探討農業廢棄物以物理活化法製備活性碳之物性分析

黃富昌[1] 邱英嘉[1] 林平和[2] 顏冠忠[3] 林嘉鴻[3] 湯志豪[3] 林樹宏[3] 詹晏權[3]

1南亞技術學院 土木與環境工程系 副教授
2南亞技術學院 化學工程與材料工程系 副教授
3南亞技術學院 土木與環境工程系 學生

摘要

本研究以農業廢棄物榴槤殼製備之活性碳為吸附劑，透過 BET 比表面積、孔洞體積、孔洞大小之量測進一步瞭解活性碳吸附特性與物化特性的關係。同時屏除水分的干擾，使用 Cahn D-200 微量天平系統，並佐以恆溫槽設備控制溫度恆定，直接測量與記錄氣態有機物在活性碳之吸/脫附曲線及吸/脫附速率曲線，探討活性之吸/脫附行為。初步發現活性碳之比表面積隨活化溫度之增加而增加，但在較低的活化溫度時無明顯的遲滯現象，且在氣態系統對水之吸附量偏低，均值得再進一步探討，以期更能掌握其傳輸機制。

關鍵詞：吸附、活性碳

Abstract

With the fast development of the modern technology, new research areas are pinning down to the material with nano-structured properties. Only with foregoing thinking, develop the adsorbent materials to strengthen the application of environmental technology. This research will get rid of the interference of the moisture, with the agricultural wastes - the activated carbon prepared of the pomegranate shell as the adsorbent, organic/inorganic pollution as the adsorbant to go on the adsorption/desorption experiment. The effect of desorption was explored by quantifying the BET surface area, pore size distribution and pore connection of adsorbent materials. Then, the degree desorption rate and adsorption/desorption energy will obtain from the isotherms. Find activating the increase of temperature to increase at the same more time than the surface area of activated carbon tentatively, but there is no obvious hysteresis phenomenon in lower activation temperature, and the low adsorbed amount of water for the gaseous state system, worth probing into further, expect to grasp it and transmit the mechanism even more.

Keyword：adsorption、activated carbon

一、前言

活性碳吸附為處理揮發性有機物污染之有效且具經濟效益的工程技術，本研究之主要目的即欲瞭解活性碳的物理特性，評估其對揮發性有機物平衡吸附量的影響，進一步建議活性碳及揮發性有機物之吸附特性指標。本研究除著重榴槤殼活性碳結構與物理特性對吸/脫附行為的影響，以瞭解榴槤殼活性碳吸/脫附特性與結構及物理特性的關係外，更希望明確描述榴槤殼活性碳吸/脫附有機污染物的動力過程與機制。

二、文獻回顧

國內對於活性碳的研製或是改良方面之研究算是相當少的，大多數的研究學者都會選擇直接使用商業化的活性碳作為吸附劑。然而最近幾年來，因為環保意識抬頭，法規的要求也日趨嚴格，導致活性碳之使用量節節上升，對於特性的要求也越來越高。台灣每年產生的農業廢棄物總量約為 2,300 萬公噸(林晉卿等人，2003)，包含：(1)穀類廢棄物；(2)特用作物廢棄物；(3)蔬果廢棄物；(4)食品工廠廢棄物；(5)禽畜及養殖廢棄物；以及(6)樹皮、庭院及行道樹修剪廢棄物等。這些農業廢棄物大多均可回收再利用，製成堆肥或是再生物質，回歸到環境中，但若是隨意傾倒、丟棄或是燃燒等不當的處理方法，則對環境會造成二次負擔。通常針對天然型廢棄物研製成活性碳所要考慮的條件大致上可分為：(1)產量的多寡：天然型廢棄物可說是時時刻刻都在使用，其產量更是多到驚人，如何將已經大量廢棄的產物進行有效的再利用，將是日後研究的一項重點項目；(2)處置之難易度：在天然型廢棄物的處理方法上，目前都是偏向於焚化或是掩埋，然而焚化會造成能源浪費，掩埋更是會減低土地進行其他使用的機會；若能將其附加價值提高，即可減低不必要的浪費；(3)資源化之可行性：通常天然型之廢棄物所含之灰份都相當少，大約都在 2%以下，所能產生之熱值也相當高，故此種廢棄物都具有資源化/再利用的價值。

1.活性碳基本特性

活性碳是一種具高表面積、高度多孔性的黑色粉狀、顆粒狀或纖維狀之固體碳質。活性碳為使用最廣泛的一種吸附劑，主要由碳之能提供相當大的吸附

能力。

(1)比表面積(specific surface area)

