

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

題目：活性碳之物化特性對 HAPs 吸附/脫附之影響(3/3)

計畫編號：NSC 88-2211-E-002-003

執行期限：87 年 8 月至 88 年 7 月

計畫主持人：蔣本基 教授 國立台灣大學環境工程研究所

## 一、摘要

本研究主要探討不同材質活性碳 (Sorbonorit 3、Norit RB 3、Norit RX 3 extra、Norit RBAA 3、Darco Vapure、Filtrisorb 100、Filtrisorb 400、Unicarb)之物化特性對不同化學性質之毒性空氣污染物吸附作用之影響。研究選用不同材質的活性碳，同時以危害性空氣污染物(HAPs)為對象，期能藉由活性碳基礎物化特性和吸附質化學性質的瞭解、環境因子的控制、以及吸附現象的探討，獲得其建設性之成果。其研究目的即欲瞭解活性碳物化特性，評估其對揮發性有機平衡吸附量之影響，並提出吸附模式參數之特性方程式，以有效預估平衡吸附量。

關鍵詞:活性碳、危害性空氣污染物、物化特性、官能基、等溫吸附模式

The objectives of this research were focused on understanding the interactions between activated carbons (Sorbonorit 3、Norit RB 3、Norit RX 3 extra、Norit RBAA 3、Darco Vapure、Filtrisorb 100、Filtrisorb 400、Unicarb) and hazardous air pollutants (HAPs) with various functional groups. The relationship

between the physico-chemical characterizations of activated carbons and the adsorptive capacities for hazardous air pollutants are also investigated. Moreover, the introduced model would be validated through use of the column experiment. The results of this research were first to determine the principal physicochemical properties of activated carbon affected the adsorption capacity. Subsequently, a characteristic equation for calculating the equilibrium constant was developed to predict the VOC adsorption capacity on activated carbon. Finally, a kinetic model was introduced to determine the respective parameters associated with adsorption / desorption processes.

Keywords : Activated Carbon, Hazardous Air Pollutants, Physico-Chemical Characterization, Functional Groups, Adsorptive Mechanism

## 二、源起

1990 年美國清淨空氣法修正案 ( Clean Air Act Amendments , CAAA ) 之 Title 明

列必須減量之 189 種危害性空氣污染物 (Hazardous Air 所謂 HAPs 係指可能引起或促成死亡率增加，或導致功能無法回復之污染物，種類繁多，其中又以揮發性有機物(VOCs)居多。HAPs 的控制技術，常見的有熱氧化、觸媒焚化、吸附、吸收及凝結等，在適用於處理低濃度及考慮資源回收的前題下，以吸附的方式最廣為工業界採用，雖然在吸附理論、平衡及動力學方面的研究已累積大量的研究成果，但對於吸附質與吸附劑之間界面現象物化性質之探討，尚未有完整的結論出現，此部分為吸附程序設計之核心，故吸附現象物化性質關係之建立乃當務之急。而在自然資源有限且逐漸匱乏之時，資源的有效再循環利用亦為亟待開發的課題。活性碳的可再生性為其廣為應用的考慮因素之一，但欲使其設計最佳化，仍應先瞭解其脫附機制。唯有在活性碳之吸附與脫附機制完全瞭解的情況下，才能設計出最可行的控制程序，以達到污染預防與資源有效利用的目標。

### 三、結果與討論

#### 活性碳基礎物化特性分析

活性碳與其基礎物化特性間的關係可由相對應分析法繪出，由分析結果發現，橫軸可將活性碳區分出來；同時其分離的程度又與材質有關，由右至左依序為 peat、bituminous coal 和 coconut shell。Sorbonorit 3 和 Norit Rx 3 Extra 具較明顯的比表面積和孔

體積；Norit RBAA 3 則含有較多的灰份，而且當其與水結合時，亦會使水具鹼性；Norit RB 3 的特色為高 E 值和高 b 值且其與 Darco vapure 特性相近；bituminous carbons (Darco vapure, Filtrasorb 100 和 Filtrasorb 400) 均含有較多量的 Carbonyl groups、Al 和 Si，而且其外視密度均較大；而 Unicarb 則有較大的 c 值和明顯的元素 K 含量。

