

添著活性碳對甲苯吸附處理與等溫吸附特性之研究

劉鎮宗¹ 陳志浩² 黃香儒² 蔡嘉松² 林妍希² 張章堂³

1. 國立宜蘭技術學院環境工程系講師
2. 國立宜蘭技術學院環境工程系學生
3. 國立宜蘭技術學院環境工程系副教授

摘要

近幾十年來因工業發展迅速，苯（Benzene）、甲苯（Toluene）、二甲苯（Xylene）應用於化學藥品之原料及各種化工廠之溶劑等應用很廣，引起空氣品質惡化並影響員工之健康。本研究主要目標是針對甲苯所引起之環境空氣污染，利用添著活性碳吸附處理技術，來進行活性碳對甲苯之吸附與各處理機制的分析。本研究用一般、鹼性與酸性活性碳作為吸附劑，以甲苯作為代表性吸附質，於各種入流濃度（700、600、500、400ppm），溫度（40、30、25、15°C），流速（20、25、30、35cm/sec）進行甲苯處理及探討等溫吸附模式，以了解各種活性碳吸附甲苯之處理特性。研究結果顯示吸附量大小，隨吸附之甲苯濃度而改變，入口濃度越高，吸附能力增加。溫度低時貫穿時間較短。若流速較大時，造成吸附能力降低。三種活性碳以酸性活性碳之吸附量最大，且其吸附能力遠高於一般活性碳及鹼性活性碳。當濃度在 500ppm 時，一般活性碳的吸附能力約為 18.63mg/g，鹼性活性碳的吸附能力約為 56.56 mg/g，而酸性活性碳的吸附能力為 90.26mg/g。

關鍵詞：甲苯、添著活性碳、流速、等溫吸附模式

Studies on the Treatment of Toluene and Isothermal Adsorption Kinetic Model of Impregnated Activated Carbon

Cheng-Chung Liu¹, Richard Chen², Ju-Hsiang Huang², Jia-Sung Tsay²,
Yan-Xi Lin², Chang-Tang Chang³

1.Lecturer, Department of Environmental Engineering, National I-lan Institute of Technology

2.College students, Department of Environmental Engineering, National I-lan Institute of Technology

3.Associate Professor, Department of Environmental Engineering, National I-lan Institute of Technology

Abstract

Benzene, toluene and xylene have been employed extensively as materials of chemical reagents and solvents in chemical industries during the past decades. They have not only caused air pollution but also been harmful to human health. In this study, three impregnated activated carbon (neutral, alkaline, acidic) were used to be adsorbents of toluene. The purpose of this paper is to study the isothermal adsorption kinetic model of impregnated activated carbon (AC) interacted with toluene at different operation parameters, including the variation of toluene concentration (400, 500, 600, 700ppm), flow velocity (20, 25, 30, 35 cm/sec) as well as temperature (20, 25, 30, 40°C). Furthermore, the Freundlich and Langmuir model were used to establish isothermal adsorption model. In this study, there are three kinds of impregnated AC as adsorbents, neutral AC, acidic AC and alkaline AC. The results indicated that the adsorbed capacity increased with an increase of concentration. However, it decreased with an increase of flow velocity and temperature. At 500ppm, the amount of toluene adsorbed by neutral AC, alkaline AC and acidic AC was 18.63, 56.56, 90.26mg/g, respectively. Besides, the result showed that adsorption capacity of acidic AC is greater than alkaline AC and neutral AC.

Key Words : toluene, impregnated activated carbon, flow velocity, isothermal adsorption model

一、前言

揮發性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOC) 廣泛應用在許多工業中, 如電子工業、塗裝工程、以及其他化學工程。由於 VOC 具有滲透、溶脂、及揮發等特性, 所以人體與 VOC 接觸或經呼吸後, 可能對呼吸道、肺、神經、肝系統造成危害。因此美國 EPA 在 1999 年的新污染源操作標準中將 101 種 VOC 列為管制對象, 並訂定排放暨監測系統標準[1][2]。

苯 (Benzene) 甲苯 (Toluene) 二甲苯 (Xylene) 經常使用為藥品與化學品之原料、塑膠和輪胎工業之黏著劑, 以及印刷廠與各種化工廠之溶劑等, 但常引起作業附近環境空氣品質惡化, 影響工廠員工之健康。另外由於吸入黏著劑所引起慢性中毒之社會新聞亦時有所聞[3][4]。而這些芳香烴之毒性, 一般比烷烴類較大, 除有爆炸、燃燒性及中樞神經中毒作用之外, 往往伴隨有血液毒、肝毒、腎毒及致癌性等[5]。

根據前人研究可知[5], 每克活性碳在空氣中約可吸附 0.15 ~ 0.25g 的甲苯, 隨濃度不同而有所變化。經常存在於環境中相關衍生物, 大都具有高度毒性, 因此必須有效地加以控制排放至大氣環境中。甲苯主要暴露途徑為吸入、接觸或由攝食進入人體, 其多半會造成人體中樞神經系統、脾臟、肝臟及腎臟等方面的慢性或急性危害, 因此甲苯之處理頗為重要。

而針對揮發性有機化合物之控制技術有非破壞性 (non-destructive) 技術與破壞性 (destructive) 技術。非破壞性技術如冷凝法、吸收法、吸附法、薄膜分離法; 破壞性技術如生物過濾法、熱焚化法、觸媒焚化法、高級氧化法、其他方法如電暈破壞 (corona destruction) 及電漿 (plasma) 技術等。

