

# 中華民國第 62 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

(鄉土)教材獎

050209

農業廢棄物合成活性碳並討論其吸附效能之表現

學校名稱：國立虎尾高級中學

作者： 高二 張宸珣 高二 王閔溱 高二 吳尚原	指導老師： 周明鴻 陳尚民
-----------------------------------	---------------------

關鍵詞：甘蔗渣、活性碳、吸附

## 摘要

本研究是將農業廢棄物—甘蔗渣作為原料製備活性碳，經由本團隊研究發現，以 500°C 碳化、950°C 活化，C : KOH = 1 : 2 所合成之活性碳達到 1335m<sup>2</sup>/g 的比表面積。接著將合成出的活性碳進行染料吸附實驗，得出吸附甲基橙與亞甲基藍，熱力學皆較符合 Langmuir 的單層等溫吸附模式；動力學皆較符合 pseudo-second-order，因此推論化學吸附為主要吸附模式，且不論是吸附帶負電的甲基橙亦或是帶正電的亞甲基藍，皆有好的吸附表現。吸附量可達 500mg/g 及 476.2mg/g，相對於活化前 25.7mg/g 及 21.1mg/g 提升近 20 倍。也可發現亞甲基藍的吸附量略高於甲基橙，因此推論本實驗所製備的活性碳表面帶有較多負電荷。最後，再將吸附飽和後的活性碳進行再生，考量經濟效益及便捷性，以酒精脫附會是較好的選擇，可達約 50% 的再生效率。

## 壹、研究動機

依照農委會每年的統計顯示，台灣每年產生的農業廢棄物依然相當可觀，其中在地的糖廠在製糖後所產生的蔗渣也不在少數，不僅能作為生質能源的燃料，也可以當成堆肥使用，同時我們也希望可以將其運用於其他層面，以解決廢棄物的問題。

在過程中我們發現可以將其作為製作活性碳的原料，使其擁有吸附雜質的能力，以不同的有機染料進行實驗並分析結果，以確認蔗渣活性碳的特性。

表一、我國 2020 年生物性農業廢棄物統計

項目	數量(公噸)
農產廢棄物	2,257,362
批發市場廢棄物	23,512
漁產廢棄物	118,734
畜產廢棄物	2,397,497
合計	4,814,640

(資料來源：農委會 109 年度「農業廢棄物排放量」統計)

## 貳、研究目的

本研究目的如下：

- 一、透過指定範圍內之溫度找出活性碳碳化時的最佳溫度。

- 二、探討活性碳活化時，不同藥劑與溫度對比表面積之影響與其對應的實驗方程。
- 三、活性碳活化後，前段實驗之不同活性碳對亞甲基藍、甲基橙的吸附效果。
- 四、以動力學反應速率的角度探討實驗反應速率對時間之關係圖。
- 五、以熱力學的兩個面向，探討活性碳的吸附相關數值。
- 六、以熱脫附及有機溶劑再生法，探討活性碳再生的可行性及效能。

### 參、研究設備及器材

#### 一、研究設備與器材表

表二、研究設備與器材

編號	物品	數量	用途
1	甘蔗渣	足量	活性碳製成原料
2	水	足量	廢水製備
3	氫氧化鈉(NaOH)	足量	活化劑
4	氫氧化鉀(KOH)	足量	活化劑
5	乙醇(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	足量	脫附劑
6	氮氣(N <sub>2</sub> )	足量	蔗渣碳化絕氧用
7	真空減壓濃縮機	1 台	蔗渣前處理
8	恆溫水槽	1 架	蔗渣前處理
9	微量天平	1 台	秤量微小重量
10	烘箱	1 台	乾燥實驗物
11	高溫溫度計	1 支	測量活性碳窯燒溫度
12	高溫爐	1 台	合成活性碳
13	比表面積分析儀(BET)	1 台	測量比表面積
14	掃描電子顯微鏡(SEM)	1 台	拍攝照片
15	紫外光-可見光光譜儀	1 台	測量濃度
16	亞甲基藍(C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS)(Methylene blue)	足量	活性碳吸附測試
17	甲基橙(C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S)(Methyl orange)	足量	活性碳吸附測試

#### 二、實驗分析設備原理

##### (一) 比表面積與孔隙分佈分析儀(BET)

BET 主要分析材料比表面積、孔隙度和孔體積及微孔之吸附數據，其原理是依據氣體在固體表面的吸附特性，在一定的壓力下，被測樣品顆粒(吸附劑)表面在超低溫下對氣體分子(吸附質)具有可逆物理吸附作用，並對應一定壓力存在確定的平衡吸附量，通過測定出該平衡吸附量，利用理論模型來等效求出被測樣品的比表面積。該方法測定的是吸附質分子所能到達的顆粒外表面和內部通孔總表面積之和。氮氣因

其易獲得性和良好的可逆吸附特性，成為最常用的吸附質。樣品的比表面積是通過其表面密排包覆(吸附)的氮氣分子數量和分子最大橫截面積來表示。實際測定出氮氣分子在樣品表面平衡飽和吸附量( $V$ )，通過不同理論模型計算出單層飽和吸附量( $V_m$ )，進而得出分子個數，採用表面密排六方模型計算出氮氣分子等效最大橫截面積( $A_m$ )，即可求出被測樣品的比表面積。計算公式如下：

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{22400 \cdot W} \times 10^{-18} \text{ (m}^2/\text{g)}$$

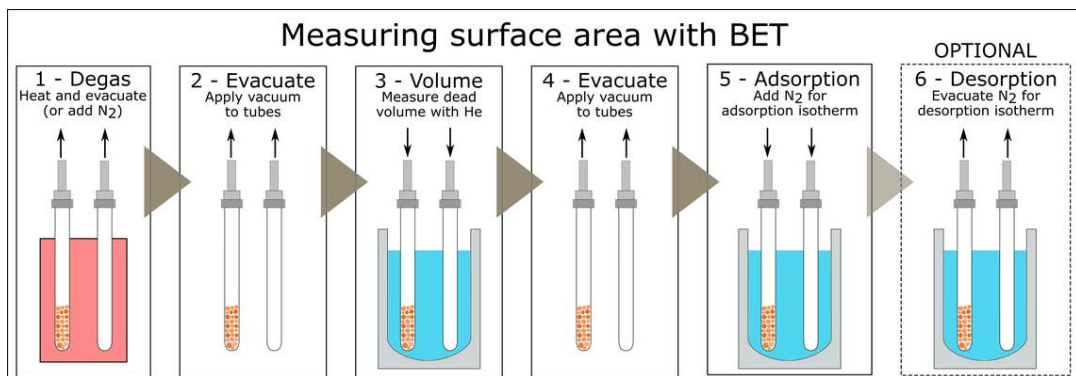
$S_g$ ：被測樣品比表面積

$V_m$ ：標準狀態下氮氣分子單層飽和吸附量

$A_m$ ：氮分子等效最大橫截面積

$W$ ：被測樣品質量

$N$ ：亞佛加厥常數



圖一、BET 法量測表面積示意圖

## (二) 紫外光-可見光光譜儀(UV-visible Spectroscope)

紫外光可見光光譜儀常用於分析水中之非金屬分子或離子化合物，能針對不同化合物中特殊吸光之官能基，進而分析外觀不具明顯顏色的物質。分光光度計的原理主要是利用可見光及紫外光之燈管(Lamp)為光源，通過濾光鏡調整色調後，聚焦後通過單色光分光鏡，經過狹縫選擇波長，使之成為單一且特定波長的光線，最後射入樣品管中之水溶液中，再射入光電管中將其光能轉換成為電器訊號，藉由樣品溶液及空白溶液間所吸收之相對能量強度便可從此推測出待測物之濃度。

比爾吸收定律(Beer's Law)是運用於光學中的基本定律，是由 Pierre Bouguer 與 Johann Heinrich Lambert 各別在 1729 年和 1760 年說明物質對光的吸收程度和吸收介質厚度之間的關係，然而 August Beer 在 1852 年提出光的吸收和吸光物質的濃度有

關，將兩者統整過後得到關於光吸收的基礎定律，Bouguer— Lambert— Beer Law，又簡稱為 Beer's Law。

Beer's Law 公式如下：

$$A = -\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{T} = \epsilon l c$$