實驗結果發現活性碳表面 pH 值可表示為鹼性官能基與含氧量差的函數；同時此差值的平方根與氫離子濃度的乘積極接近  $K_w$  Carbonyl 和 Carboxyl groups 以及 Si、Al、S、Cl 元素等可能主要存在大孔部份，此亦為影響 pH 值的主要參數；Lactone 和 phenolic groups 則可能分佈在微孔周圍或與碳本體結合，其含量受比表面積和微孔體積影響；元素 Ca、Mg、P 和 Lactone groups 則可能為均勻分散在碳母體中。

#### VOC 吸附特性分析

此部份的實驗將 VOC 濃度固定在約 650ppmv 且吸附溫度設定在 298K 環境下，量測各種活性碳對 VOCs 的平衡吸附量。實驗結果可知活性碳對  $C_2Cl_4$  具有最大的吸附量，其次為  $CCl_4$ ，顯示活性碳對非極性的直鏈狀化合物具較高的吸附力。而活性碳對  $CH_2Cl_2$  之吸附量均最小，可能因其沸點最低 (約 40 °C) 而溶解度又極大之故。活性碳與 VOC 物種間之作用關係則利用相對應分析法分析，結果示於圖 1。本研究結果顯示，活性碳 Sorbonorit 3 為處理  $C_2HCl_3$  的最佳選擇，

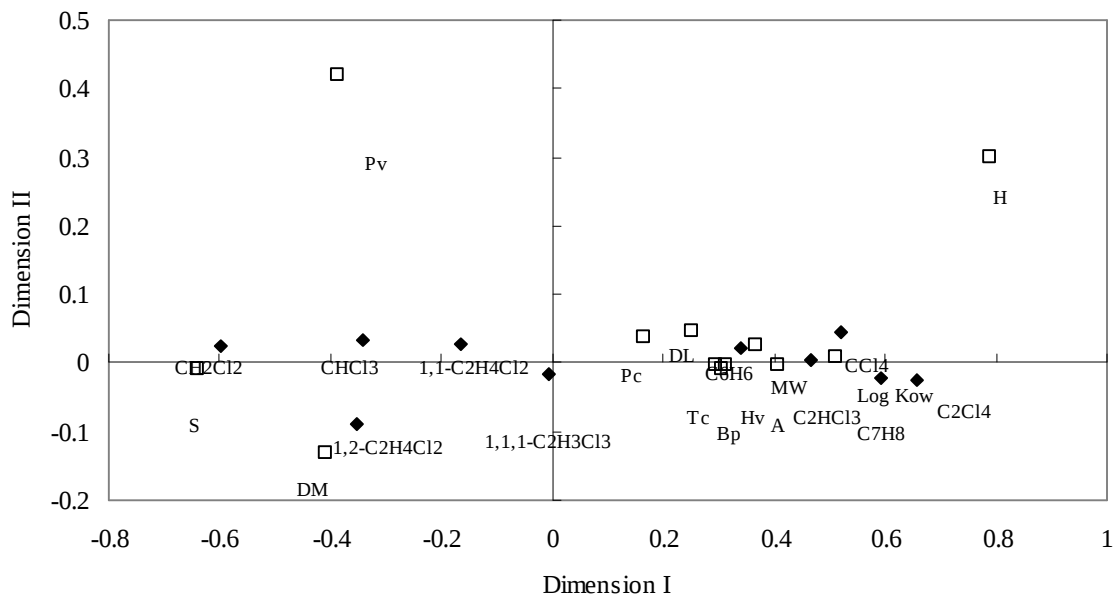


圖1 VOC物化特性相對應分析結果

而  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  則以 Norit RBAA 3 較通合。

由分析結果可知， $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  的吸附受比表面積、微孔體積影響較大；灰份和碳母體結構則與  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、 $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4$  的吸附有關；此外， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的吸附特徵參數可能主要為大孔體積和-O-。

### 環境因子之影響

吸附劑表面物化特性和吸附質的性質為影響吸附作用的主要因素，但反應發生之環境條件(如進流濃度，溫度等)對其效能的影響亦不容忽視。若將溫度和吸附量予以無因次化，可發現 Sorbonorit 3 之實驗結果在不同 VOCs 的吸附數據出現一特定趨勢，表示存在特徵曲線。由平衡常數與溫度之關係可發現，本研究之吸附反應均位於物理吸附範圍。但 Benzene 的吸附隨溫度不同，出現兩階段熱力學狀態。其中，Filtrisorb 400 和