一般活性碳為目前最廣為被使用的吸附法, 不須使用特別方法, 處理濃度不高的污染物時, 有絕佳的效果, 再者, 其價格便宜而廣被接受。然而, 單位表面積的吸附效能有限, 對於吸附高濃度之污染物, 使用量隨之增高, 且易受水汽影響, 針對一般活性碳之吸附效能不佳的情形, 本研究探討利用添著活性碳作為吸附劑, 而且以甲苯作為代表性吸附質, 利用對活性碳的加工處理製成鹼性、酸性兩種添著活性碳, 來提高活性碳對揮發性有機溶劑的吸附效能, 且可視污染物的性質不同採用不同的添著活性碳加強對污染物的吸附。

用浸染鉻離子後 FT200-20 碳纖維布吸附鉻離子量遠高於 FT200-10 碳纖維布, 含浸鉻離子之 FT200-20 碳纖維布對硫化氫具有良好吸附效果, 尤以含浸鉻離子溶液 pH 值為 3 時最佳, 貫穿時間及吸附量比未浸染碳纖維布可增加數倍以上, 若要使用 FT200-10 碳纖維布則使用未浸鉻離子的較佳[6]。此外尤建華等[2]曾做活性碳熱脫附實驗, 以求得活性碳對不同吸附質 (丁酮、甲苯、己醇) 的脫附反應動力參數, 實驗後發現用於不同的吸附質, 其沸點可能是活性碳熱脫附的主要影響機制。

與我們生活息息相關的掩埋場, 也利用活性碳作為吸附劑, 吸附掩埋場中的苯及甲苯[5]。每克活性碳在空氣中約可吸附 0.15 ~ 0.25g 的甲苯及 0.12 ~ 0.16g 的苯, 且隨濃度不同而有所改變, 在 CH_4 及 CO_2 氣體中其吸附量則依背景氣體組成之比例而有所變化, 1999 年, 吳新富提到添加活性碳可提升生物濾床處理效果。以豬糞堆肥及豬糞堆肥混合活性碳為濾材之生物濾床並植種工業污泥或丁二烯分解菌, 針對苯乙炔、丁二烯進行試驗, 結果得知; 在堆肥濾床中添加活性碳並植種純菌有助於提昇丁二烯之去除率及最大有機處理能力。

使用鹼液添著之活性碳亦可吸附含水汽之臭味[3], 在此研究中探討到廢氣含水量對鹼性添著碳吸附硫化氫及甲硫醇能力之影響, 藉實驗分析氫氧化鈉鹼液含浸製備條件對活性碳物理特性及化學特性之關係, 以及對效率之影響。活性碳經浸泡 NaOH 後可提高吸附硫化氫與甲硫醇之能力。此外用過的活性碳亦可回收再利用, 張達達[4]曾經使用廢棄活性碳再運用於含硫臭氣吸附之處理研究上。將廢棄活性碳先予加熱再生處理, 再以鹼液 (NaOH) 添著後製成鹼性添著碳, 用以吸附含有硫化氫及甲硫醇之廢氣。雖然比以新鮮活性碳製成添著碳吸附量減少 17%, 但是再生添著碳對 CH_3SH 吸附量為原廢棄活性碳吸附量之 63 倍。

為探討活性碳吸附能力與處理條件之關係, 並預測其吸附能力, 需建置等溫吸附模式[7][8][9]。有關活性碳吸附模式主要有 Freundlich、Langmuir、B.E.T. 等方程式。由於活性碳表面屬非極性, 故一般活性碳吸附有機物可以 Freundlich

或 Langmuir 吸附模式解釋。但具極性之合成吸附劑如 XAD-8 及 AD-2 等對有機物之吸附結果，則較符合 B.E.T. 多分子層吸附模式，因此 B.E.T. 模式不在此研究中探討。

二、研究方法及步驟

(一) 實驗步驟說明

活性炭吸附甲苯之設備及流程如圖 1 及圖 2 所示。調整空氣流量和甲苯曝氣量得到適當的甲苯操作濃度，並以廢氣分析儀 (Horiba MEXA-441GE) 先量測未經吸附的甲苯濃度。秤取 5g 或 10g 粒徑約 1.9mm 的活性炭置入恆溫箱之吸附設備中，調整至適的操作溫度、流量，每隔十分鐘量測並記錄未被吸附之甲苯濃度及其變化，待濃度穩定不變時即達吸附飽和。將紀錄數據製作成表格及圖形，並計算吸附量。詳細之實驗操作條件如表 1 所示。

(二) 添著活性炭之備製

1. 鹼性添著碳之備製：

將一般活性炭置入衝擊瓶內，於 140 °C 下通入氮氣乾燥 1.5hrs。取上述活性炭 70 克，置於過濾瓶內，加入 550ml 2N NaOH 溶液並浸泡 4hrs。過程中先以攪拌器攪拌 30 分鐘，再將過濾瓶與真空泵連接，使反應在真空下進行。浸泡完成後將浸泡溶液過濾，取出活性炭，置入烘箱以 80-130 °C 處理 60hrs，至此鹼性添著活性炭備製完成。