$A$ ：吸光度

$l$ ：介質厚度

$I_0$ ：入射光強度

$\epsilon$ ：待測物莫耳吸收係數

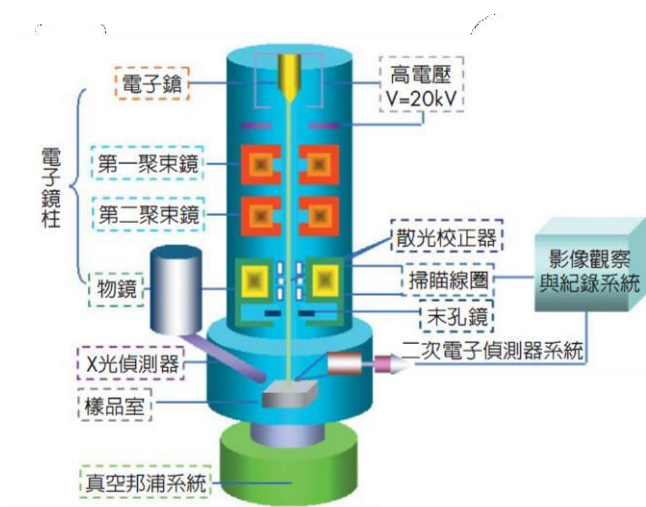
$I_t$ ：透射光強度

$c$ ：待測物濃度

$T$ ：透光度/透射比

### (三) 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)

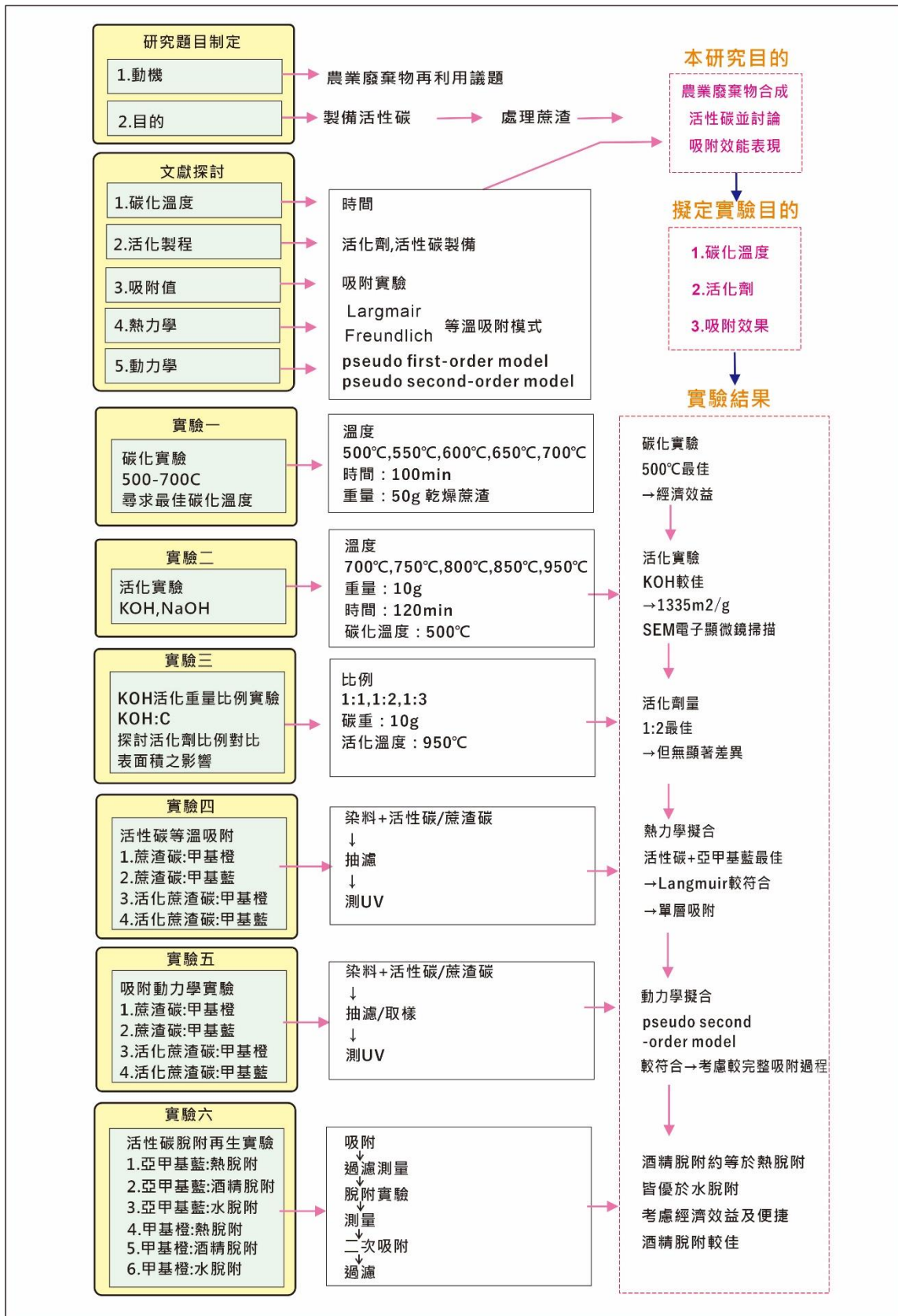
掃描式電子顯微鏡的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃描線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃描。基本構造圖如圖。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、特徵 X 光等。而在 SEM 中主要偵測二次電子及背向散射電子來進行成像，二次電子是樣品表面被擊所釋放出來電子，只有表面下約 5~50nm 的二次電子才有機會脫離表面被偵測到，因而可以得到表面凹凸的影像；背向散射電子是電子束與樣品之間發生彈性碰撞而被反射回去的電子，其帶有元素成分的訊息，原子序越高，背向散射電子越多，因此在背向射電子的影像中，越亮的部分代表原子序越大的區域。



圖二、掃描式電子顯微鏡基本構造圖

# 肆、研究過程與方法

## 一、實驗流程圖



圖三、實驗流程圖

## 二、文獻蒐集

### (一) 生物碳

生物碳主要由生質物如木材、樹葉、農業廢棄物等有機物質，在反應溫度小於 700 °C 且密閉空間限制氧氣的狀態下所產生的固態物質，一般含碳有機物直接於空氣中燃燒會生成灰燼 (ash)，生物碳在缺氧的熱裂解過程中會形成類似焦炭(charcoal)之殘餘物質，稱之為生物碳。

生物碳的組成元素主要為碳、氫、氧、氮、硫、磷、鉀、鈣、鎂、鈉、矽，其中碳含量大多高於 60%，礦物質則存在於灰燼中，生物碳中含有大量植物所需的營養元素，隨製備溫度的升高，生物碳的碳和氮的濃度因燃燒和揮發而降低，而鉀、鈣、鎂和磷的濃度則隨製備溫度的升高而增加；化學官能基之組成則包括甲烷基、芳香結構、羧基、酚羥基、羰基、內酯、吡喃 酮、酸酐等；生物質在高溫條件下所生成之生物碳具有高比表面積及高孔隙度，使其吸附能力增強。

### (二) 活性碳製備過程

活性碳的製備過程包含焦化、活化和碳化三種基本步驟。活化目的是使碳結構產生組織缺陷，因而增加碳結構的孔隙；碳化步驟是為了去除其中的水分，使有機化物碳化。

焦化(Scorch) 首先的步驟包括脫水及焦化，將原料加熱，在 400°C至 600°C的溫度下乾燥，並使原有的有機物大約 80%焦化。焦化是在缺氧及高溫的條件下，將原料熱解形成多裂孔性的結構體。在焦化期間大部分的非碳元素，例如一些揮發物如氫、氧、氮、硫等藉由原料之裂解程序而以揮發性氣體產物被去除，像是以焦油或是氣體排出。釋出後，此焦化產物碳原子組合成芳香族環之頁片和鏈條所構成的焦炭結構，而焦炭的孔隙就是由介於層間的切縫所造成。由於非常不規則，故會形成一些裂隙，這些裂隙將會在活化程序中，形成更發達的微孔結構。由此得知，經過焦化步驟後所得的焦炭已具有基本孔隙的結構。而影響焦化的主要因素包括碳化的溫度、升溫的速度、高溫爐內停留的時間還有原料的性質，這些因素都會影響到活性碳焦化的熱裂解程度、焦炭的結構和產率。

碳化(carbonization, char) 隨著焦化溫度的提高或是時間的延長，尤其是在裂解階段，焦炭重量會有明顯的損失，所以密度會降低。但當整體密度降低到一定程度之後，就會有些許的增加，這可能是由於膠結現象導致孔隙度降低，或者是因為焦油沉澱或分解填充孔隙所造成的影響。焦化是一種把脂肪族(鏈狀)轉變成芳香族(環狀)的反應。焦化過程結束後，經常會有碳氫化合物形成而附著在焦炭結構上，將孔隙阻塞，所以必須經由活化過程去除碳氫化合物，再經由碳化再次裂解形成更多的孔隙。

活化(activation) 活化法分為物理性活化和化學性活化兩種；物理性活化大部分使用氣體或水蒸氣的方法進行活化的步驟，而化學活化則是將欲活化的含碳性物質浸泡在化學藥劑之內，或是在活化過程中注入化學藥劑(氯化鋅或是磷酸)，利用化學藥效使其孔洞直徑擴大，使比表面積增加。

### (三) 活性碳孔隙特性

國際純粹與應用化學協會(IUPAC)所定義的孔隙孔徑分類，大於 50nm 以上為大孔，介於 2nm 至 50nm 則為中孔，介於 0.7nm 至 2nm 則稱為超微孔，小於 0.7nm 為極微孔。此分類法為 Dubinin 於 1960 年提出而後被 IUPAC 所接受。而各種活性碳的孔徑對於吸附性能有不同的貢獻，依據 1970 年 Smisek 所提出，大孔的比表面積約為 0.5m<sup>2</sup>/g，中孔的比表面積約為 20~70m<sup>2</sup>/g，微孔的比表面積約為 400~1000m<sup>2</sup>/g，由此可知活性碳的總比表面積是由微孔是否發達來決定。活性碳的吸附作用大部分於微孔內，其吸附能力取決於微孔的發達與否。但也指出大孔與中孔的重要性，大部分的微孔並非直接分佈在通向外表的外表面，主要是通過大孔與活性碳表面接觸，而其大孔的分支多為中孔，這些中孔又連接了許多微孔，活性碳的吸附作用是透過以大孔做為通道，並由中孔分散給眾多微孔為基礎。因此活性碳的吸附性能好或壞，關係到表面孔隙結構是否有發達的微孔及排列分佈均勻的大孔、中孔。對於在吸附過程中，吸附劑的孔徑大小與吸附質的分子大小是有關連性的，吸附質的分子能進入吸附的孔徑才是有效孔徑。因此選擇吸附劑時應考慮其吸附質分子大小是否適合。



