

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

活性碳製備條件對於孔隙與表面化學特性影響之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV92-14

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，利用含碳質材浸於化學活化劑中，進行化學性活化，藉以促進顆粒孔隙開啟並使熱裂解反應完全，利用不同的化學活化條件，如：活化劑之濃度與含浸時間等，以尋求評估不同含浸條件對活性碳之物化性質之影響，在缺氧及高溫(170~600°C)的條件下，將原料熱裂解成多裂孔性的炭結構體，炭化期間，大部份的非炭元素可藉由裂解程序而以揮發性氣體產物被去除，利用不同的炭化條件，可尋求製造活性碳之最佳炭化條件，而製出發達微孔結構的活性碳，並進行活性碳之物理性質分析，活性碳之物理性質分析項目，包括：以掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察活性碳之表面形態、以微孔隙分析儀測定 BET 比表面積、以 Pycnometer 與 Porosimeter 測定活性碳之粒徑大小與密度。前言

文獻回顧

由於人們對於資源的浪費及不重視環境保護之觀念，近年來，不論是政府或學者開始重視這問題的急迫性，因此開始教育人們環境保護之重要性，而本研究則是以此觀念作為出發點，採用農業廢棄物中的椰殼為原料製備成活性碳。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、微孔構造及高比表面積，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。現今的活性碳廣為使用於工業產品的分離技術、純化程序、觸媒擔體及溶劑回收。活性碳製備程序

活性碳的製備程序主要是由碳化程序及活性程序兩步驟組成，一般活化程序又可分為物理性活化及化學性活化兩大類。

活性碳之結構



圖.1、活性碳之孔隙構造模型⁽¹⁾

a、微大型孔(Macropore)：孔隙直徑大於 500Å (1Å=0.1nm)，此孔洞之功能為將被吸附物質由溶液與活性碳表面經輸送擴散至活性碳孔洞內。

b、中間孔(Mesopore)：孔隙直徑介於 500-20Å 之間，因係吸附於相關孔隙之中間謂之中間孔。

c、微細孔(Micropore)：孔隙直徑介 20-8Å 之間，稱為微細孔。

d、次微細孔(Submicropore)：孔隙直徑小於 8Å，幾乎與分子直徑相當。

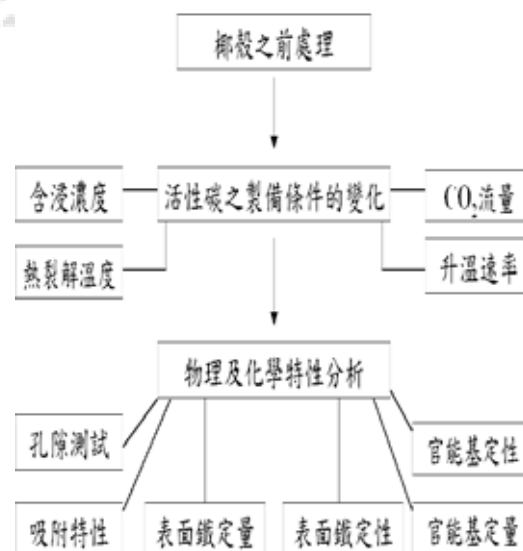
活性碳表面官能基

在過去研究中以表面含氧官能基最為多人研究也較受重視，而表面含氧官能基的生成與來源，受活性碳原料及製備程序的影響最大，一般的形成方式是由於熱裂解程序中處於缺氧狀態的碳材表面，在活化程序中與氧作用而發生可逆性物理吸附或化學吸附，其吸附行為受到溫度的影響。一般而言，表面含氧官能基含量越多可增加其表面極性⁽²⁾，且表面含氧官能基的多寡可影響水溶液之酸鹼值高低⁽³⁾，進一步影響吸附效果。本研究主要目的為：

- (1).建立利用硫酸亞鐵來製備活性碳之最佳條件。
- (2).瞭解製備出活性碳表面孔洞結構特性。
- (3).瞭解製備出活性碳表面化學特性。
- (4).應用製備出活性碳於酚類污染物之吸附特性研究

材料與方法

活性碳製備程序



活性碳製備程序圖

結果與討論

含浸濃度對孔隙分布特性之影響

活性炭化學活化程序中，含浸比例濃度的多寡，對於所製備出之活性炭結構有顯著影響。圖1為含浸劑硫酸亞鐵濃度為0.1~0.5M活性炭（圖1a-e，M1-AC~M5-AC）與未含浸活性炭（圖1-f，M0-AC）在不同相對壓力下對氮氣的等溫吸脫附曲線圖，由圖中吸附與脫附之曲線可知，經過硫酸亞鐵含浸及未經含浸的活性炭單獨對於氮氣吸附曲線有明顯差異。