2. 酸性添著碳之備製：

將一般活性炭置入緩衝瓶內，於 140 °C 溫度下通入氮氣乾燥 1.5hrs。取上述活性炭 90 克，置於 1L 燒杯內，加入 360ml 2N H₂SO₄ 浸液，再將此燒杯移置 95 ± 5 °C 水浴器中浸泡 4hr，隨後使用抽氣過濾設備以 2000ml 去離子水清洗浸泡過之活性炭。將適量 0.1% 氫氧化鈉溶液加至上述洗滌過之活性炭中，待 30 分鐘反應完全後調整 pH 值至大於 7。再將適量 4% 鹽酸溶液加至上述氫氧溶液中，待 30 分鐘反應完全後調整 pH 值至 1.5 以下，隨後以去離子水過濾清洗活性炭，直至過濾水中無氯離子存在。過濾後之活性炭移置於衝擊瓶內，於 140 °C 溫度下通氮氣乾燥 1.5hrs，至此酸性添著活性炭備製完成。

(三) 等溫吸附曲線建立

因解釋等溫吸附之模式有 Freundlich 方程式、Langmuir 方程式，茲將公式各係數求法說明如下：

(1) Freundlich 方程式

Freundlich 依恆溫吸附實驗結果提出恆溫吸附經驗式，其吸附方程式如下：

$$q_e = k \times C_f^n \quad (\text{公式一})$$

上式中，C_f 為平衡濃度 (mg/ppm)，q_e 為平衡濃度 (C_f) 下的吸附容量 (mg/g)，而 k 與 n 則為常數。當 n 大於 1 時為有利性吸附，當 n 小於 1 時為不利性吸附，而當 n 等於 1 時則為直線吸附。在使用時經常取其對數形式，即：

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_f \quad (\text{公式二})$$

以 log q_e 對 log C_f 作圖，可得一直線，斜率為 1/n，截距為 log k，由實驗結果即可得 k 與 n 之值。

(2) Langmuir 方程式

Langmuir 提出等溫吸附理論，此一理論假設：(a) 固體表面具有均勻的無數吸附位置，每個吸附位置只能吸附一個分子，(b) 各吸附位置對被吸附物之親和力相同，(c) 固體表面單分子層吸附最大吸附容量為單層之飽和吸附容量，(d) 吸附之分子不會脫附。由以上假設，得其吸附方程式如下：

$$q_e = \frac{abC_f}{1 + aC_f} \quad . (公式三)$$

上式中, C_i 為平衡濃度 (mg/ppm), q_e 為平衡濃度 (C_i) 下之吸附容量 (mg/g), 而 a、b 則為常數。上式亦可以寫成另一形式之等溫吸附方程式, 即:

$$q_e = \frac{1}{ab} \times \frac{1}{C_f} + \frac{1}{b} \quad (公式四)$$

Langmuir 方程式可以較佳的反映出低濃度至高濃度中的等溫吸附曲線。

三、結果與討論

(一) 入口濃度之差異

當操作變因為入口濃度時, 其吸附量 (mg) 大小隨所進行吸附之甲苯濃度而改變, 入口濃度越高, 則吸附能力 (mg/g) 越佳, 其結果如圖 3 所示, 乃因活性碳孔隙小, 易發生濃縮凝滯現象 (即墨水效應, ink effect), 因而入流濃度越高吸附能力越大。如濃度在 700ppm 時, 吸附能力約為 43.5mg/g; 若濃度在 400ppm 時, 其吸附能力僅約為 9.7mg/g

(二) 不同溫度之差異

從圖 4 的數據中可看出溫度越高, 吸附能力越低。當溫度低時, 污染物吸附後所放熱能量, 易被移除, 因而溫度越低, 吸附能力越大; 反之, 當溫度高時含甲苯廢氣停留時間短, 吸附能力較小。如溫度在 15 時, 吸附能力約為 52.48mg/g, 若溫度在 30 時, 吸附能力僅約為 37.87mg/g。

(三) 流速之影響

當將活性碳置於恒溫箱中, 並控制溫度在 25 , 且濃度調整為 300ppm, 使用不同的流速進行吸附處理, 如圖 5 可看出, 流速較低時污染物停留時間越長, 易促使活性碳之吸附能力提昇; 反之, 流速較大時, 則會降低活性碳之吸附能力。

(四) 不同活性碳之差異

由圖 6 看出酸性活性碳之吸附量最大, 且其吸附能力遠高於一般活性碳及鹼性活性碳, 而一般活性碳之吸附量最小。因本研究所製造之酸性活性碳其表面積較大, 且存在活性區較多, 易進行甲苯之吸附行為, 故使用酸性活性碳之吸附能力最大, 較一般活性碳吸附能力大約四倍。依袁菁[10]與張根積[11]研究結果得知, 經浸泡 2N H₂SO₄ 之酸性活性碳, 其表面積約介於 1000 1200 m²/g 之間, 略高於浸泡 2N NaOH 之鹼性活性碳, 其表面積約介於 800 1000 m²/g 之間, 而本研究所使用未浸泡活性碳, 其表面積僅約為 650 m²/g。

(五) 等溫吸附模式預測結果

為預測活性碳之吸附能力, 乃進行等溫吸附模式之建置, 如將甲苯之入流濃度與吸附量分別取 log 及倒數如表 2、表 3 及表 4 所示, 則可得如圖 7 至圖 12 之等溫吸附迴歸公式。