#### (四) 活性碳吸附原理

- 1、物理吸附：吸附質與吸附劑之間以凡德瓦爾力作為吸引力將兩者結合。由於吸附物與吸附質之間是以較弱且沒有選擇性的凡德瓦爾力相互吸引，當溶液中溶質與吸附劑間的吸引力大於溶質與溶劑間之吸引力時，溶質即被吸附於吸附劑上，吸附物並非被固定於吸附劑上，一旦外部濃度降低或溫度上升，就容易發生脫附的現象，因此物理吸附有多層吸附、不具選擇性、可逆、快速等特性。
- 2、化學吸附：吸附質與吸附劑因兩者的電子相互作用後，以化學鍵的方式相互結合且因為涉及電子的轉移故會使吸附劑與吸附質的電性、化性有所改變。化學吸附的特性為單層吸附、具選擇性、不可逆等特性。

表三、物理吸附與化學吸附比較

	物理吸附	化學吸附
吸附質、劑之間的力	凡德瓦力(Van der waals force)	化學鍵力
吸附能	<10 (Kcal/mole)	>10 (Kcal/mole)
可逆與否	可逆	不可逆
選擇性	不具選擇性	具選擇性
吸附層	多層吸附	單層吸附
吸附速度	快，活化能小	慢，活化能大

#### (五) 吸附等溫模式

等溫吸附模式為在固定溫度條件下，探討吸附量(單位質量的吸附劑所能吸附溶質的量)，與平衡濃度之間的關係。最常使用之固、液相間的吸附等溫線為 Langmuir、Freundlich 等模式之等溫線。

##### 1、Langmuir 等溫吸附模式：

Langmuir 在 1916 年建立了在定溫度下氣體分子在固體表面單層吸附量與氣體力(溶液則為濃度)的單層吸附理論，其相關假設如下：

- (1) 吸附點位分佈吸附劑固體表面，且每個吸附點位只能吸附一個分子。
- (2) 各吸附點位對吸附質親和力相同。
- (3) 固體表面單一分子層最大吸附容量為單層之飽和吸附效應。
- (4) 每一個吸附點位彼此之間互不影響。

Langmuir 等溫吸附式如下：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L}$$

$C_e$  為最終平衡濃度 (mg/mL)

$q_e$  為最終平衡吸附量 (mg/g)

$K_L$  為 Langmuir 等溫吸附方程式常數(Langmuir constant)

$q_L$  為單層飽和吸附量

於 Langmuir 模式中，若以  $\frac{C_e}{q_e}$  對  $C_e$  作圖之線性關係的斜率為  $\frac{1}{q_L}$ ，截距為  $\frac{1}{q_L K_L}$ ，

即可得此吸附劑對吸附質之最大吸附量與吸附平衡

## 2、Freundlich 等溫吸附模式

Freundlich 在 1909 年提出此經驗方程來描述平衡狀態時溶質於固相及水相間分布的情形，其假設為吸附發生於異質表面上且每一個吸附位點具有不同的吸附能量，也就是每一個吸附位點不完全相同。

Freundlich 等溫吸附式如下：

$$q_e = K_F C_e^n$$

將雙邊取對數後：

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

$C_e$  為最終平衡濃度 (mg/mL)

$q_e$  為最終平衡吸附量 (mg/g)

$K_F$  與  $n$ : Freundlich constant(Freundlich 等溫吸附常數)

依照  $n$  的不同可將吸附分為三種情況：

$n > 1$ ，表示有利吸附

$n < 1$ ，表示不利吸附

$n = 1$ ，表示呈線性關係

## (六) 動力學反應方程

### 1、速率方程

化學反應速率方程是利用反應物濃度或分壓計算化學反應的反應速率的方程。對於一個化學反應  $m\mathbf{A} + n\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$ ，化學反應速率方程(與複雜反應速率方程相比較)的一般形式寫作：

$$r = -\frac{1}{m} \frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = k[\mathbf{A}]^x [\mathbf{B}]^y$$

在上式中，x 與 y 稱為該反應物的反應分級數，或稱作部分級數(partial orders)。因此，反應對 A 是屬於 x 級反應，對 B 而言為 y 級反應。而所有反應分級數的代數和稱為反應級數，或稱作反應總級數(overall order)，在此例子也就代表反應總級數為 x+y 級。而上式中的 x 跟 y 或是 x+y，也既是所謂的反應級數，除了可以是一級、二級、三級以外，還可以是零級、分數級或負數級甚至是無理數級，或是跟隨反應條件(pH 值、濃度)而變化，甚至速率方程中還可以出現反應產物的濃度項。

下表四為各級反應之對應方程：

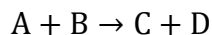
表四、各級反應之對應方程

	Zero order	First order	Second order	nth order (g = 1-n)
Rate Law	$-d[\mathbf{A}]/dt = k$	$-d[\mathbf{A}]/dt = k[\mathbf{A}]$	$-d[\mathbf{A}]/dt = k[\mathbf{A}]^2$ <sup>[22]</sup>	$-d[\mathbf{A}]/dt = k[\mathbf{A}]^n$
Integrated Rate Law	$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}]_0 - kt$	$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[\mathbf{A}]} = \frac{1}{[\mathbf{A}]_0} + kt$ <sup>[22]</sup>	$[\mathbf{A}]^g = [\mathbf{A}]_0^g - gkt$ [Except first order]
Units of Rate Constant (k)	$\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{s}}$	$\frac{1}{\mathbf{s}}$	$\frac{1}{\mathbf{M} \cdot \mathbf{s}}$	$\frac{\mathbf{M}^g}{\mathbf{s}}$
Linear Plot to determine k	$[\mathbf{A}]$ vs. $t$	$\ln([\mathbf{A}])$ vs. $t$	$\frac{1}{[\mathbf{A}]}$ vs. $t$	$[\mathbf{A}]^g$ vs. $t$ [Except first order]
Half-life	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[\mathbf{A}]_0}{2k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[\mathbf{A}]_0}$ <sup>[22]</sup>	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[\mathbf{A}]_0^g (1 - 2^{-g})}{gk}$ [Limit is necessary for first order]

### 2、偽級數反應

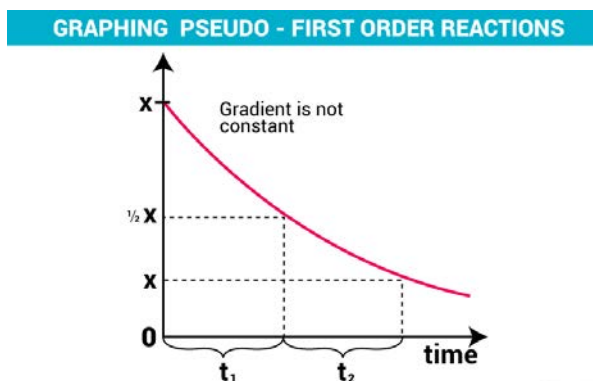
一個偽一級反應(Pseudo first-order reaction)可被定義為一二級(second-order)或雙分子反應(bimolecular reaction)其反應狀況類似一級反應(first-order reaction)

當一種反應材料與另一種物質相比大大過量或保持在恆定濃度時，就會發生這種反應。首先，本質上看起來是二級反應，但在仔細分析時，其近似為一級反應。假定某二級反應如下：



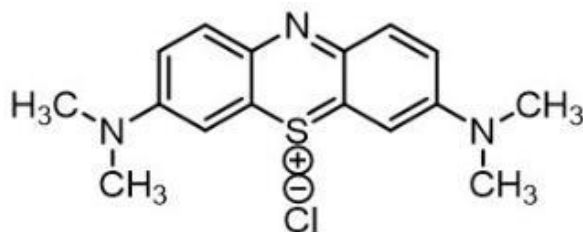
該反應取決於 A 和 B 的濃度，且其中一種成分的存在量大大過量，因此其濃度幾乎不會隨著反應的進行而變化。因此，如果反應物 B 大量過量並且 B 的濃度與 A 差異很大，則該反應被認為是關於 A 的偽一級反應。如果反應物 A 大量過量並且與 B 相比，A 的濃度非常高，此反應被認為是關於 B 的偽一級反應。

相同的，偽二級反應亦為同樣道理，某三級反應中，一項反應物大大過量且反應前後濃度相近，則可視為關於另外兩反應物之偽二級反應(Pseudo second-order reaction)。



圖四、偽一級反應之反應曲線

### (七) 亞甲基藍

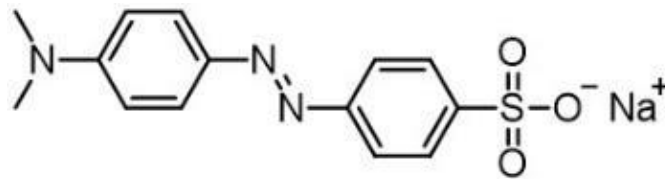


圖五、亞甲基藍結構式

化學式  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ，亞甲基藍又稱為亞甲藍，是一種芳香雜環化合物，為深綠色青銅光澤結晶或粉末，可溶於水和乙醇，亞甲基藍廣泛應用於化學指示劑、染料、生物染色劑和藥物方面。在化學實驗中，分析亞甲基藍可用作化學試劑中的吸附指示劑，也可用以沉澱高氯酸鹽和銻酸鹽，催化光度測定硒和鉬等。

亞甲基藍在 UV-Vis 的檢測下有效波長在 665nm，實驗中便是使用 UV-Vis 來檢測活性炭對亞甲基藍的吸附性能。

#### (八) 甲基橙



圖六、甲基橙結構式

化學式  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ，以紫外光可見光光譜儀分析甲基橙濃度，分別為甲基橙在酸性及鹼性環境的分析光譜。其中 465nm 為甲基橙在 pH 值大於 4.3 的特性吸收峰，而 508 nm 則為甲基橙在 pH 值小於 2.3 的特性吸收峰。甲基橙特性吸收峰附近並沒有其他干擾性的吸收峰存在，而且此二特性吸收峰並不會因 pH 值的改變而影響其吸收係數。在酸性及鹼性環境下，甲基橙濃度與光吸收度之關係，根據 Beer-Lambert Law，於酸性及鹼性下分別以特性吸收峰 508 與 465nm 求出兩條甲基橙濃度—吸收度校正曲線，如下方所示：

- 1、 pH >4.5 Conc.=40.7758×Abs.
- 2、 pH <2.0 Conc.= 23.3018×Abs.