一般而言，比表面積越大者，其吸附能力越大，商業活性碳最重要的特性是具有高孔隙體積、高表面積(500-1500m^2/g)。

(2)孔隙結構

孔隙結構通常以孔體積與孔徑大小分布來表示。根據 IUPAC(國際理論與應用化學聯合會)定義，孔隙結構依其孔徑的大小可分為下列三個等級，依序是：(a)小孔(micropore)：孔洞直徑< 20nm；(b)中孔(mesopore)：20 nm <孔洞直徑< 500 nm；以及(c)大孔(macropore)：500 nm <孔洞直徑 nm。

通常高表面積和寬孔徑是製造者想要的活性碳，因為高表面積具有較大的吸附量；寬孔徑能降低質傳阻力。Dubinin(1968)認為孔洞的形成是先由原料邊緣的燃燒造成大孔，再由大孔內發展出中孔，微孔則是自中孔內形成，所以中孔及大孔是進入微孔通道，故在吸附過程中扮演重要的角色。

活性碳是一種多孔性的含碳物質，具有高度發展的孔隙構造，是一種極優良的吸附劑，每克活性碳的吸附面積更相當於八個網球場 (如圖 1 所示)，而其吸附作用是藉由物理性吸附力與化學性吸附力達成。其組成物質除了碳元素外，尚含有少量的氫、氮、氧及灰份，其結構則為碳形成的六環物堆積而成。由於六環碳的不規則排列，造成了活性碳多微孔體積及高表面積的特性。活性碳(Activated carbon)乃含碳物質熱分解及高溫活化後的產物。許多研究已發現，活性碳表面微結構組織乃導致其具極佳物理吸附能力的主要因素(如圖 2 所示)。微觀上活性碳微小層狀組織不規則地堆疊而成，有明顯交叉結合的情形，且部分呈現彎曲的形狀。活性碳對吸附質之吸附容量取決於活性碳表面的物理及化學性質，其中又以活性碳之比表面積、孔隙分佈及表面官能基等之影響較為重要。

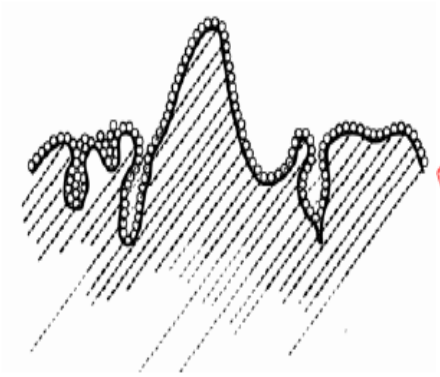

圖1 活性碳表面吸附污染物示意圖

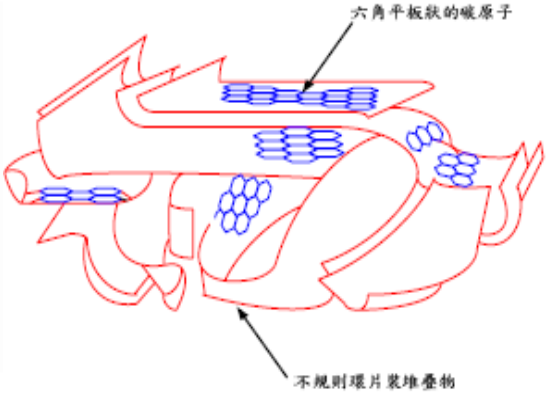

圖2 活性碳徵結構示意圖

2.物理活化法

通常在缺氧狀態、通入氮氣或氦氣狀態，直接利用高溫，將碳氫化合物熱裂解，增加孔隙生成。這種方法通常無法獲得高表面積活性碳，因此較少使用於商用活性碳製備。

(1)氣體活化法

目前常用的是以水蒸氣或二氧化碳為活化氣體，在高溫下與碳質起選擇性的氧化。氣體活化法製備程序通常分為碳化(carbonization)和活化(activation)兩過程，碳化過程通常在較低溫(約 300 至 600℃)中進行，在此過程中材質經熱裂解為碳氫化合物含孔性的碳質，通常需在缺氧狀態或通入 N_2、CO_2 和 Steam 等不易燃氣體，防止氧化燃燒。此階段稱為碳化過程，取出之固體產物稱為焦炭(char)，約為原料重之 30 至 40%。

活化過程是將碳化之焦炭再進一步升溫至活化溫度(約 700 至 950℃)去除堵塞孔隙之碳氫化合物，並藉由活化劑的氧化作用來增加孔隙的生成，提高吸附能力，此階段之產物稱為活性碳，其產率在 10%至 25%之間，依產出之 BET 比表面積和活化方式而不同。

其主要反應如下：

$H_2O+Cx \text{-->} H_2+CO+Cx\text{-}l$ (800-900℃) (1)

$CO_2+Cx \text{-->} 2CO+CX\text{-}1$ (800-900℃) (2)