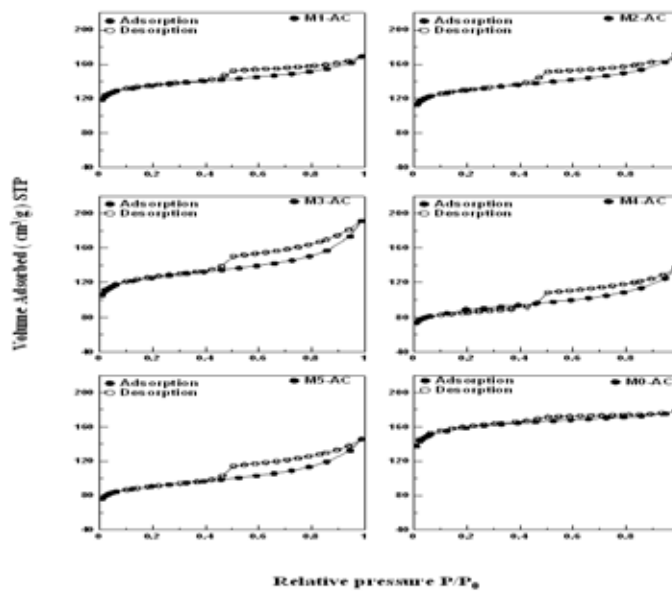


圖1、不同硫酸亞鐵含浸濃度製造之活性炭（a-e）及未含浸活性炭（f）於不同相對壓力下對氮氣之等溫吸脫附曲線圖

圖2為0.1~0.5M不同硫酸亞鐵含浸濃度所製備出活性炭的孔洞大小分佈圖(BJH method, Barrett Joiner and Halenda method)⁽⁴⁾，圖中發現未含浸所製備出活性炭在孔洞直徑分佈最大部份分佈於11.5 Å，且佔有0.01 cm³/g的孔洞體積，另一部分孔洞直徑分佈則是在約32.4 Å有一波峰所佔體積有0.0007cm³/g，根據IUPAC對於孔洞大小的分佈，小於20 Å為微孔隙的範圍，介於20 Å和500 Å大小的代表為中孔範圍而大於500 Å的孔洞直徑屬巨孔範圍，很明顯的未經過含浸所製備出的活性炭其孔洞特性為具備大量的微孔以及少量的中孔；而經過含浸硫酸亞鐵含浸濃度

所製備出活性碳（圖2-a~e），其孔洞直徑的分佈狀態與未含浸所製備出活性碳相似，其範圍介於 $10\sim 12\text{ \AA}$ 及 $30\sim 40\text{ \AA}$ 之間，由圖可知活性碳中孔結構會隨含浸硫酸亞鐵濃度的增加而增加，而分佈於微孔隙範圍的波峰會有輕微下降的趨勢，此一現象可推斷當含浸硫酸亞鐵時活性碳於成形過程中有助於中孔隙的形成，Liu等⁽⁵⁾曾提及此有助於中孔隙的形成作用機制是由於經由含浸過後的鐵顆粒除了附著原料表面也會進入碳材內部，於製備過程中原料因熱裂解反應時會形成微孔隙，此時附著於表面及內部的鐵顆粒會於微孔隙進行催化反應，微孔隙會因催化反應將微孔隙擴大成中孔或巨孔隙。

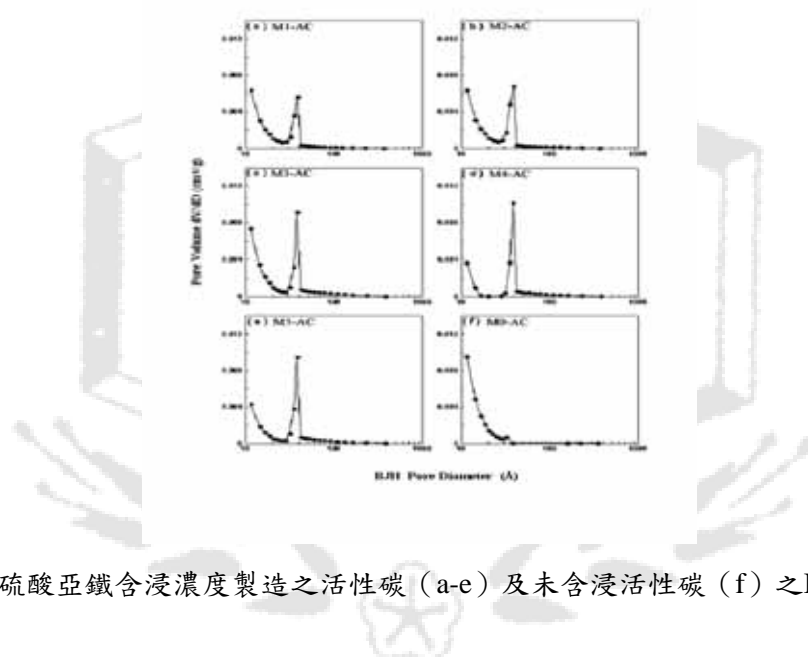


圖2、不同硫酸亞鐵含浸濃度製造之活性碳（a-e）及未含浸活性碳（f）之BJH孔洞大小分佈圖

X射線繞射儀-活性碳表面鐵元素鑑定

本研究以 X 射線繞射儀（X-ray diffraction、XRD）來判定經過熱裂解程序後活性碳表面所改變主要金屬鐵之結晶型態，以助於瞭解含浸硫酸亞鐵之椰殼在經熱裂解程序生成活性碳之無機金屬轉化機制，期能有效釐清含鐵活性碳熱裂解反應機制。