其中 Conc 表示濃度單位為  $\mu\text{M}$ ，而 Abs.為吸收度值，此二式在濃度低於  $70\mu\text{M}$  適用。當鹼性反應時以 465nm 為分析基準而酸性反應則以 508nm 為分析基準。若 pH 值落於較不確定之範圍則先以濃氫氧化鈉或鹽酸溶液(10N)調整 pH 值至鹼性或 pH 值小於 2 後再以相當的校正曲線求出濃度。由於加入的酸液或液體積很少故不再扣掉其造成的體積變化。

## (九) 活性碳再生

活性碳的再生指的是藉由物理或化學方法在不破壞活性碳原有的結構下，將吸附於活性碳活性碳孔洞的吸附質予以去除，恢復其原有吸附效能，使其擁有重複利用之特性。

活性碳再生的機制主要有六種：

1. 改變吸附質的化學效能
2. 用對吸附質親和力強的溶劑萃取。
3. 用對活性碳親和力比吸附值大的質把吸附值換出來，使其脫附。
4. 藉由外部加熱提高溫度來改變平衡條件。
5. 降低溶劑中溶質的濃度。
6. 使吸附物分解或氧化而除去。

因此依據上述機制延伸出多種再生方法，在本實驗中則是以熱脫附法及脫附劑再生法進行脫附實驗，並比較兩種方法的再生效能。

### 1、熱脫附法

熱脫附法是在高溫條件下，將吸附飽和的活性碳中的吸附質進行脫附或熱分解，使活性碳原被吸附質填充的孔洞變的通透，從而恢復其吸附性能。

### 2、脫附劑再生法

脫附劑再生法是利用活性碳、溶劑與被吸附質三者之間的相平衡關係，通過改變溫度、溶劑的 pH 值等條件，打破吸附平衡，使吸附質從活性碳中脫附下來。在使用溶劑的不同又可分為無機溶劑再生法和有機溶劑再生法。

- (1) 無機藥劑再生：是指用無機酸或鹼等藥劑使吸附質脫除，又稱酸鹼再生法。  
例如用氫氧化鈉溶液洗滌吸附高濃度酚的碳，脫附的酚以酚鈉鹽被回收。
- (2) 有機溶劑再生：採用乙醇、苯、丙酮及甲醇等有機溶劑，萃取吸附活性碳中的吸附質。例如吸附高濃度酚的碳、焦化廠煤氣洗滌廢水用活性碳處理後的飽和碳等均可用有機溶劑再生。

目前，活性碳再生效率評價方法主要有穿透取線法、吸附等溫線試驗法及在吸附試驗法。本實驗則是以再吸附試驗法來計算再生效率。

其原理為將再生碳與原先吸附飽和的碳採用完全相同的條件進行再次吸附實驗，並觀察達到兩次吸附飽和時的吸附量，由再生碳的吸附量( $C_{de}$ )與吸附完成時的吸附量( $C_{ad}$ )之比值來得到再生效率  $Desorption(\%)$ 如下。

$$Desorption(\%) = \frac{C_{de}}{C_{ad}} \times 100\%$$

## 伍、研究方法

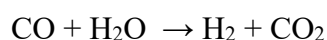
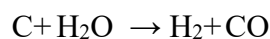
### 一、活性碳基本製程

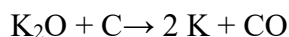
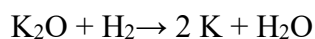
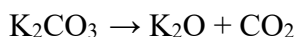
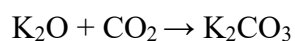
- (一) 蔗渣置於烘箱以 105°C 烘乾一天
- (二) 稱取 100g 乾燥材料倒入密閉容器內，置入高溫爐。以升溫速率 10°C/min，於 100°C 以 100ml/min 之流速通入氮氣，並加熱至實驗溫度，此缺氧狀態下，蔗渣熱裂解為焦炭，降溫至 100°C 時停止供應氮氣。
- (三) 秤取 5g 於另一容器中，與活化劑、去離子水混合。
- (四) 放置 105°C 烘箱 24 小時，等待其乾燥。
- (五) 取出置於高溫爐中，以 10°C/min 之升溫速率加熱，溫度至 100°C 通入氮氣，流量 100ml/min，並加熱至實驗溫度，降溫至 100°C 時停止供應氮氣。
- (六) 加入適量鹽酸，進行酸洗並用磁石攪拌機攪拌一天。
- (七) 取出後，以去離子水清洗至濾液呈中性，於 105°C 烘箱烘乾，製得活性碳。

### 二、兩種活化劑活化反應式

#### (一) 氫氧化鉀(KOH)

由於 KOH 與 C 的反應中會反應產生  $K_2O$ 、 $K_2CO_3$  等副產物，再進行活化反應，故反應式較多，詳細 7 條反應式如下：





## (二) 氫氧化鈉(NaOH)



## 三、實驗流程

### (一) 實驗一：活性碳碳化實驗—比較不同溫度

#### 1、操縱變因—溫度

溫度上升幅度：50°C，從 500°C~700°C

表五、活性碳碳化實驗的組別與對應溫度

組別 (Carb./Char)	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05
對應溫度	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C

#### 2、控制變因—數量與時間

份數：每組 5 份

重量：每份 50 克的乾燥蔗渣

時間：每組 100 分鐘

### (二) 實驗二：活性碳活化實驗—比較不同活化劑

#### 1、操縱變因—溫度

活化劑種類—KOH、NaOH

表六、活性碳活化實驗組別與溫度

組別(Act.)	A-01	A-02	A-03	A-04	A-05
對應溫度	700°C	750°C	800°C	850°C	950°C

#### 2、控制變因—數量、時間、碳化、活化溫度

份數：每組 5 份

重量：每份 5 克

時間：每組 120 分鐘

碳化溫度：皆為 500°C (最符合碳化效益之溫度)



### (三) 實驗三：KOH 活化不同重量碳比例實驗

#### 1、 操縱變因—碳比 KOH 重量比

表七、KOH 活化實驗組別與比例

組別(Pro.)	P-01	P-02	P-03
對應比例	1 : 1	1 : 2	1 : 3

#### 2、 控制變因

取實驗三最佳效果之組別進行實驗，固定碳重 10 克，活化溫度 950°C 進行實驗。

### (四) 實驗四：活性炭等溫吸附實驗

#### 1、 蔗渣碳—甲基橙

- (1) 在 5 個 100 ml 燒杯內分別加入 15、20、30、40、50 ml，50 ppm 甲基橙與 0.1 g 蔗渣碳。
- (2) 在室溫下，以 500 rpm 的轉速攪拌反應 24 小時。
- (3) 反應後利用抽氣過濾收集濾液並使用 UV-Visible 檢測其濃度。

#### 2、 蔗渣碳—亞甲基藍

- (1) 在 5 個 100 ml 燒杯內分別加入 40、44、48、56、64 ml，50ppm 亞甲基藍與 0.1 g 蔗渣碳。其他步驟與 1 相同。

#### 3、 活化蔗渣碳—甲基橙

- (1) 在 5 個 200 ml 燒杯內分別加入 93.75、100、106.25、137.5、150 ml 之 200ppm 甲基橙與 0.05g 之活化蔗渣碳。其他步驟與 1 相同。

#### 4、 活化蔗渣碳—亞甲基藍

- (1) 在 5 個 200 ml 燒杯內分別加入 100、106.25、112.5、125、150 ml，200ppm 亞甲基藍與 0.05g 之活化蔗渣碳。其他步驟與 1 相同。



圖七、活性炭等溫吸附實驗示意圖

## (五) 實驗五：吸附動力學實驗

### 1、 蔗渣碳—甲基橙

- (1) 在 1000 ml 的燒杯中加入 400 ml，50 ppm 甲基橙與 2.0 g 蔗渣碳。
- (2) 在室溫下，以 500 rpm 的轉速攪拌反應，並在不同的反應時間取樣。
- (3) 反應後利用抽氣過濾收集濾液並使用 UV-Visible 檢測其濃度。

### 2、 蔗渣碳—亞甲基藍

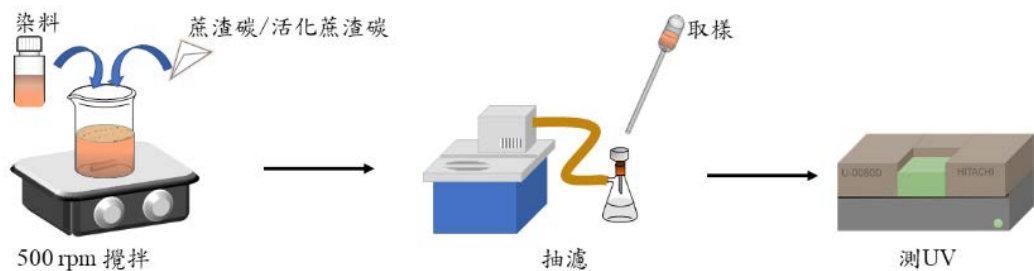
- (1) 在 1000 ml 的燒杯中加入 400 ml，50 ppm 亞甲基藍與 1 g 蔗渣碳。其他步驟與 1 相同

