，但因總孔隙降低，故含浸濃度上

升時，中孔比例上升，BET 表面積卻隨之下降。而活性碳的孔徑則是隨活化劑濃度升高而增大，這與中孔比例的數據是一致的，因為中孔增加，相對微孔就減少，而平均孔徑相對的就會比較大，因此可說明平均孔徑會隨著中孔比例上升而增加，此種現象可能是因為裂解過程中，鐵顆粒會使原本的微孔形成中孔，因此中孔的比例提高⁽¹⁴⁾。另外 Table 1 亦顯示，由於活性碳之表面積與微孔體積有一致的趨勢，推測活性碳之表面積主要是由微孔提供。

表 1 活性碳孔洞結構分析

Sample	S_{BET} (cm ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{mi} (%)	V_{me} (%)	D_{mean} (Å)
0.1M Fe-AC	528.75	0.2618	65.13	34.87	19.92
0.2M Fe-AC	505.11	0.2664	59.06	40.94	21.25
0.3M Fe-AC	482.38	0.2958	48.85	51.15	24.80
0.4M Fe-AC	336.95	0.2117	46.53	53.47	25.13
0.5M Fe-AC	348.54	0.2254	45.07	54.93	25.86

三、活性碳應用於酚污染物之吸附作用

圖 3 為以 0.1g 的活性碳在 35 °C 下對 100mg/L 酚溶液之吸附平衡測試。通常活性碳要達到吸附平衡，需較長時間的吸附，這是由於吸附的分子，需要一連串的步骤才能被微孔給吸附住。在圖 3.中可看出此等溫吸附實驗中，0.1M Fe-AC、0.2M Fe-AC、0.3M Fe-AC、0.4M Fe-AC 和 0.5M Fe-AC 活性碳對酚溶液的去除率分別為 62.8、51.6、41.7、37.5 和 23.9 %。從圖中可明顯看出此吸附實驗中很快的就達到吸附平衡，這可說明當活性碳之中孔比例高時，被吸附的分子到達微孔也相對減少，所以在較短的時間即可達到吸附平衡。

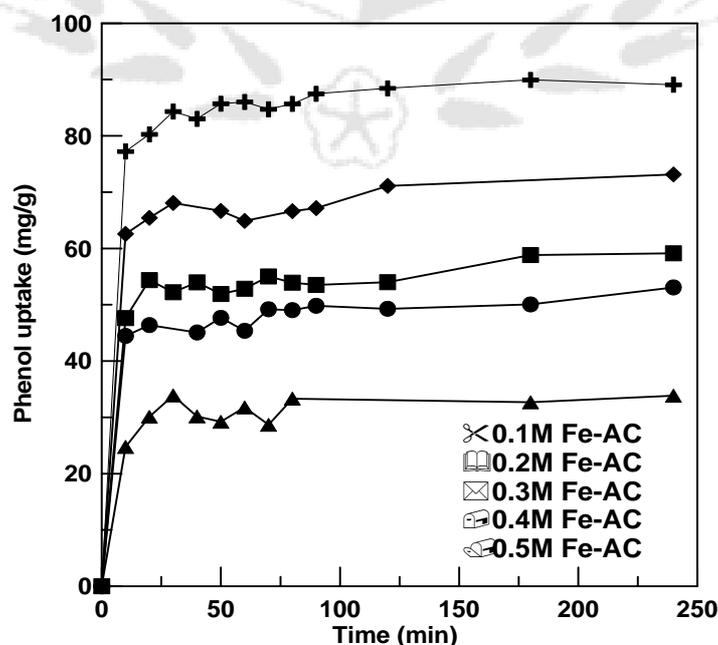


圖 3、活性碳在 35 °C 下對 100mg/L 酚溶液之吸附量

四、等溫液相吸附曲線

圖 4 為不同含浸劑濃度下製成之活性碳在 35 °C 下對不同濃度酚溶液之平衡

等溫吸附曲線，從文獻中得之⁽¹⁶⁾ 活性碳的 BET 表面積在液相中之吸附作用是決定吸附量的重要因素。由圖 4 可看出各活性碳之飽和吸附容量之大小與活性碳之 BET 值有一致的關係，其大小順序為：0.1M Fe-AC > 0.2M Fe-AC > 0.3M Fe-AC > 0.4M Fe-AC > 0.5M Fe-AC。本研究的活性碳表面積約在 350-530 cm²/g，然由圖 4 可看出，不同的活性碳間吸附能力有極大的差距，例如：0.1M Fe-AC 的吸附能力是 0.5M Fe-AC 的 2-3 倍，所以表面積值與吸附容量的倍率不相同，因此可推測除表面積外，另有其他因素會影響活性碳之吸附特性。