這種方法產出之活性碳 BET 比表面積最高值通常在 1100-1200m2/g 之間，CO_2 法製得活性碳中孔容積比值較高(約 0.5-0.6；Zhang et al.,2005)，而 Steam 法活性碳中孔容積比值在 0.1-0.3 之間，且常有墨瓶狀孔洞出現。

(2)水蒸氣活化法

水蒸氣活化法為氣體活化法之一，能有效的產出 BET 比表面積 700 至 1100 m^2/g 之活性碳，其產率隨原料材質而異，以硬質材料而言，產率在 10%~22%之間。活化溫度控制在 800 至 900℃，活化時間以 3 至 7 小時為宜(Wu et a1.,2004)。

(3)CO_2活化法

此方法與水蒸氣法相同為商用活性碳常用製備方法。其優點是反應溫度較低，約 700 至 800℃；反應時間也可減少一至二小時，氣體流量控制容易，可由多道氣體入口均勻分佈，適用於較大規模量產。

三、研究方法與步驟

本研究使用榴槤殼製備活性碳，探討榴槤殼活性碳對氣態有機污染物吸/脫附行為之影響。透過 BET 比表面積、孔洞體積、孔洞大小、晶格間距之量測，配合 Cahn D-200 微量天平系統(實驗配置如圖 3 所示)，並佐以恆溫槽設備控制溫度恆定，直接測量與記錄氣態有機物在活性碳上之吸/脫附曲線及吸附速率曲線，以探討榴槤殼活性碳吸附特性。

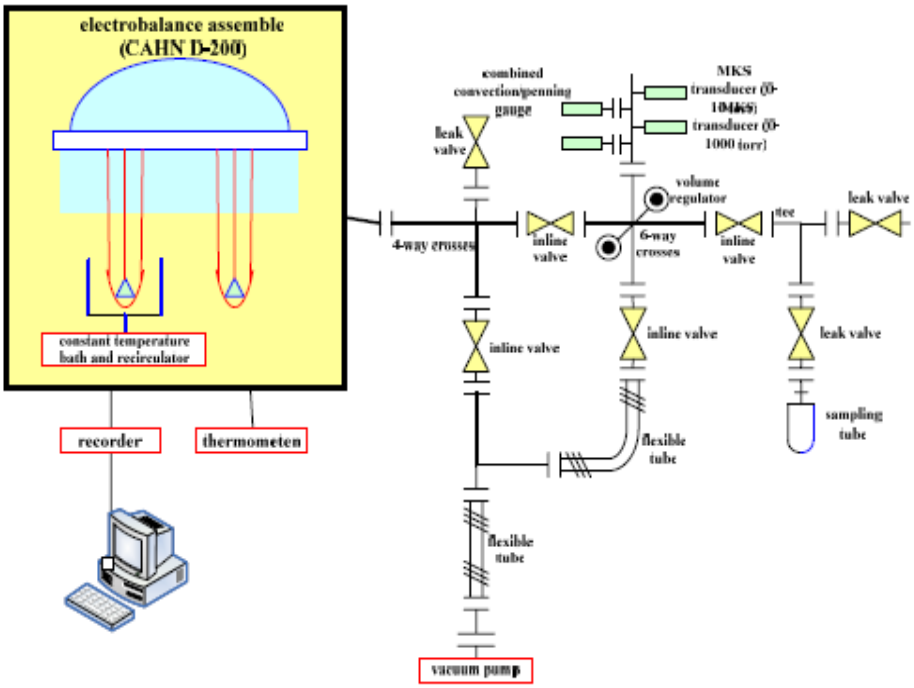

圖3 實驗配置示意圖

四、結果與討論

1.活性碳基本性質

由標準氮氣吸/脫附等溫曲線，可獲得活性碳基本結構資訊，如比表面積、平均孔隙大小和分佈，以及總孔隙體積等(如表 1 所示)。

表 1 不同樣品之比表面積及孔隙性質分析表

	Y13130	Y13140	Y13150	Y13160
BET Surface Area,S_{BET} (m^2/g)	1.3276	2.4050	7.5071	22.5240
Single Point Surface Area .(m^2/g)	1.2796	2.4228	7.5654	23.0700
Micropore Area,S_{micro} (m^2/g)	0.0456	2.3985	4.7440	22.0102
External Surface Area,S_{ext} (m^2/g)	1.2820	0.0065	2.7631	0.5138
S_{micro}/S_{BET} (%)	0.03433	1.0074	1.0078	1.0243
Total Pore Volume, (cm^3/g)	0.04953	0.0036	0.0079	0.0141
Micropore Volume,$V_{micro.}$(cm^3/g)	0.0001	0.0014	0.0026	0.0116
V_{micro}/V_{pore} (%)	0.0011	0.3831	0.3283	0.8276
Average Pore Diameter,….(nm)	97.3470	426.9250	586.0880	604.5310