### 3、 活化蔗渣碳—甲基橙

- (1) 在 1000 ml 的燒杯中加入 500 ml，50 ppm 甲基橙與 0.1 g 活化蔗渣碳。其他步驟與 1 相同

### 4、 活化蔗渣碳—亞甲基藍

- (1) 在 1000 ml 的燒杯中加入 700 ml，50 ppm 亞甲基藍與 0.1 g 活化蔗渣碳。其他步驟與 1 相同。



圖八、吸附動力學實驗示意圖

## (六) 活性碳脫附再生實驗

### 1、 活性碳脫附再生實驗—亞甲基藍

- (1) 在兩個 200ml 燒杯中皆加入 125ml、200ppm 亞甲基藍溶液與 0.05g 活化蔗渣碳與進行吸附，其餘吸附實驗流程與實驗四之 1 相同。
- (2) 將平衡後溶液以濾紙進行過濾，並測量濾液及活性碳之體積、質量。
- (3) 以兩種不同脫附方法進行脫附。

#### [1] 脫附劑再生法：

這部份使用了兩種脫附劑分別為水及酒精各 125ml 來進行實驗，持續時間為 24 小時。

#### [2] 熱脫附法：

- I. 將活性碳至於高溫爐以 105°C 乾燥。
  - II. 以升溫速率 15°C/min 將溫度逐漸提升至 800°C，同時亦以 100ml/min 速率導入氮氣，並持溫一小時，使有機物分解。
  - III. 冷卻後取出。
- (4) 測量脫附後活性碳之體積及質量。
  - (5) 根據實驗步驟 4 所測得之質量，等比例重新配製一 200ppm 亞甲基藍水溶液，並進行吸附，其餘吸附實驗流程與實驗四之 1 相同。
  - (6) 將平衡後溶液以濾紙進行過濾，並測量過濾後的濾液及活性碳之體積、質量，最後將兩次吸附後的溶液取樣並使用 UV-Visible 檢測其濃度。

## 2、活性碳脫附再生實驗—甲基橙

- (1) 在兩個 200ml 燒杯中皆加入 120ml、200ppm 亞甲基藍溶液與 0.05g 活化蔗渣碳與進行吸附，其餘吸附實驗流程與實驗四之 1 相同。
- (2) 將平衡後溶液以濾紙進行過濾，並測量濾液及活性碳之體積、質量。
- (3) 以兩種不同脫附方法進行脫附。
  - [1] 脫附劑再生法：

這部份使用了兩種脫附劑分別為水及酒精各 120ml 來進行實驗，持續時間為 24 小時。
  - [2] 熱脫附法：
    - I. 將活性碳至於高溫爐以 105°C 乾燥。
    - II. 以升溫速率 15°C/min 將溫度逐漸提升至 800°C，同時亦以 100ml/min 速率導入氮氣，並持溫一小時，使有機物分解。
    - III. 冷卻後取出。
- (4) 後續實驗步驟同活性碳脫附再生實驗—亞甲基藍

## 陸、實驗結果

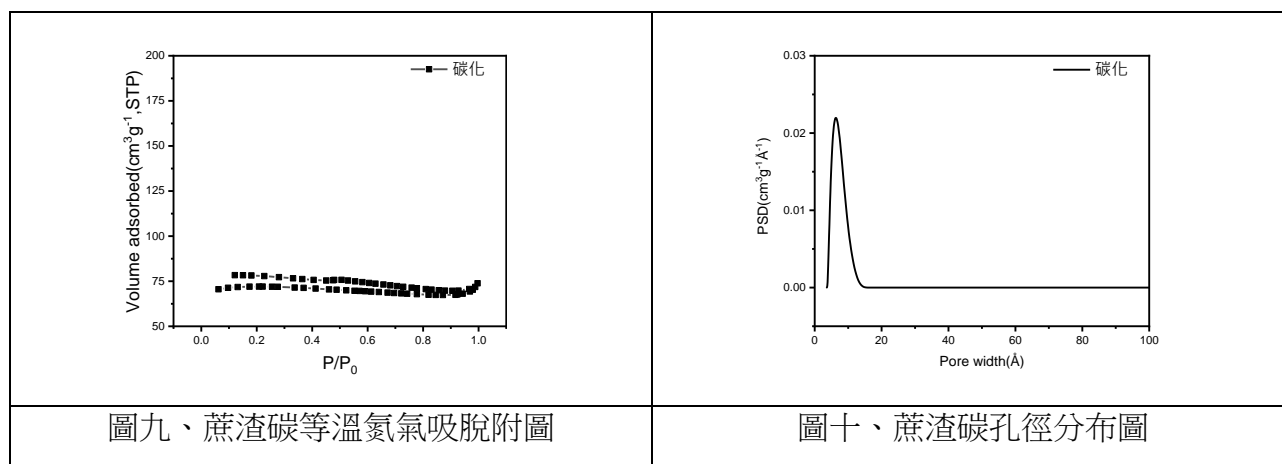
### 一、活性碳碳化實驗—比較不同溫度：

在考慮以不同碳化溫度進行燒製活性碳，來觀察活性碳的比表面積是否會受到碳化溫度的高低而產生不同的結果。由下表可得組 C-01 在碳化溫度為 500°C 下進行燒製所得的比表面積為 196 m<sup>2</sup>/g、C-02 在 550°C 下為 186 m<sup>2</sup>/g、C-03 在 600°C 下為 212 m<sup>2</sup>/g、C-04 在 650°C 下為 194 m<sup>2</sup>/g、C-05 在 700°C 下則為 232 m<sup>2</sup>/g。從這五組實驗數據中我發現在改變其碳化燒製溫度的不同並不會造成比表面積有太大的差異，考量經濟效益及初衷，應盡量降低成本及能源消耗，因此決定後續應用以 C-01 在 500°C 下自製的活性碳來進行。

表八、活性碳碳化實驗數據圖

組數	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (m <sup>2</sup> /g)
C-01	196	195	1.4	0.009
C-02	186	186	2.7	0.008
C-03	212	210	3.2	0.010
C-04	194	194	3.9	0.009
C-05	232	230	4.5	0.012

在碳化實驗過後，為了與活化後之活性碳能夠進行比較，因此我們先進行等溫氮氣吸脫附實驗與孔徑分布，以利後續之實驗分析。



圖九、蔗渣碳等溫氮氣吸脫附圖

圖十、蔗渣碳孔徑分布圖

### 二、在兩種活化劑和活化溫度中比較選出較佳者：

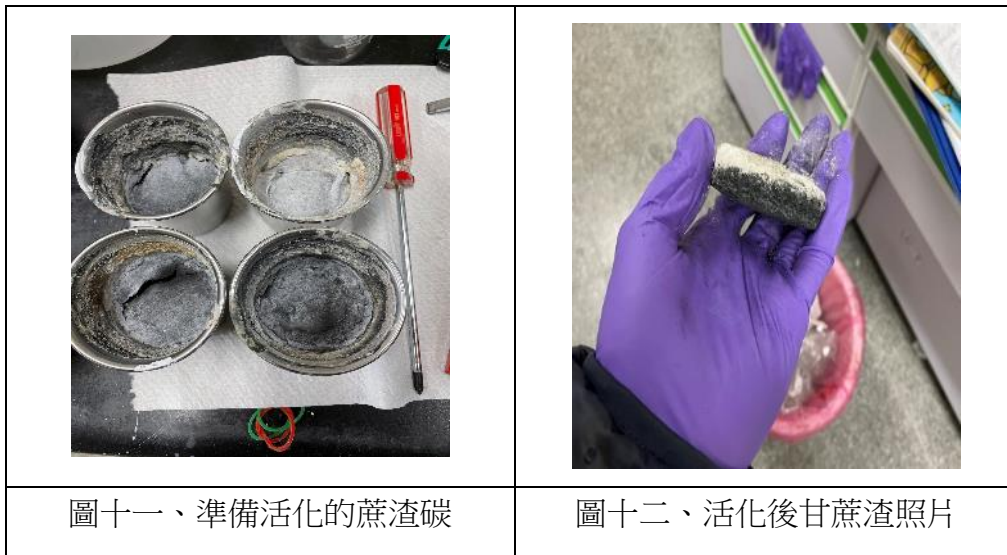
在實驗中，我們以 KOH 跟 NaOH 兩者作為活化劑進行使用，根據實驗結果(如下表)，我們可以得知，不論使用 KOH 或者 NaOH 進行反應，兩者的比表面積值皆會隨活化溫度上升而有較佳之比表面積。但整體而言，以 KOH 進行實驗之結果皆較 NaOH 所得之比表面積佳，以 KOH 進行活化最佳的比表面積為 1335m<sup>2</sup>/g，而 NaOH 的則為 1157 m<sup>2</sup>/g。

表九、以 KOH 作為活化劑活化蔗渣碳進行 BET 檢測結果

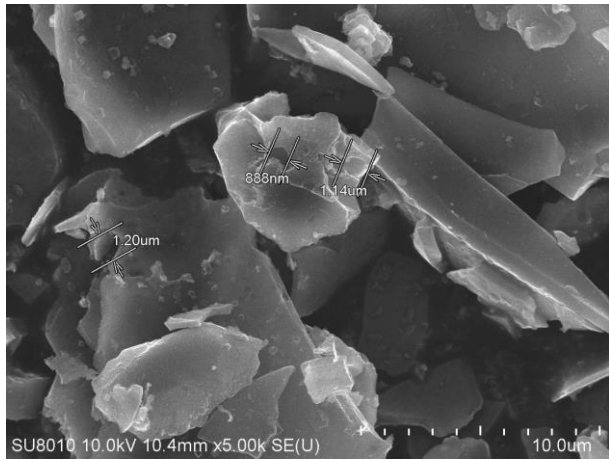
組數	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{micro}(m^2/g)$	$S_{meso}(m^2/g)$	$V_{total}(m^2/g)$
A-01(700°C)	959	486	473	0.387
A-02(750°C)	973	502	471	0.415
A-03(800°C)	1007	554	452	0.478
A-04(850°C)	1097	581	514	0.512
A-05(950°C)	1335	632	703	0.564