圖 3 為不同硫酸亞鐵含浸濃度所製備活性碳（M1-AC~M5-AC）（a~e）及三氧化二鐵（iron oxide、 Fe_2O_3 ）（f）、硫酸亞鐵（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）（g）之 X 射線繞射圖，由圖 a~e 的五種不同含浸濃度之活性碳其結晶型態之特徵波峰與原本含浸所硫酸亞鐵所表現出結晶型態不相符合，在圖中之三氧化二鐵（ Fe_2O_3 ）所表現出之

特徵波峰，由圖 3 中可看出在五種不同含浸濃度活性碳皆具備該入射掃瞄角度之特徵波峰由圖可知含鐵活性碳於 35.6° 之特徵波峰不明顯，而 57° 及 64° 吸收非常顯著，因此經由上述之入射掃瞄角度可判定在活性碳表面之鐵型態為三氧化二鐵 (Fe_2O_3)，由此可初步之證據顯示，由於製備過程中含浸劑之濃度由 0.1 至 0.5M 硫酸亞鐵，因此為有效的定量活性碳含鐵之比例，本研究以活性碳溶出實驗法，將已成形之活性碳於濃硝酸中溶出，表 1 為不同含浸硫酸亞鐵濃度活性碳之鐵溶出關係圖，由表可之，當含浸金屬鹽濃度高時，活化後碳結構中之鐵金屬含量亦隨之增加，由此關係可以得知含浸活化劑濃度增加可以有效增加活性碳含鐵量，雖活性碳已經水洗步驟處理，但於酸溶出仍得上述之結果，由此可知三氧化二鐵 (Fe_2O_3) 會隨含浸濃度之增加而增加，且在經由高溫及通入二氧化碳之製備程序，可將活性碳表面二價鐵之硫酸亞鐵氧化成具三價鐵之三氧化二鐵活性碳。

表 1、不同硫酸亞鐵含浸濃度製備活性碳之鐵含量表

Sample	Initial iron content (mg/g)	Activated carbon iron content
		(mg/g)
M1-AC	62	48.41
M2-AC	124	101
M3-AC	185	114.38
M4-AC	247	131.75
M5-AC	309	137.34

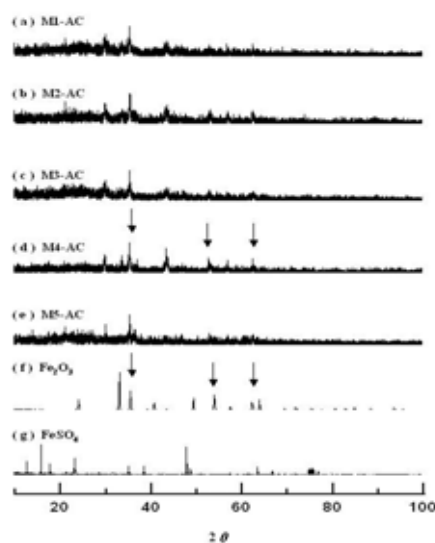


圖 3、不同硫酸亞鐵含浸濃度活性碳 XRD 圖

結論

經研究以不同硫酸亞鐵濃度實驗結果，證明硫酸亞鐵含浸活化過程中具備活化效應，在高硫酸亞鐵濃度狀態下對於中孔隙孔洞的形成有利，反之在低濃度狀態下則有利於微孔隙的形成。由 XRD 分析可知，在經由高溫及通入二氧化碳之製備程序，可證實活性碳表面之硫酸亞鐵氧化成具三價鐵形式之三氧化二鐵。

六、參考文獻

1. 劉曾旭，”活性碳製造技術及應用”，產業調查與技術，127: 84-97，1998。
2. Roop, C. B., Donnet, J. B., Stoeckli F., Active Carbon, Marcel Dekker : New York, 1988.
3. McGuire, M. J. and Suffet, I. H., “Adsorption of organics from domestic water supplies,” Journal AWWA, Water Technology/Quality, November, 1978.
4. Barrett, E. P., Joyner, L. S., Halenda, P. P., “The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms”, J. Am. Chem. Soc., 73: 373-380, 1951.
5. Liu, Z., Ling, L., Qiao, W., Liu, L., “Preparation of pitch-based spherical activated carbon with developed mesopore by the aid of ferrocene”, Carbon, 37: 663-667, 1999.