註：Y 是代號，前 2 碼是碳化時間與溫度，後 3 碼是活化時間與溫度。

圖 4~圖 7 顯示四種活性碳在溫度 77K 下氮氣的吸/脫附等溫曲線均呈現 S 形，屬於單層吸附飽和後會繼續穿透的多層吸附行為，此類型之等溫吸附曲線在低壓時之吸附量較低，越接近飽和蒸氣壓有越大的吸收量(P/Po→1)。依 Brunauer 等人(1940)的分類，此種等溫吸附曲線應屬 Type II 之型式。典型的 Type II 型吸附等溫線，意謂著吸附過程是先形成單層吸附，接著進行多層吸附，最後則是發生於大孔洞內的毛細冷凝現象。亦即此類型之等溫吸附曲線在低壓時之吸附量較低，一旦吸附質形成表面單層覆蓋後，吸附質與吸附質間之作用力將導致多層吸附；在高壓時由於毛細冷凝作用其吸附量將會急遽增加。

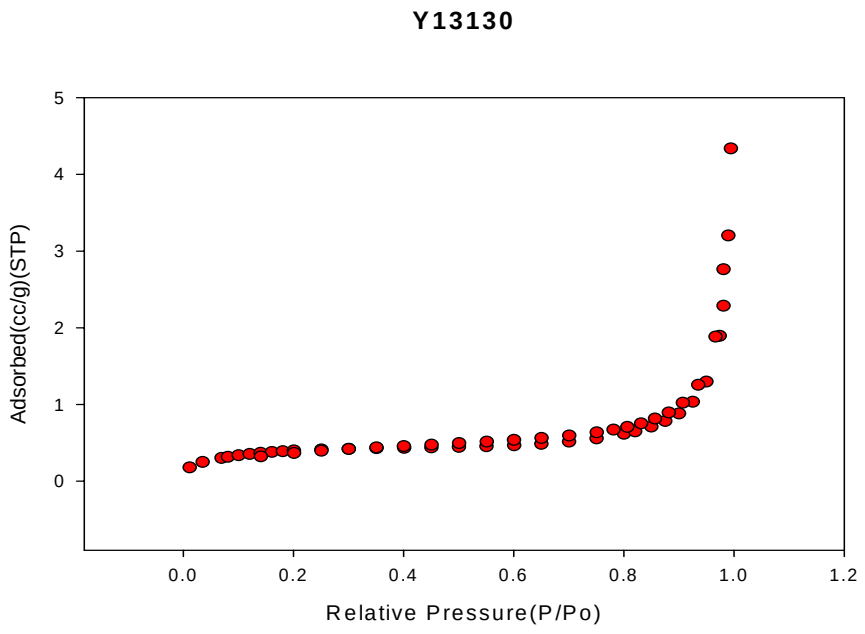

圖4　Y13130之氮氣吸/脫附等溫曲線