表十、以 NaOH 作為活化劑活化蔗渣碳進行 BET 檢測結果

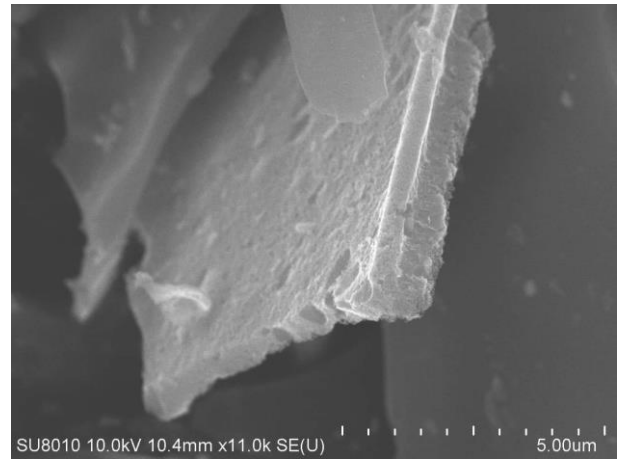
組數	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{micro}(m^2/g)$	$S_{meso}(m^2/g)$	$V_{total}(m^2/g)$
A-11(700°C)	883	420	463	0.328
A-12(750°C)	924	465	459	0.351
A-13(800°C)	964	498	450	0.392
A-14(850°C)	1014	562	547	0.462
A-15(950°C)	1157	602	561	0.493



為了觀察蔗渣活性碳其形貌，我們使用掃描式電子顯微鏡觀察碳化溫度 500 度活化溫度 950 度這組參數所製得活性碳的孔洞結構。

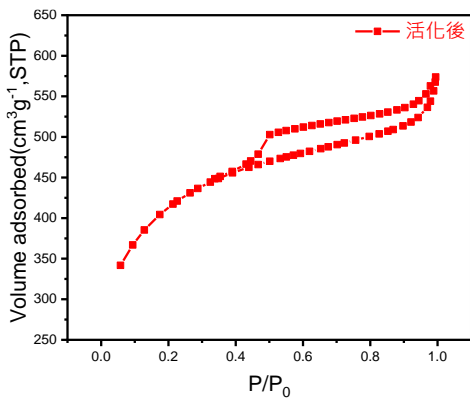


圖十三、A-05 之 SEM 電子顯微鏡掃描圖

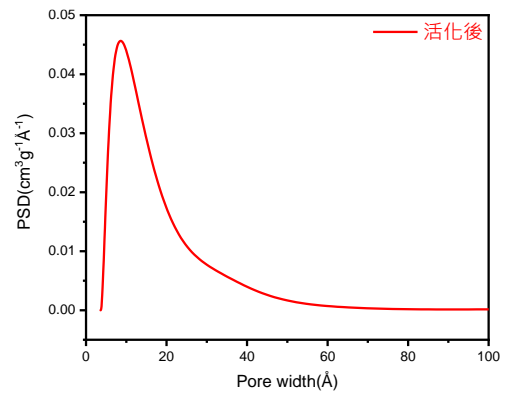


圖十四、A-05 之 SEM 電子顯微鏡掃描圖

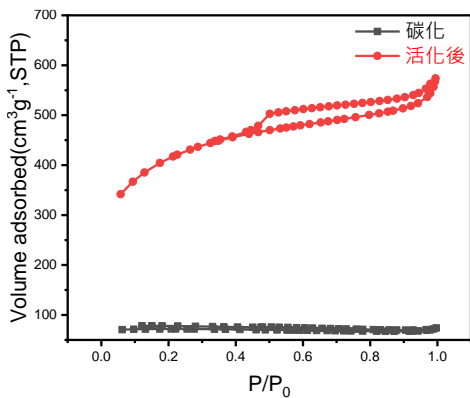
後續我們也將活化後的碳進行了等溫氮氣吸脫附實驗與孔徑分布，使我們能夠與單純只經碳化的結果做比較。



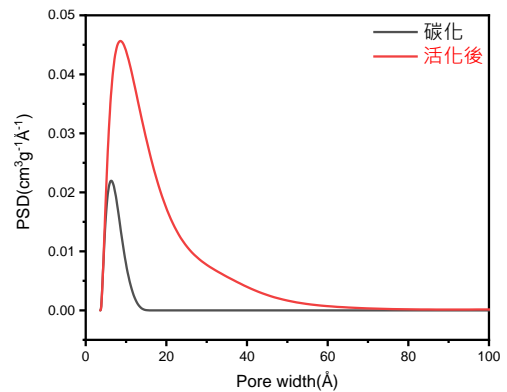
圖十五、KOH 活化蔗渣碳等溫氮氣吸脫附圖



圖十六、KOH 活化蔗渣碳孔徑分布圖



圖十七、碳化蔗渣與活化蔗渣碳等溫氮氣吸脫附疊合圖



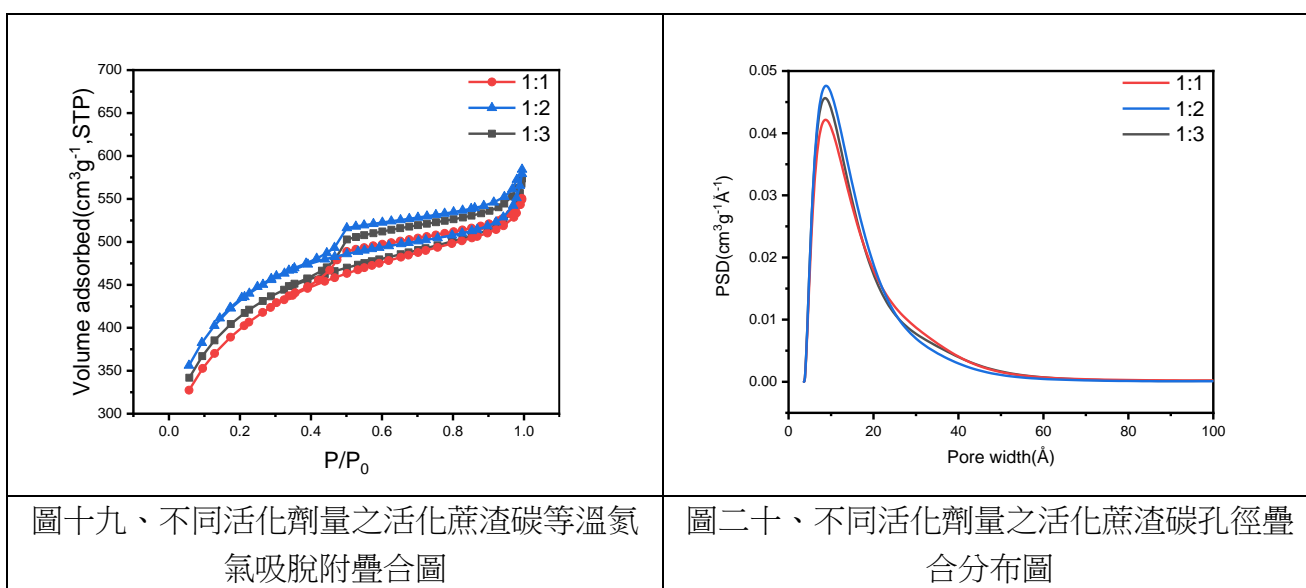
圖十八、碳化蔗渣與活化蔗渣碳孔徑疊合分布圖

在分布圖疊合後可見吸附效果在活化後有顯著提升，且孔徑分布上也可觀察到經由活化後的蔗渣碳孔徑寬度分布較廣且比表面積量也顯著增加。

表十一、活化劑量比例實驗結果

C : KOH	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{micro}(m^2/g)$	$S_{meso}(m^2/g)$	$V_{total}(m^2/g)$
1 : 1	1321	564	755	3.03
1 : 2	1375	592	781	2.87
1 : 3	1354	573	782	2.84

在這組實驗中，我們也對其進行了等溫氮氣吸脫附實驗與孔徑分布，使我們能夠將不同活化劑量下的活化蔗渣碳進行比較。



圖十九、不同活化劑量之活化蔗渣碳等溫氮氣吸脫附疊合圖

圖二十、不同活化劑量之活化蔗渣碳孔徑疊合分布圖

在不同活化劑量之活化蔗渣碳實驗後，透過實驗結果得知其在 1 : 2 的狀況下效果最佳，但是與其他組相比無顯著之變化，因此我們認定活化劑的量並不影響活化效果。

### 三、等溫吸附結果與濃度隨時間變化圖以動力學與熱力學進行分析

#### (一) 熱力學分析

透過擬合直線之數據結果發現不論活化前後蔗渣活性碳對甲基橙與亞甲基藍對 Langumir isotherm 擬合  $R^2$  值皆大於 0.99，且最大理論吸附量也與實驗結果相符，我們推論活化前後蔗渣碳對染料的吸附為單層的吸附模式，也由擬合直線斜率計算與實驗實際結果得出活化後蔗渣碳對染料之最大理論吸附量有顯著提升，間接推論活化增加吸附物之比表面積是一種有助於提升吸附能力的方法。