Unicarb 在高溫段 entropy 降低，顯示吸附鍵能增強；但 Sorbonorit 3 在高溫時吸附熱反而稍減，可能僅因高溫而處於較不穩定狀態。

各吸附方程式之參數如表 1 所示。由常數 K 可看出：對某一特定吸附劑，K 值愈大則 VOC 可吸附性愈大。

表 1. 活性碳 Sorbonorit 3 吸附 VOCs 之等溫吸附方程式的參數(298K)

| 模式            | 參數 | VOCs                   |                      |                      |                          |
|---------------|----|------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
|               |    | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{CCl}_4$       | $\text{CHCl}_3$      | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| Langmuir      | K  | $2.9 \times 10^4$      | $9.0 \times 10^4$    | $6.3 \times 10^4$    | $7.7 \times 10^3$        |
|               | Wo | $5.5 \times 10^{-3}$   | $4.0 \times 10^{-3}$ | $3.7 \times 10^{-3}$ | $3.5 \times 10^{-3}$     |
| Volmer        | K  | $8.5 \times 10^3$      | $4.8 \times 10^4$    | $2.1 \times 10^4$    | $3.8 \times 10^3$        |
|               | Wo | $1.0 \times 10^{-2}$   | $6.1 \times 10^{-3}$ | $6.4 \times 10^{-3}$ | $6.7 \times 10^{-3}$     |
| Van der Waals | K  | $4.9 \times 10^3$      | $3.8 \times 10^5$    | $5.9 \times 10^3$    | $1.6 \times 10^3$        |
|               | Wo | $4.9 \times 10^{-2}$   | $1.5 \times 10^{-2}$ | $7.4 \times 10^{-2}$ | $2.0 \times 10^{-2}$     |
|               | f  | $-1.2 \times 10^1$     | $-9.8 \times 10^0$   | $-3.4 \times 10^1$   | $-4.5 \times 10^0$       |

K: L/mole  
Wo: mole/g  
實驗結果指出經由 Langmuir 方程式的模擬結果呈現 Sorbonorit 3 對 Benzene 的吸附性

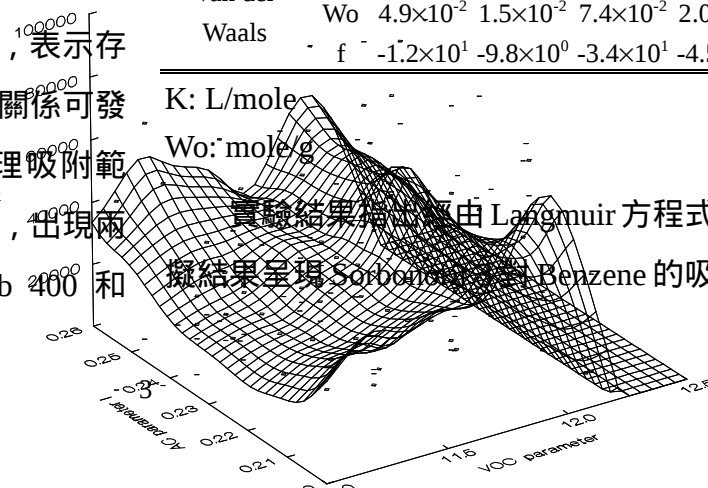


圖 2 吸附常數(K)、VOC 無因次參數( $H_V/RT_B$ )與 AC 無因次參數( $V_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\phi$ )關係圖

較佳，而 Filtrasorb 400 則為其中較差者。不同 VOCs 在 Sorbonorit 3 之吸附情形， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的吸附現象明顯不同其他 VOCs。在低濃度部份，可吸附性的大小依序為  $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ；但當濃度逐漸增加時， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的吸附量則有快速凌駕其他之勢。

### 吸附特性指標建立

目前常用吸附模式本身多為經驗式與半經驗式，缺少吸附劑表面特性與吸附質化學性質，故以實驗結果經由無因次化的活性碳與 VOC 參數，建立特性曲線，以預測平衡吸附量。由不同組合的實驗結果，經由因子分析與相對應分析結果發現，平衡常數與活性碳參數、VOC 參數等具有相當程度相關性，為進一步整合其結果，將各種參數整合成無因次化係數；經由不同的活性碳無因次參數與 VOC 無因次參數與反應常數三度空間關係圖如圖 2 所顯示，其圖形類似馬鞍形，故以二次式參數進行回歸分析，用以預測活性碳物化參數與 VOC 物化參數與反應平衡常數(K)間的關係；其回歸分析結果為 ( $R^2=0.819$ )

$$K = 39840 - 86910[(H_V/RT_B) - 11.632]^2 + 10779200[(V_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\phi) - 0.23027]^2$$