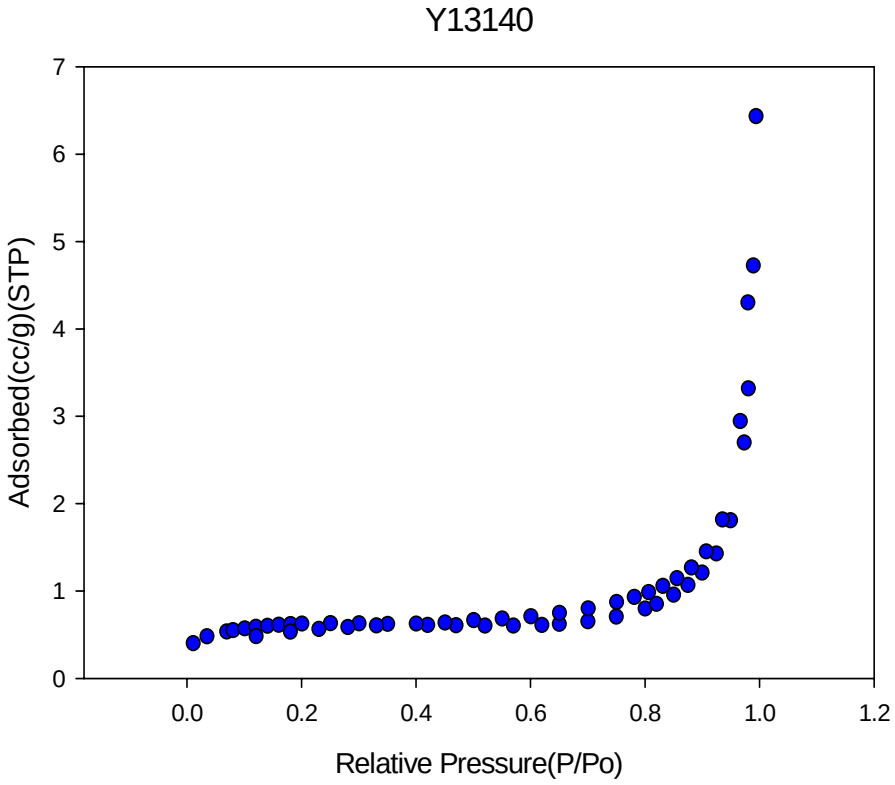

圖5　Y13140之氮氣吸/脫附等溫曲線

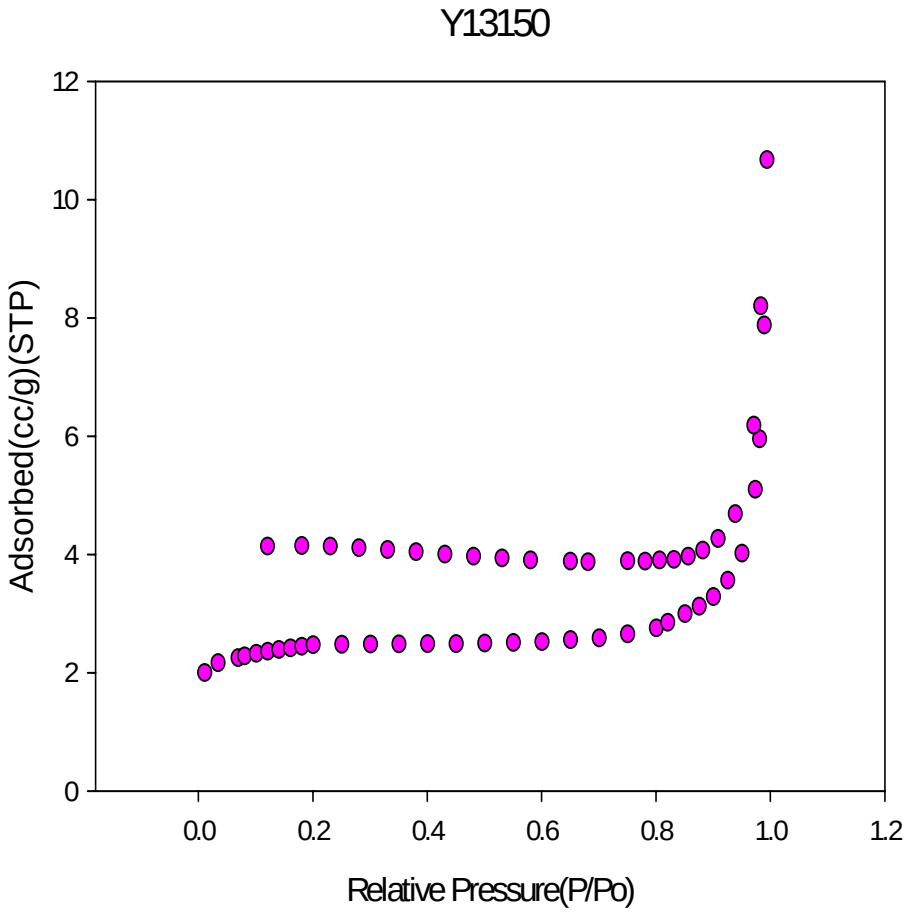

圖6　Y13150之氮氣吸/脫附等溫曲線

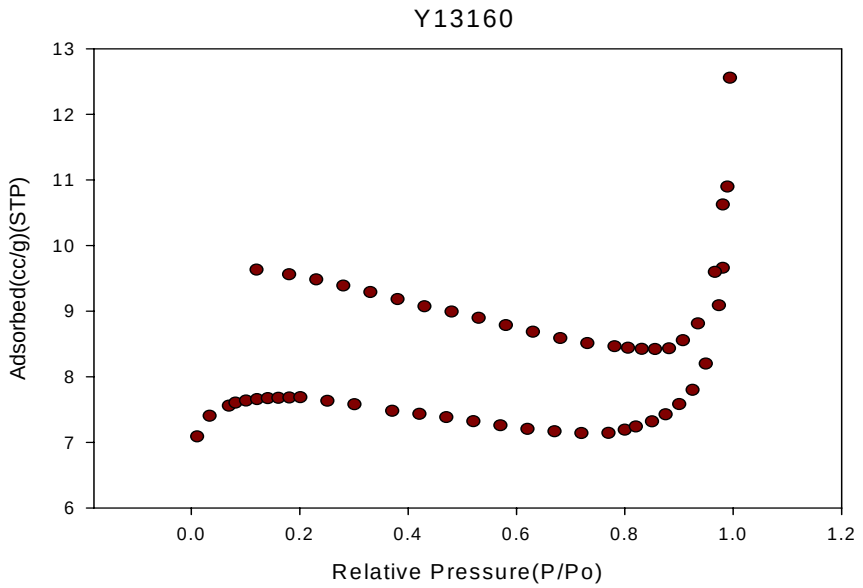

圖7　Y13160之氮氣吸/脫附等溫曲線

2. X-ray 繞射分析

為更進一步探討四種活性碳間結構之差異，進行 XRD 繞射測定，以獲得層狀結晶礦物的層間距。Y13130 與 Y13140 之 XRD 量測結果如圖 8 所示。由 X-ray 繞射圖譜中顯示，在 20 度的地方繞射峰有增加的趨勢，可明顯看見 Y13130 比 Y13140 的結晶峰強度變強。本部份尚須更多的實驗數據加以佐證始能更加詳盡說明。圖 9 為四種活性碳的 t-plot 吸附圖；圖 10 四種活性碳的 t-plot 脫附圖；圖 11 榴槤殼活性碳之 TEM 圖。