表十二、各組熱力學實驗擬合結果

	Langmuir isotherm	Freundlich isotherm
T-I-MB	<p>langmuir isotherm</p> $y = 0.0389x + 0.0176$ $R^2 = 0.9945$	<p>Freundlich isotherm</p> $y = 0.0873x + 2.9948$ $R^2 = 0.8344$
T-I-MO	<p>langmuir isotherm</p> $y = 0.0473x + 0.0462$ $R^2 = 0.9981$	<p>Freundlich isotherm</p> $y = 0.331x + 2.2997$ $R^2 = 0.8978$
T-A-MB	<p>langmuir isotherm</p> $y = 0.002x + 0.0017$ $R^2 = 0.9972$	<p>Freundlich isotherm</p> $y = 0.0569x + 5.9575$ $R^2 = 0.8316$
T-A-MO	<p>langmuir isotherm</p> $y = 0.0021x + 0.0007$ $R^2 = 0.9998$	<p>Freundlich isotherm</p> $y = 0.0183x + 6.0516$ $R^2 = 0.8546$



表十三、各組熱力學實驗數據

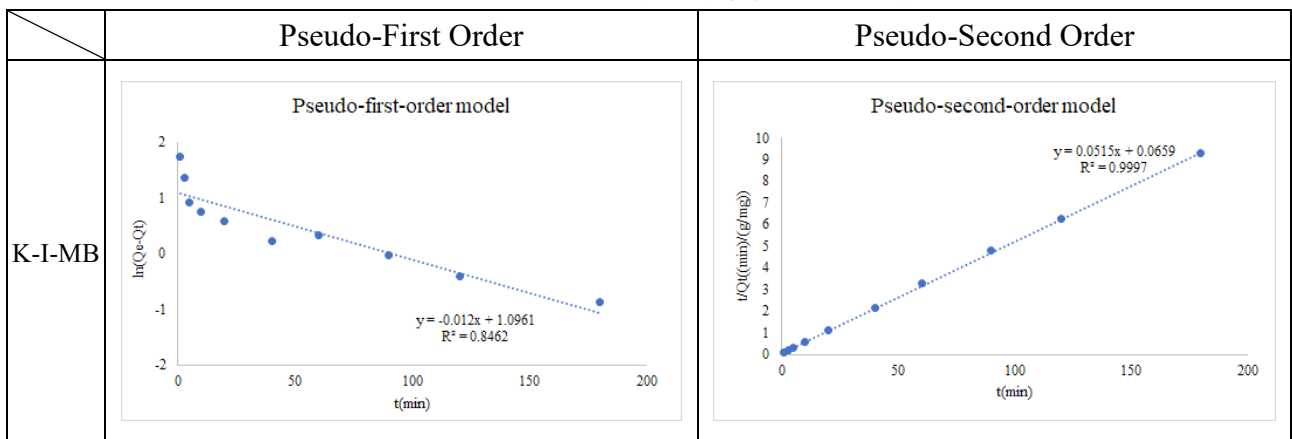
染料	吸附劑	Langumir isotherm			Fredulich isothrem		
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n
亞甲基藍	蔗渣碳	0.9945	25.706	2.21	0.8344	19.98	5.3163
	活化後	0.9972	500.00	1.1700	0.8316	386.64	17.575
甲基橙	蔗渣碳	0.9981	21.141	1.02	0.8978	9.97	5.4585
	活化後	0.9998	476.19	3.0000	0.8546	424.79	54.645

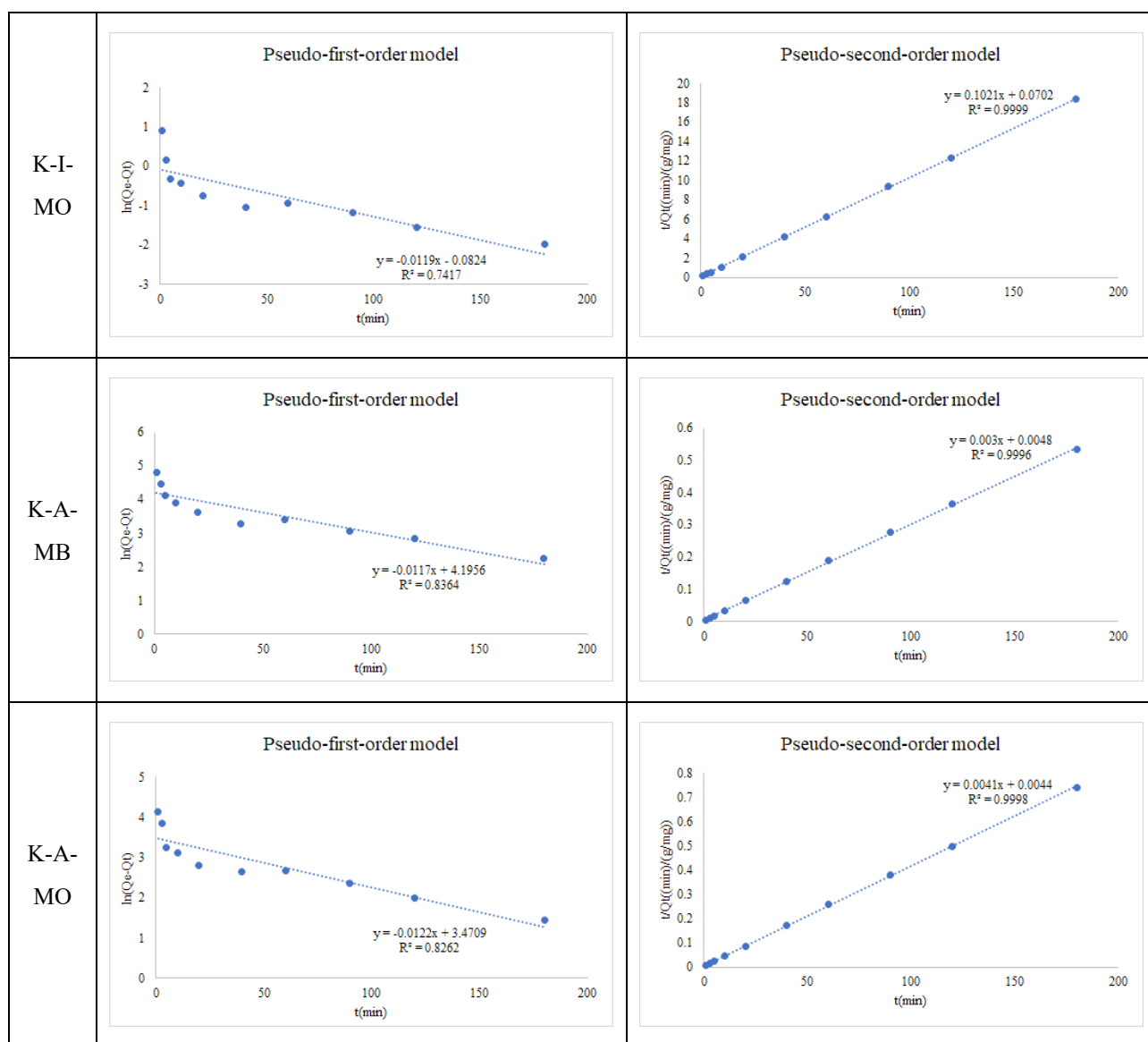
比較吸附甲基橙與亞甲基藍之吸附數據(上表十三)，可以見蔗渣碳對亞甲基藍的吸附能力較對甲基橙的吸附能力佳，但對兩者皆有明顯的吸附表現，由此推論，本實驗所用的蔗渣碳對吸附物不具有電荷選擇性，但透過結果可推論，蔗渣碳表面帶有較多部分負電荷對帶正電荷的亞甲基藍有較好的吸附效果。

(二) 動力學分析

將下方實驗數據進行擬合整理後，發現活化前與活化後蔗渣活性碳吸附甲基橙與亞甲基藍對 Pseudo-Second Order 擬合結果 R<sup>2</sup> 皆大於 0.99，且計算出的平衡時吸附量也較 Pseudo-First Order 實驗結果相近，因此 Pseudo-Second Order 更符合本實驗的吸附過程。而此 Pseudo-Second Order 方程代表為化學吸附模式，顯示了染料分子與吸附物之表面有發生電子的轉移或共有形成化學鍵的吸附作用。

表十四、各組動力學實驗擬合結果





表十五、各組動力學實驗數據

染料	吸附劑	Pseudo-First Order			Pseudo-Second Order		
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>2</sub>
亞甲基藍	蔗渣碳	0.8462	3.0	0.0120	0.9997	19.4	0.0404
	活化後	0.8364	66.4	0.0120	0.9996	333.3	0.0019
甲基橙	蔗渣碳	0.7417	1.1	0.0119	0.9999	9.8	0.1485
	活化後	0.8262	32.2	0.0122	0.9998	243.9	0.0037

觀察擬合的結果可知，相較於 Pseudo-First Order 的擬合結果，Pseudo-Second Order 較佳，原因為 Pseudo-First Order 的方程有侷限性，只適合對初始階段的吸附做描述，因此在實驗前幾分鐘因濃度大各點間較為線性關係，後隨著吸附而各點逐漸偏離。Pseudo-Second Order model 則是考慮更完整的吸附過程，可更真實描述本實驗之結果因此有較好的擬合結果。