其中  $H_V/RT_B$  為 VOC 無因次參數( $H_V$ ：揮發熱； $T_B$ ：沸點溫度)，表示無因次揮發熱。 $V_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\phi$  為活性碳無因次參數，( $V_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\phi$ ：微孔隙體積； $S_{\text{BET}}$ ：比表面積； $\phi$ ：平均孔隙大小)，表示活性碳微孔隙大小比例。

### 動力模式探討與推測

由文獻中可知，活性碳吸附量除了與 VOC 濃度有關外，其吸附量亦明顯受到溫度影響。在 Sorbonorit 3 活性碳與  $\text{CCl}_4$  動力吸附實驗可知，當溫度由 283K 升到 303K，而吸附質濃度相近之情況下，表面吸附百分比由 98% 下降到 87%，其吸附百分比隨著溫度之升高，而明顯下降之趨勢，明顯指出活性碳吸附量受到吸附質之影響。表 2 為實驗中以不同溫度條件下所求得吸附( $k_a$ )與脫附( $k_d$ )速率係數。

表2. 不同溫度下所求得之吸附與脫附速率值

| Run                                            | Rx. 1    | Rx. 2    | Rx. 3    | Rx. 4    | Rx. 5    |
|------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 溫度(K)                                          | 283      | 303      | 323      | 343      | 363      |
| R                                              | 0.973    | 0.995    | 0.992    | 0.977    | 0.989    |
| $k_a$ (Lmin <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup> ) | 77.8     | 112.2    | 129.7    | 283.8    | 397.2    |
| $k_d$ (min <sup>-1</sup> )                     | 1.37E-03 | 2.73E-03 | 8.52E-03 | 3.09E-02 | 5.09E-02 |
| K(Lmole <sup>-1</sup> )                        | 56676    | 41101    | 15228    | 9195     | 7809     |

由表2可知，當溫度越高時， $k_a$ 與 $k_d$ 均隨溫度上升而上升，而反應平衡係數(K)則隨溫度上升而下降，此結果均與預期結果相同。依照化學反應動力學，當溫度越高，吸附速率會因吸附質動能增加，而與吸附劑有更多的碰撞機會，故吸附反應速率係數上升；同時已吸附之吸附質，亦有更多的能量以逃脫吸附劑之吸附，故脫附反應速率係數亦隨溫

近，而當吸附質濃度越低，活性碳的平衡吸附量會隨溫度升高而有明顯之下降情況。由上列分析結果顯示，活性碳吸附效能明顯與溫度相關。當溫度越高，其吸附速率越高，而其吸附量則越低；如果吸附質濃度越高，其吸附量受到溫度影響較少。