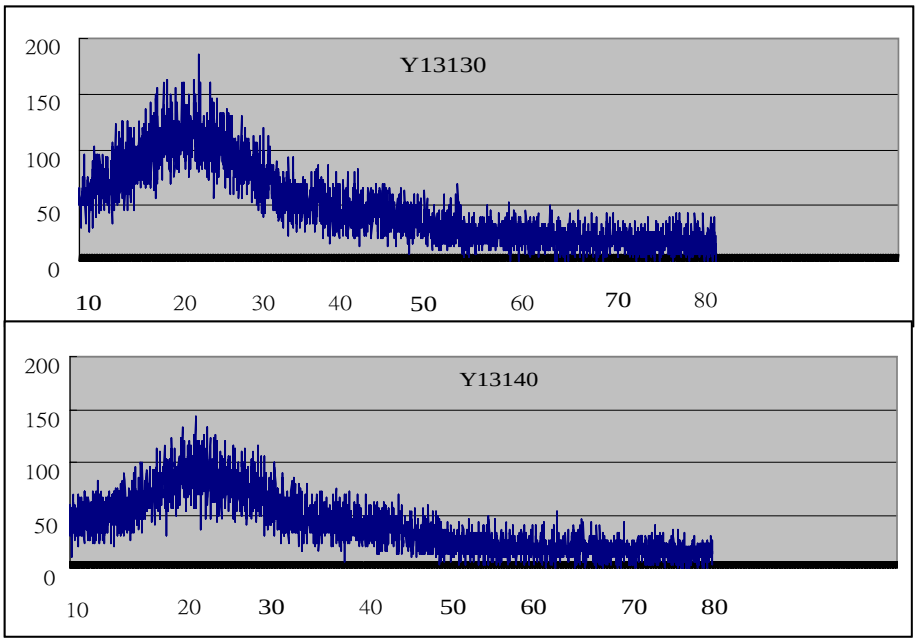

圖8　Y13130與Y13140之XRD繞射圖譜示意圖

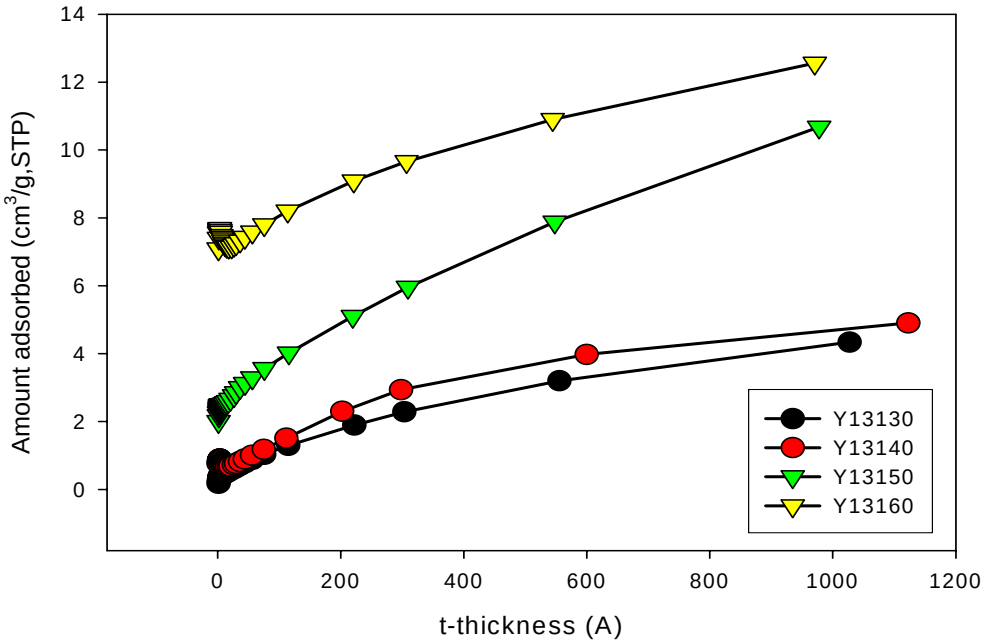

圖 9　四種活性碳的 t-plot 吸附圖

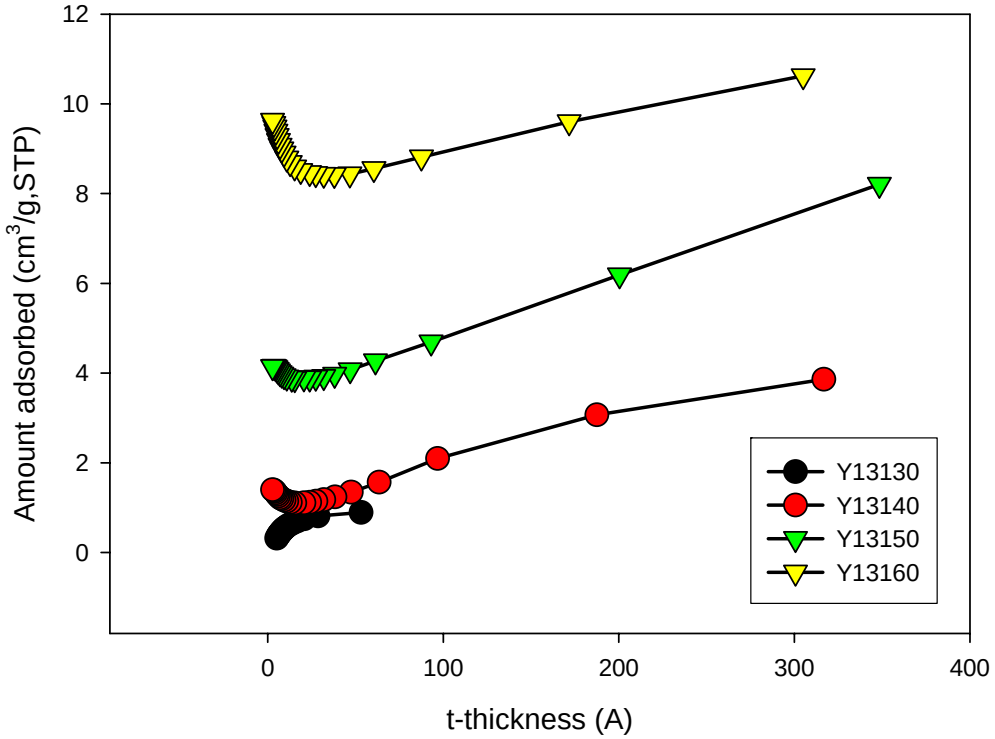

圖 10 四種活性碳的 t-plot 脫附圖

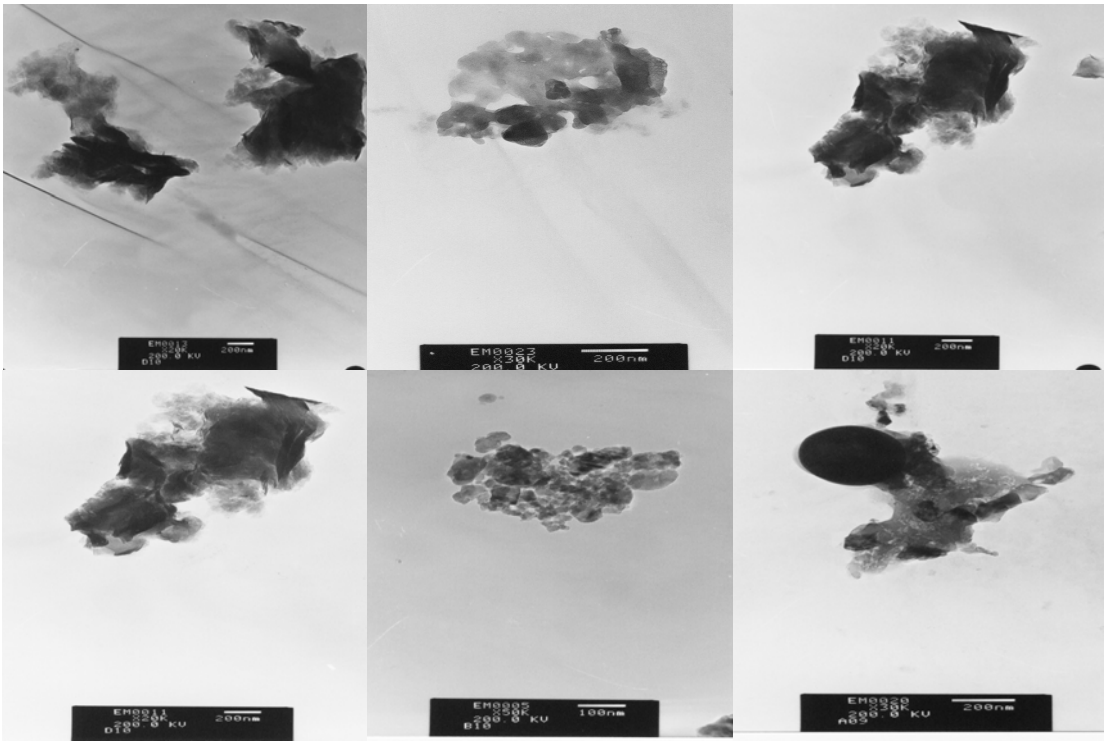

圖 11 榴槤殼活性碳之 TEM 圖

3.吸附行為

榴槤殼製備之活性碳，在氣態系統對水之吸附量不大(如圖 12 所示)，後續將在針對有機污染物(BEXT)進一步實驗以期更能掌握其傳輸機制。

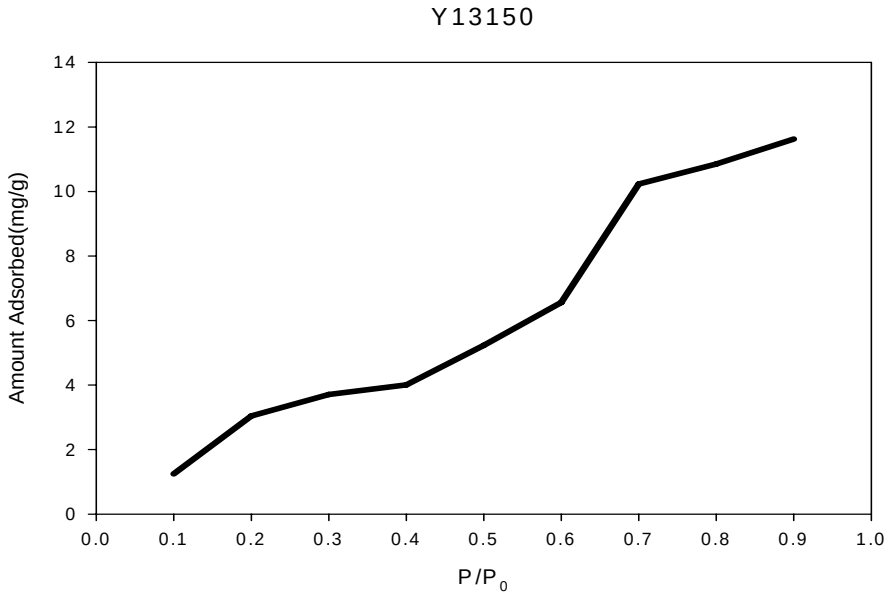

圖12　Y13150對水的氣態等溫吸附曲線圖

五、結論與建議

本研究以榴槤殼製備之活性碳，其比表面積隨活化溫度之升高進增；而活化溫度較低時無明顯遲滯現象。但在氣態系統對水進行吸附實驗時，發現其吸附量很低，值得進一步探討其影響因素。

參考文獻

1.鄭慶堂，“以椰子纖維製備活性碳之研究”，碩士論文，屏東科技大學環境工程與科學研究所，屏東(2004)。