1. 一般活性碳

計算出一般活性碳的 Freundlich 及 Langmuir 等溫吸附模式, 如公式(五)與公式(六)所示。

Freundlich 式: (R²=0.9865)

$$q_e = 1.87 * 10^{-6} * C_i^{2.583} \dots\dots\dots (公式五)$$

Langmuir 式: (R²=0.9718)

$$q_e = \frac{0.014 C_f}{1 - 0.001 C_f} \dots\dots\dots (公式六)$$

由所建置之等溫吸附模式可知，一般活性碳之吸附行為較適合用 Freundlich 等溫吸附模式進行預測。

2. 鹼性活性碳

計算出鹼性活性碳的 Freundlich 及 Langmuir 等溫吸附模式，如公式(七)與公式(八)所示。

Freundlich 式：(R²=0.8879)

$$q_e = 1.82 * 10^{-6} * C_f^{2.769} \dots\dots\dots (公式七)$$

Langmuir 式：(R²=0.9508)

$$q_e = \frac{0.044 C_f}{1 - 0.001 C_f} \dots\dots\dots (公式八)$$

由所建置之等溫吸附模式可知，鹼性活性碳之吸附行為較適合用 Langmuir 等溫吸附模式進行預測。

3. 酸性活性碳

計算出酸性活性碳的 Freundlich 及 Langmuir 等溫吸附模式，如公式(九)與公式(十)所示。

Freundlich 式：(R²=0.9113)

$$q_e = 7.33 * 10^{-8} * C_f^{3.369} \dots\dots\dots (公式九)$$

Langmuir 式：(R²=0.9764)

$$q_e = \frac{0.061 C_f}{1 - 0.001 C_f} \dots\dots\dots (公式十)$$

由所建置之等溫吸附模式可知，酸性活性碳之吸附行為亦較適合用 Langmuir 等溫吸附模式進行預測。

四、結論

1. 入流濃度愈大時，活性碳吸附能力愈大。入口濃度 700ppm 時，吸附量為 43.5mg/g 最大，入口濃度 400ppm 時，吸附量為 9.7mg/g 最小。
2. 處理溫度愈大時，活性碳吸附能力愈小。處理溫度 30 時，吸附量為 37.9mg/g 最小，處理溫度 15 時，吸附量為 52.5mg/g 最大。
3. 流速越快，吸附效果較差。由流速與吸附能力之關係可知其相關係數 (R² 值) 可達 0.98 以上，當流速差 1.75 倍，吸附能力相差 2.2 倍；而流速差 1.5 倍時，吸附能力則略降低 2 倍。
4. 各種活性碳對甲苯之吸附量分別為酸性活性碳>鹼性活性碳>一般活性碳，酸性活性碳較一般活性碳吸附能力約大 4 倍。
5. 一般活性碳適合用 Freundlich 等溫吸附模式 (q_e=1.87*10⁻⁶*C_f^{2.583}) 來預測吸附能力 (如表 5 所示)，鹼性活性碳、酸性

活性碳則適用 Langmuir 式【分別為 $q_e = \frac{0.044 C_f}{1 - 0.001 C_f}$ 與 $q_e = \frac{0.061 C_f}{1 - 0.001 C_f}$ 】來預測其吸附能力。

五、參考文獻

1. 陳朝棋、柳緒昶、林幸蓉、張良麗 (2001)，活性碳對甲苯的吸附實驗，宜蘭技術學院空污實驗室。
2. 尤建華、黃福全、張保興 (1997)，活性碳添加 NiO 對有機溶劑蒸氣 MEK 吸附效能的影響，第十四屆空氣污染控制技術研討會論文專集。
3. 蔡建樑、張達達、蔡俊鴻、江鴻龍 (1998)，鹼性添著活性碳吸附含水氣臭味氣體特性分析，第十五屆空氣污染控制技術研討會論文專集。

4. 張達達、江鴻龍、張根穆、蔡俊鴻 (1999), 廢棄活性再應用於含硫臭氣吸附處理研究, 第十六屆空氣污染控制技術研討會論文專集。
5. 黃奕勳、林財富 (1999), 活性碳對掩埋場氣體中苯及甲苯吸附量研究, 第十六屆空氣污染控制技術研討會論文專集。
6. 江右君、蔣本基 (2001), 活性碳吸附特性指標及參數特性曲線之建立, 第十八屆空氣污染控制技術研討會論文專集。
7. 黃正義、陳王琨 (1994), 空氣污染防治學, 第 287-291 頁, 淑馨出版社, 台北。
8. 陳慶和、王宇傑 (1999), 環工單元操作實習, 第 281-284 頁, 文京圖書有限公司, 台北。
9. 張章堂 (1999), 空氣污染學, 第 95 頁, 國立宜蘭技術學院環境工程系, 宜蘭。
10. 袁菁 (1989), 以添著活性碳處理無機性臭味氣體之研究, 台大環工所碩士論文, 民國七十八年。
11. 張根積 (1996), 鹼性再生活性碳處理含硫臭氣之等溫現象探討, 成大環工所碩士論文, 民國八十五年。