#### 四、結論

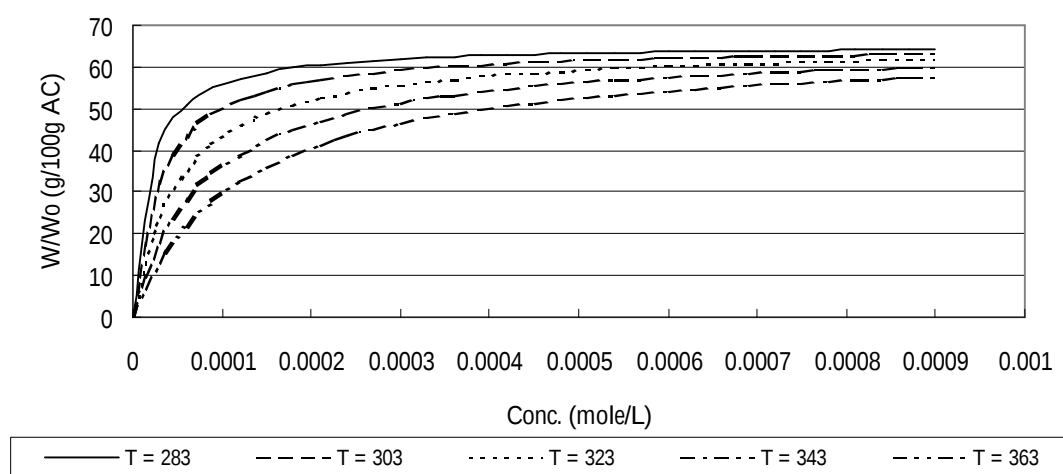


圖4 不同溫度下Sorbonorit 3活性碳對 $\text{CCl}_4$ 之等溫吸附曲線

度上升而上升。依熱力學基本原理，以 $\ln(k_a)$ 、 $\ln(k_d)$ 與 $1/T$ 做回歸，所得斜率分別為 $-E_a/R$ 、 $-E_d/R$ ，而截距則是 $\ln(A_a)$ 與 $\ln(A_d)$ 。由分析結果可求得 $E_a=3832\text{ cal mole}^{-1}$ ， $E_d=8842\text{ cal mole}^{-1}$ ，活性碳對 $\text{CCl}_4$ 之吸附熱為 $-5010\text{ cal mole}^{-1}$ 。

經由動力實驗可用以求得活性碳對於VOC之吸附與脫附動力參數與熱力學參數，經由這些參數，可用以推測不同溫度下之等溫吸附曲線。圖3為不同溫度下之等溫吸附曲線圖(Langmuir isotherm)，由圖可見當吸附質濃度越高時，活性碳所能吸附的量較為相

活性碳與其基礎物化特性間的關係由相對應分析法，可瞭解活性碳的特徵參數。吸附劑表面物化特性和吸附質的性質為影響吸附作用的主要因素，但環境條件如溫度等對其吸附效能的影響亦不容忽視。若將溫度和吸附量予以無因次化，可發現 Sorbonorit 3 之實驗結果在不同 VOCs 的吸附數據出現一特定趨勢，表示存在特徵曲線。由動力學研究結果顯示，活性碳吸附過程亦明顯受到溫度影響，特別是在低濃度下，活性碳吸附效能會因溫度上升而明顯下降。

## 五、參考文獻

- Carrasco-Marin, F., Domingo-Garcia, M., Fernandez-Morales, I. and Lopez - Garzon, F. J., " Dynamic Adsorption of Methyl Iodide on Activated Carbons," Carbon, 29:629-634, 1991.
- Caturla, F., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., " Preparatoin of Activated Carbon by Chemical Activation with  $ZnCl_2$ ," Carbon, 29:999-1007, 1991.
- Dubinin, M. M., Polyakov, N. S. and Kataeva, L. I., " Basic Properties of Equations for Physical Vapor Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents Assuming a Normal Micropore Distribution," Carbon, 29:481-488, 1991.
- Jonas, L. A. and Rehemann, J. A., "The Kinetics of Organa-Phosphorus Vapors from Air Mixture by Activated Carbons," Carbon, 10:657~663, 1972.
- Le Van, M. D. and Schweiger, T. A. J., " Steam Regeneration of Solvent Adsorbers," Ind. Eng. Chem. Res., 32:2418~2429, 1993.
- Madras, G. , Erkey, C. and Akgerman, A., " Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon Loaded with Heavy Molecular Weight Organics," Ind. Eng. Chem. Res., 32:1163~1168, 1993.
- Pigram, P. J., Lamb, R. N., Hibbert, D. B. and Collins, R. E., "Modeling of the Desorption Behavior of Micropotous Amorphous Hydrogenated Carbon Films," Langmuir, 10:142~147, 1994.
- Recasens, F., Velo, E., Larrayoz, M. A. and Puiggene, J., " Endothermic Character of Toluene Adsorption from Supercritical Carbon Dioxide on Activated Carbon at Low Coverage," Fluid Phase Equilibria, 90:265~287, 1993.
- Tsai, M. C., Chen, W. N., Chen, P. L. and Yang, R. T., " Adsorption of Gas Mixture on Activated Carbon," Carbon, 23:167-173, 1985.
- Ustinov, E. A., " Dynamics of Desorption of Organic Substances by Water Vapor," Zh. Prikl. Khim., 59:796~801, 1986.
- Vahdat, N., "Theoretical Study of the Performance of Activated Carbon in the Presence of Binary Vapor Mixtures," Carbon, 35:1545~1557, 1997.
- Youssef, A. M., Ghazy, T. M. and El-Nabarawy, T., " Mositure Sorption by Modified - Activated Carbons," Carbon, 20:113-116, 1982.