通常利用活性碳吸附液相有機物時，微孔是最終吸附的位置。而在活性碳的吸附過程中，被吸附之有機分子是經過許多過程的擴散，方能被活性碳吸附住，這些吸附的擴散過程是先經過中孔，再被吸附於微孔^(13,14)。一般的活性碳中孔比例約在 10-20%，本研究中所製備之活性碳的中孔比例較高，在吸附反應時有助於小分子酚(0.62nm)更容易進入微孔，而達到吸附效果，顯示中孔的吸附能力雖弱，但適量的中孔比例是有助於液相吸附作用⁽¹⁴⁾。本研究所製備的活性碳，隨著中孔的增加，吸附能力下降，這是由於本研究製備的活性碳中孔比例約在 35-55%，雖然中孔的存在可有利於液相的吸附，然當中孔比例太高時，易使活性碳的微孔比例減少，反而降低活性碳之吸附能力，由表 1 和圖 4 中可看出擁有較高比例微孔、低比例中孔的 0.1M Fe-AC 有著最佳的吸附能力，相反的，0.5M Fe-AC 因微孔比例低，中孔比例高，所以吸附效果最差，因此判斷酚溶液的最終吸附發生於微孔而非中孔。

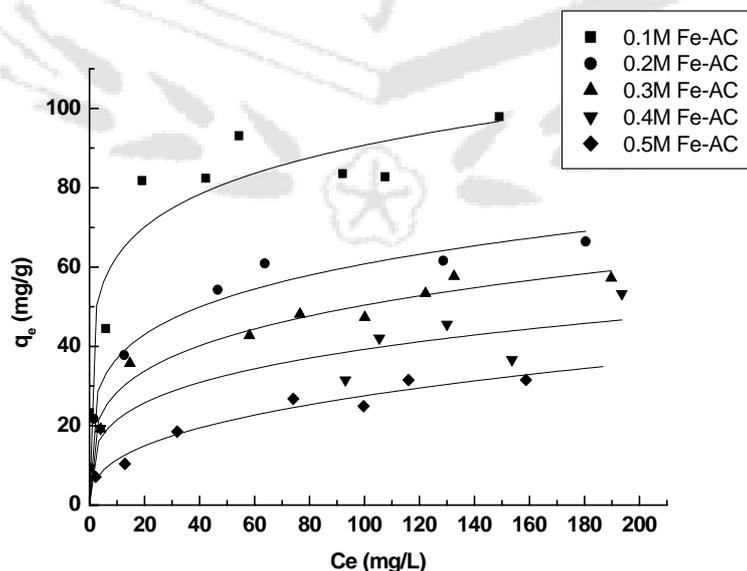


圖 4 活性碳在 35 下對酚的平衡等溫吸附曲線

結 論

經由本研究大致可獲得以下幾個結論：

- 一、椰殼在熱裂解前，控制含浸劑濃度是相當重要之因素，因為含浸劑濃度太高或太低都會影響活性碳的產率。

- 二、研究中可得知，以硫酸亞鐵當活化劑來含浸活性碳原料時，隨著活化劑的濃度的升高，會製造出有較高中孔比例的活性碳，也因此活性碳的平均孔徑也隨之上升。
- 三、中孔的存在，可幫助最終微孔的吸附，但由本研究得知，當中孔比例過高時，其微孔比例將減少，且表面積亦隨之減少，進而影響到最終的吸附容積。
- 四、含中孔比例較高的活性碳，雖然其吸附能力會較差，但也因為有機污染物可從較大的孔徑開始擴散，所以能在短時間內達到吸附平衡。

參考文獻

1. 劉瑞美、陳世雄、許菁珊、洪睦雅、黃傳安、程士豪、李砥中，“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，27:78-88，2001。
2. M. Suzuki, "Adsorption Engineering" Elsevier, New York, U.S.A., 1990.
3. R.C. Bansal, J.B. Donnet, and F. Stoeckli, "Activated Carbon", Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1988.
4. S. J. T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, and R. Perry, "Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review", *Sci. Total Environ.* 16:31-52, 1992.
5. 張珣杰，“活性碳吸附法”，*化工技術*，第五卷，第八期，pp.169—180，1997
6. C. S. Parmell, W. L. Oconnell and H. S. Basdekic, "Vapor-phase adsorption cuts pollution recovers solvents", *Chem. Eng. Doc*, 58, 1979.
7. J. J. Spivey, "Recovery of volatile organics form small industrial sources" *Environ. Pro.*, 7:31. 1988.
8. J. R. Graham and M. Ramartnam, "Recovery VOCs using activated carbon" *Chem. Eng. Fed*, 6:12, 1993.
9. M. J. Ruhl, "Recover VOCs via adsorption on activated carbon" *Chem. Eng. Pro.* 37-41, 1993.
10. D.M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption processes" Wiley, New York, pp.55-58, 1984
11. S. Lowell, Shields, J.E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, New York.
12. Z. Liu, L. Ling, W. Qiao, L. Liu, Preparation of pitch-based spherical activated carbon with developed mesopore by the aid of ferrocene, *Carbon*, 37:663-667, 1999.
13. K. Noll, E. Gournaric, V. and W. S. Hou, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1992.
14. H. Teng, and C.T. Hsieh, "Influence of surface characteristics on liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coal" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:3618- 3624. 1998.