91 年 08 月 26 日投稿

91 年 10 月 4 日接受

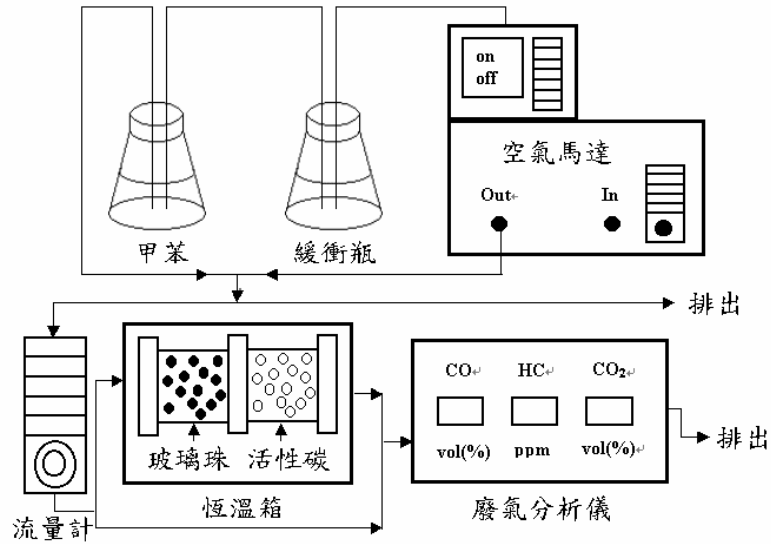


圖 1 活性炭吸附流程

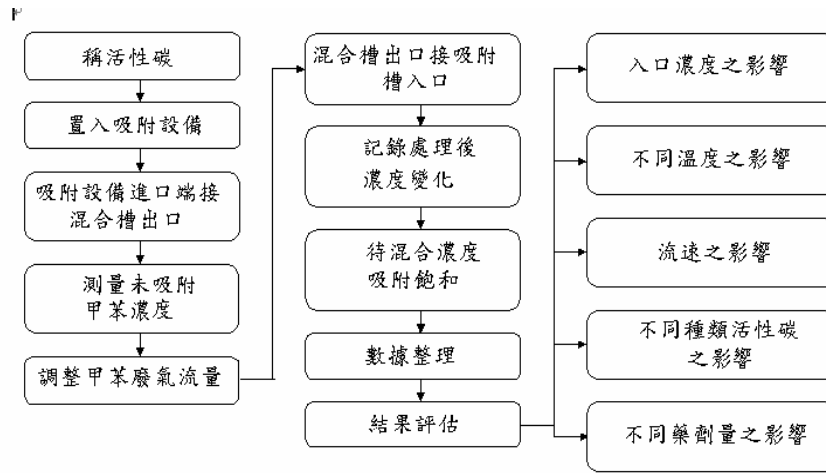


圖 2 實驗流程圖

表 1 吸附實驗參數與條件

試驗參數	試驗條件
進口濃度 (ppm)	300、400、500、600、700
處理溫度 ()	20、25、30、40
流速大小 (cm / sec)	20、25、30、35
吸附劑	一般活性炭、鹼性活性炭、酸性活性炭

表 2 一般活性炭對甲苯吸附量與濃度之關係

甲苯入流濃度(ppm)	吸附能力(mg/g)	1/q _e	1/C _f	lnq _e	lnC _f
400	9.69	0.103	0.0022	1.0	2.7
500	18.63	0.053	0.0019	1.3	2.7
600	25.35	0.039	0.0017	1.4	2.8
700	43.53	0.023	0.0014	1.6	2.8

表 3 鹼性活性碳對甲苯吸附量與濃度之關係

甲苯入流濃度(ppm)	吸附能力(mg/g)	1/q _e	1/C _f	lnq _e	lnC _f
400	31.14	0.032	0.0025	1.5	2.6
500	56.56	0.018	0.0020	1.8	2.7
600	64.13	0.016	0.0017	1.8	2.8
700	171.94	0.006	0.0014	2.2	2.8

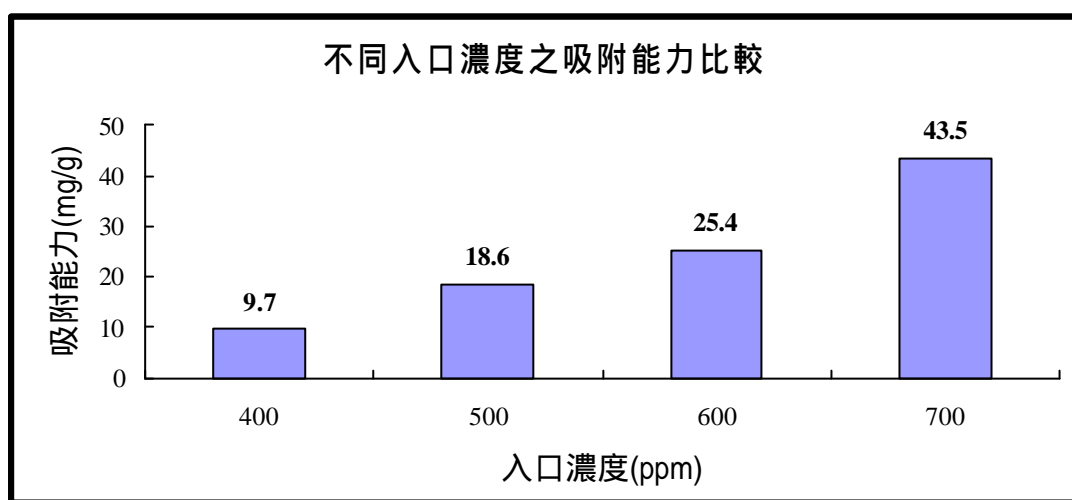


圖 3 不同入口濃度下之吸附能力比較 (溫度 25 °C, 流速 19cm/sec, 5g 一般活性碳)

表 4 酸性活性碳對甲苯吸附量與濃度之關係

甲苯入流濃度(ppm)	吸附能力(mg/g)	1/q _e	1/C _f	lnq _e	lnC _f
400	47.39	0.021	0.003	1.7	2.6
500	90.26	0.011	0.002	2.0	2.7
600	119.14	0.008	0.002	2.1	2.8
700	363.97	0.003	0.001	2.6	2.8