2.曾如玲、吳豐智，“四種產業廢棄物備活性碳之孔隙結構與吸附行為”，聯合學報，22，pp.155-168(2003)。

3.潘泰安，“以農業廢棄物為原料合成微孔吸附劑之資源化研究”，碩士論文，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程所，高雄，(2003)。

4.黃龍泰，“以稻殼和花生殼製備高表面積之活性碳與其應用”，碩士論文，國立台灣科技大學化學工程系研究所，台北(2002)。

5.周佳慧，“活性碳孔洞結構對不同氣體有機物吸附之影響”，碩士論文，國立成功大學化學工程系研究所，台南(2001)。

6.吳豐智、曾如玲，“農業廢棄物製備活性碳之吸附特性及孔隙結構研究”，台灣農業化學與食品科學 38(3)，pp.205-213(2000)。

7.Alonso, M.J.G., Borrego, A.G., Alvarez, D., Kalkreuth, W., Menendez, R., “Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion”, Fuel, vol.80, pp.1857-1870(2001).

8.Heschel, W., Klose, E., “On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon”, Fuel,vol.74, pp.1786-1791(1995).

9.Minkova, V., Razvigorova, M., Bjornbom, E., Zanzi, R., Budinova, T.,Petrov, N., “Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of pyrolysis products from biomass” , Fuel Processing Technology, vol.70, pp.53-61(2001).

10.Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., “Increasing the microporosities of activated carbon”, Separation and Purification Technology, vol.442, pp.247-249(2005).