表 5 等溫吸附模式

活性碳種類	Freundlich 式	Langmuir 式
一般活性碳	$q_e = 1.87 * 10^{-6} * C_f^{2.583}$ R²=0.9865	$q_e = \frac{0.014 C_f}{1 - 0.001 C_f}$ R²=0.9718
鹼性活性碳	$q_e = 1.82 * 10^{-6} * C_f^{2.769}$ R²=0.8879	$q_e = \frac{0.044 C_f}{1 - 0.001 C_f}$ R²=0.9508
酸性活性碳	$q_e = 7.33 * 10^{-8} * C_f^{3.369}$ R²=0.9113	$q_e = \frac{0.061 C_f}{1 - 0.001 C_f}$ R²=0.9764

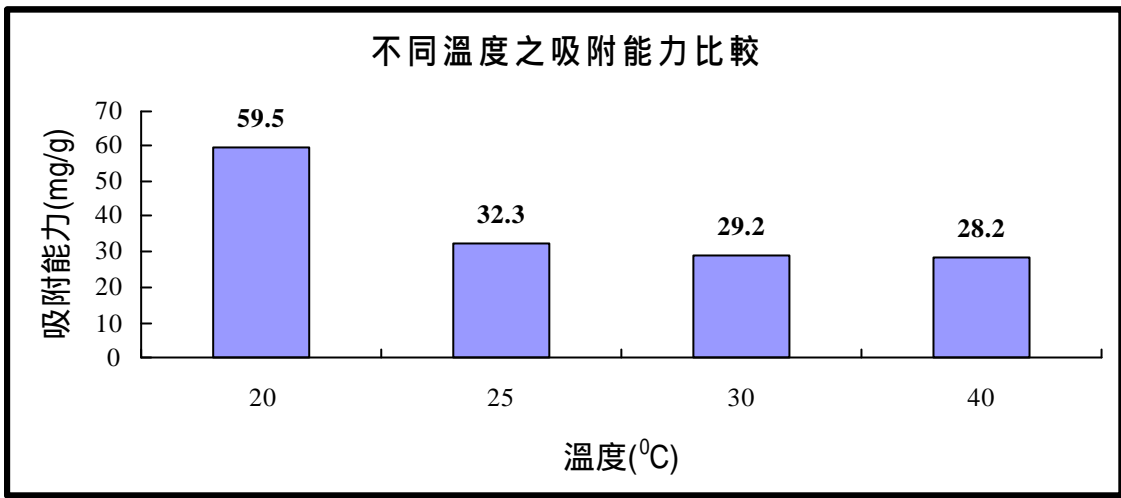


圖 4 不同溫度下之吸附量比較 (濃度 300ppm , 流速 19cm/sec , 10g 一般活性碳)

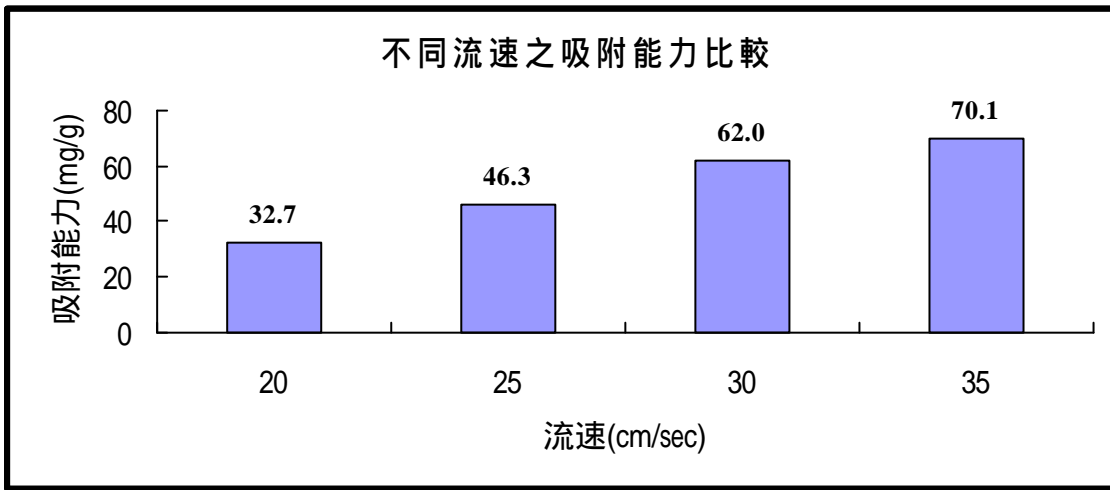


圖 5 不同流速大小之吸附能力比較 (濃度 300ppm , 溫度 25 , 10g 一般活性碳)

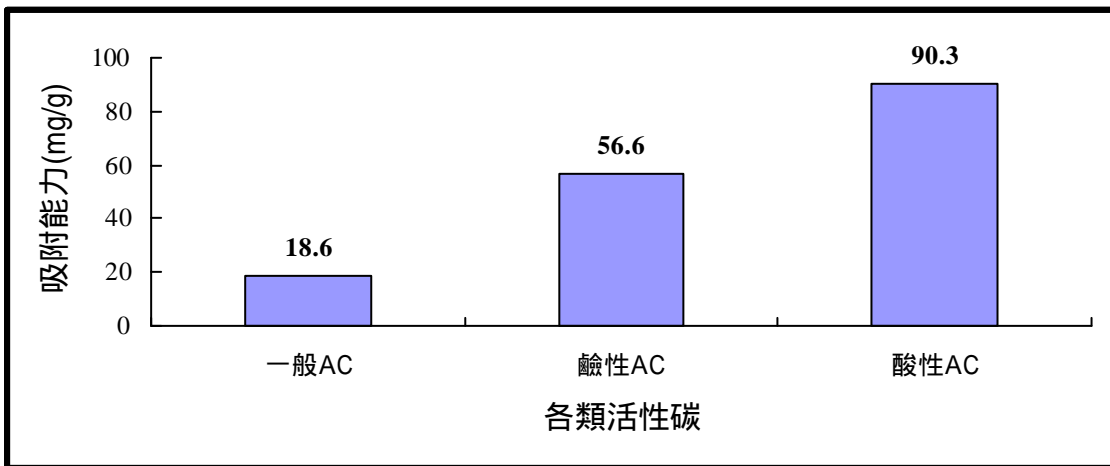


圖 6 不同性質活性碳下對甲苯吸附能力的比較 (濃度 500ppm , 溫度 25 , 流速 44.7cm/sec , 活性碳 5g)

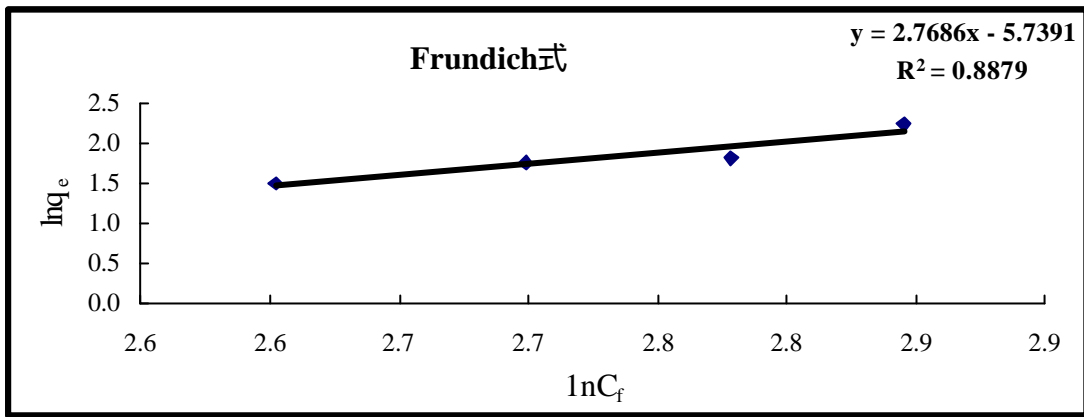


圖 7 中性活性碳吸附甲苯之Frundich 等溫吸附模式

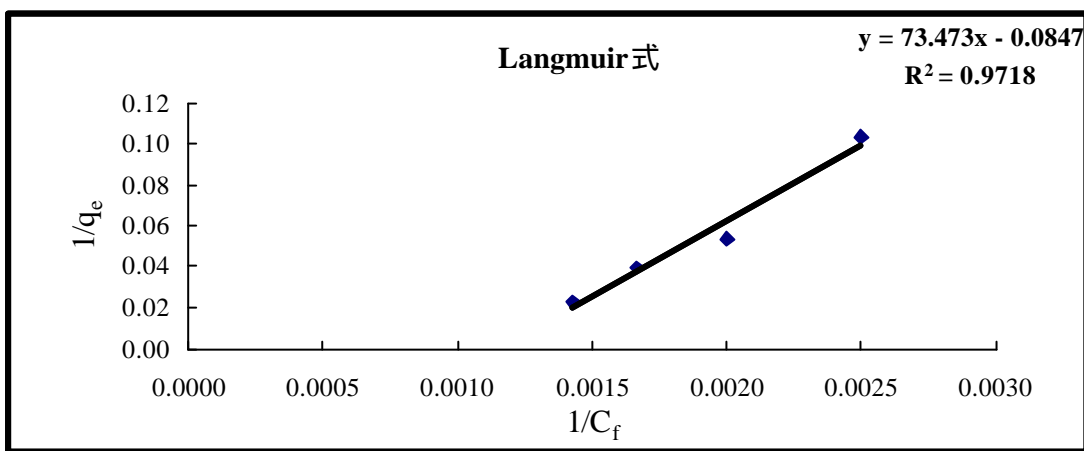


圖 8 中性活性碳吸附甲苯之Langmuir 等溫吸附模式

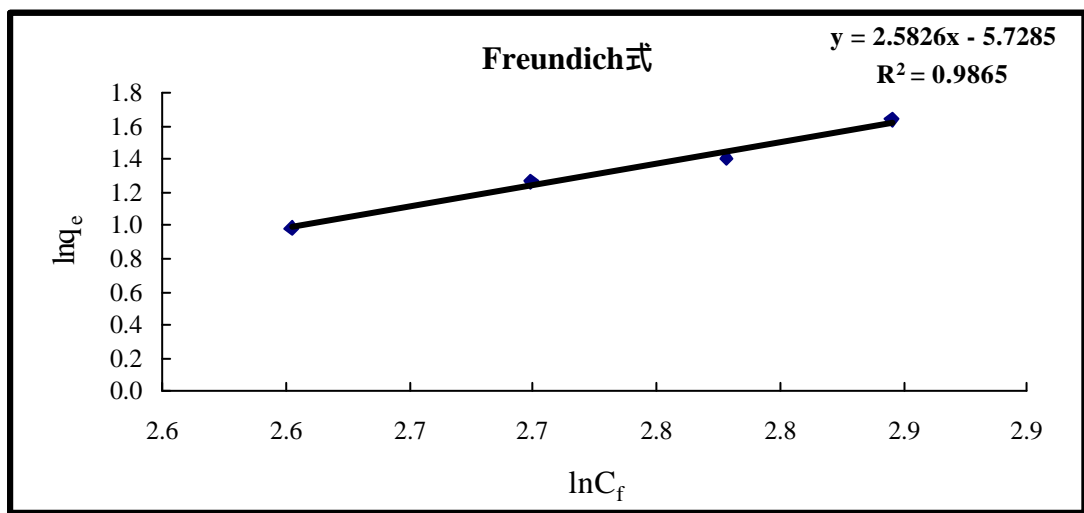


圖 9 鹼性活性碳吸附甲苯之Frundich 等溫吸附模式

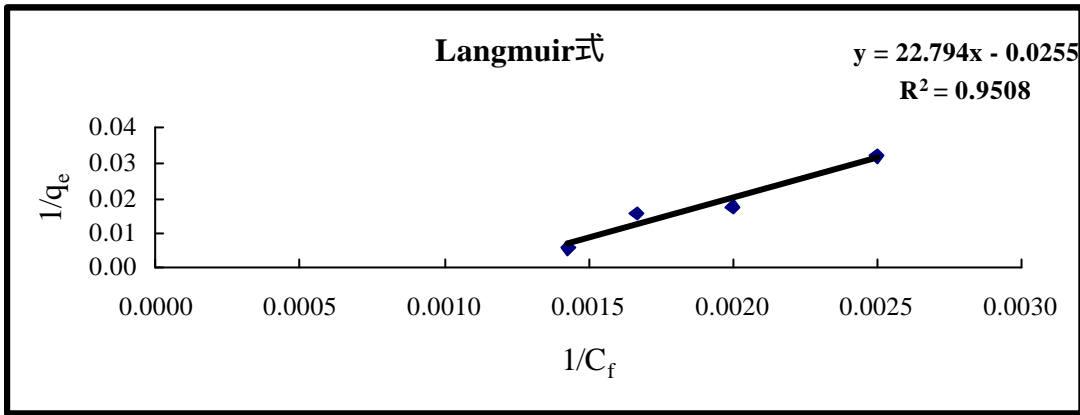


圖 10 鹼性活性碳吸附甲苯之 Langmuir 等溫吸附模式

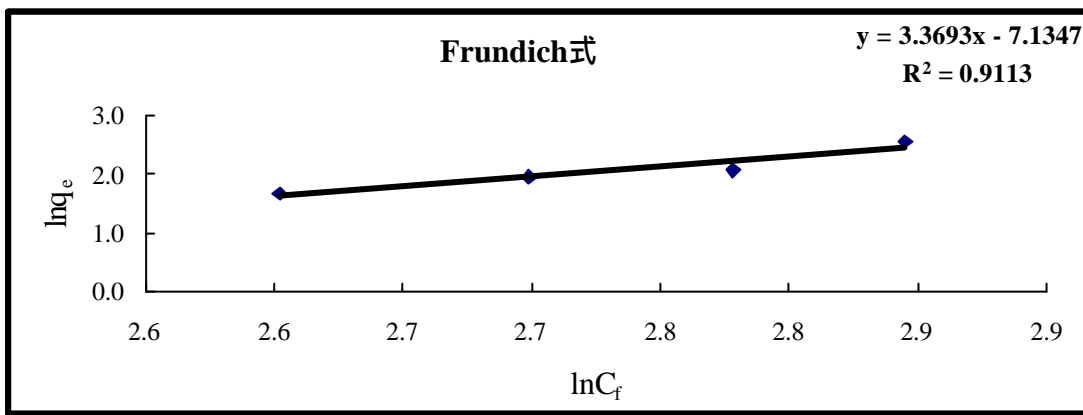


圖 11 酸性活性碳吸附甲苯之 Freundlich 等溫吸附模式

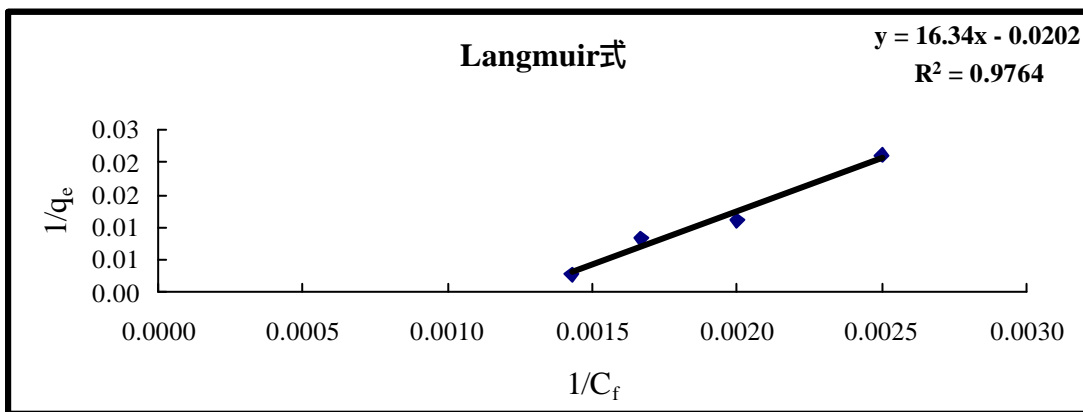


圖 12 酸性活性碳吸附甲苯之 Langmuir 等溫吸附模式