#### 四、活性碳脫附再生實驗結果分析

##### (一) 脫附劑再生法

在脫附劑再生法之中，我們選用以酒精及水兩者進行比較，實驗數據如下

表十六、各組脫附劑再生實驗數據

染料	脫附劑	原先染料吸附量(mg)	再生後染料吸附量(mg)	再生效率
亞甲基藍	酒精	25.00	11.89	47.56%
	水	25.00	0	0
甲基橙	酒精	23.80	11.69	49.15%
	水	23.80	0	0

由實驗結果發現，以酒精做為脫附劑的活性碳有較好的再生效率，因此酒精在本實驗中是相對較好的脫附劑。比較酒精做為脫附劑的情況，觀察到吸附甲基橙相對於亞甲基藍有比較好的再生效率，推論是因為本實驗所合成出的活性碳表面帶有較多的負電荷，使其對帶正電荷的亞甲基藍有較強的吸附力，不利脫附的進行，導致吸附亞甲基藍的活性碳，再生效率較差；反觀甲基橙，因其電性與本實驗合成的活性碳相同，使吸附過甲基橙的活性碳，能更好的進行脫附。

##### (二) 熱脫附法

在熱脫附中選定了 600°C 和 700°C 兩個溫度進行實驗，實驗結果如下

表十七、各組熱脫附法實驗數據

染料	溫度	原先染料吸附量(mg)	再生後染料吸附量(mg)	再生效率
亞甲基藍	600°C	25.00	11.83	47.32%
	700°C	25.00	12.81	51.24%
甲基橙	600°C	23.80	11.35	47.68%
	700°C	23.80	12.29	51.64%

從上面的實驗數據中，可觀察到不管是在亞甲基藍或是在甲基橙下隨著溫度的上升，再生效率都有提升的現象。因此推論隨著熱脫附溫度的上升，再生效率都可以有效的上升，得到更好的脫附效果。且還可發現，以熱脫附法來進行脫附，相對於脫附劑脫附法的再生效率，受電性影響較小，活性碳吸附甲基橙或亞甲基藍兩者再生效率接近。

## 柒、問題與討論

### 一、碳化最佳溫度的比較與不同原料的影響：

透過文獻的蒐集和比較，各種不同的有機原料有各自不同之最佳溫度，在與其他種類碳化實驗之有機原料進行比較時，我們透過文獻可以得知部分原料之最佳碳化溫度或最高碳化溫度，其中包括：

(一) 蔗渣：最高碳化溫度 800°C

(三) 椰子殼：可碳化溫度 250°C~900°C

(二) 楸木：最佳碳化溫度 600°C

(四) 巴巴蘇：最高可碳化溫度 900°C

可見相關原料在約在 900°C 會是可碳化的極限溫度，但在我們所選用的蔗渣來說，最高可碳化溫度即為 800°C，因此我們將範圍設置在 500°C~700°C 之間的溫度進行碳化實驗並進行討論，在實驗結果中可見其效果在我們所實驗的溫度範圍內是無顯著差別的，但在一開始的實驗理念即是利用農業廢棄物進行活性碳製備，在這樣的狀況下我們便要討論其經濟效益，因此在反應的過程中，考慮經濟效益的狀況下溫度將會是影響效果優劣的關鍵，最終在其考量之下我們以 500°C 作為我們後續實驗所延續使用之碳化溫度，作為我們自製活性碳最終之最佳碳化溫度。

### 二、比表面積與常見活性碳來源比較：

在目前市售常見之活性碳來源有：木屑、椰子殼、稻殼、花生殼、玉米秸稈等，在這些常見的原料中，因為每種原料之物理結構不同，使其在活化後之比表面積皆有差距，部分原料再活化前先經過部分處理，包含不同的碳化溫度，或在原料中混入其他有助於活化反應之原料；並且活化劑的種類不同也會有所影響，其中包含常見之 KOH 和 NaOH 與其他較不常見但仍可使用之活化劑皆可進行實驗。

在不同的製備過程後，可得知活性碳比表面積範圍會有所不同，其中市面可見之活性碳比表面積在 500~1500 m<sup>2</sup>/g 間不等，會因用途不同而選用不同種類之活性碳，而價格通常隨比表面積上升而增加；在目前較近期的實驗中則有研發高比表面積的活性碳，其比表面積可達 3000~4500 m<sup>2</sup>/g 左右，屬於較為新型的特殊活性碳。

### 三、動力學擬合結果討論：

根據實驗結果，我們可以得知不論是吸附亞甲基藍還是甲基橙，其方程皆較貼近偽二級方程(Pseudo second-order reaction)，因其決定係數(R<sup>2</sup>)(Coefficient of determination)皆高於 0.999，遠大於偽一級方程(Pseudo first-order reaction)之 0.74~0.84。其開方根後的相

關係數(R)(Correlation coefficient)也高於 0.99995，亦較偽一級方程之 0.861~0.919 高。因此推測本實驗之反應較適合以偽二級反應解釋。

由文獻中可得知，本研究之染料吸附屬於化學吸附反應，即吸附質(亞甲基藍及甲基橙)對吸附劑(活性碳)會產生化學鍵，且此為不可逆反應。

#### 四、熱力學討論實驗結果偏向哪個方程

根據上方實驗結果及數據圖，可整理出本實驗所進行之等溫吸附實驗，擬合結果與 Langumir isotherm 較為符合，相較於 Fredulich isotherm，四種組合之回歸直線之決定係數( $R^2$ )之值皆高達 0.99(Fredulich isotherm 之  $R^2$  值約落在 0.8 至 0.95 之間)。根據文獻所述，可得知本實驗之擬合結果較偏向單層吸附模型，亦可從線性數據推論，當吸附劑(活性碳)具有較高比表面積時，其吸附效果較佳。

#### 五、脫附劑再生法與熱脫附法比較

根據文獻得知，在脫附劑再生法中，有些化學溶液劑會腐蝕活性碳表面，破壞活性碳的孔洞結構，降低活性碳的吸附量及其效能，但本實驗所選擇的脫附劑為水與酒精皆屬中性，因此較不用擔心此問題。

由實驗結果得知，雖然熱脫附法的再生效率略高於脫附劑再生法，但熱脫附法存在許多缺點，如：脫附過程是在高溫環境下進行因此需耗費大量能源、高溫的條件下控制不當易使活性碳燒為灰燼，使再生後活性碳量下降等不利因素。綜合以上，本實驗認為以酒精作為脫附劑的脫附劑再生法有較好的實用性，在未來若放大製程，我們認為以脫附劑再生法來進行脫附，會是較好的選擇。

### 捌、結論

- 一、碳化溫度在 500°C~700°C 時，透過 BET 的分析下可見效果無明顯差異，因此碳化溫度在經濟考量下效果最佳。
- 二、活化實驗的部分 KOH 作為活化劑的效果皆較 NaOH 佳，且溫度在 950°C 下，KOH 的比表面積為 1335m<sup>2</sup>/g 最佳。
- 三、吸附實驗結果可以得知，對亞甲基藍和甲基橙皆有吸附效果，但對亞甲基藍的吸附效果較甲基橙佳，因此我們推論自製的活性碳帶負電。
- 四、透過動力學分析甘蔗渣活性碳吸附甲基橙和亞甲基藍的實驗結果較符合偽二級方程 (Pseudo second-order reaction)，為化學吸附模式。

五、透過熱力學分析甘蔗渣活性碳吸附甲基橙和亞甲基藍的實驗結果較符合 Langumir isotherm model，為單層之吸附模式。

六、由脫附實驗結果可知，酒精脫附與熱脫附之效率兩者差異不大，再生效率約可達 50%，且皆優於水脫附，但在考量經濟效益與便捷性的情況下，以酒精脫附會是比较好的脫附方法

## 玖、未來展望

### 一、超級電容之應用：

根據文獻及許多活性碳的應用顯示，由於活性碳具有多孔洞，有利於製成電極儲存電量，常見的應用為製成活性碳超級電容。根據文獻，利用酚、糠醇等原料製作表面積達  $2,500-2,900\text{m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積達  $3.68\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中介孔含量達  $3.37\text{cm}^3/\text{g}$  之超級活性碳，在 1M 的硫酸電解液中，其電容特性高達  $650\text{F}/\text{g}$ 。可使用 Raman 顯微拉曼光譜儀來鑑定碳材之晶面結構。

電容又分為對稱性及非對稱性電容。對稱性電容可以銅片製成電極，搭配電解液及活性碳於夾層中，製成活性碳對稱性電容。非對稱性電容則可以將活性碳製成負極電極，搭配二氧化錳( $\text{MnO}_2$ )所製成之正極電極，再利用循環伏安法搭配 CV 圖去測量製成之活性碳超級電容，測得其循環電容率及最高理論電容值，並與市面所售之超級電容比較並衡量效益，更可以搭配石墨烯，再行製成電容並研究其效果。

### 二、探討不同農業廢棄物製成活性碳之差別

本研究只以甘蔗渣進行活性碳之製備，乃因其原料較近且較易取得。因此若有機會，本團隊將會就「各種農業廢棄物製成活性碳」之效益差別來進行研究。多數人選用椰子殼、菱角殼、花生殼等，結合文獻可推測製備活性碳需要軟、可壓縮製品且具有低的密度之農業廢棄物，如稻殼、大豆殼等。

並且，可研究更換不同原材料對最佳碳化溫度、最佳碳化時間、最佳活化溫度、最佳活化時間四項變因之影響根本因素，甚至推測某一具有已知條件之待測物之最佳碳活化時間及溫度。

## 拾、參考資料與其他

- 一、 Shaobin Wang, Huiting Li(2007). Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, *Dyes and Pigments*, 72, 308-314.
- 二、 E. Raymundo-Pin˜ero, P. Azar˜s, T. Cacciaguerra D. Cazorla-Amoro˜s, Linares-Solano, F. Be˜guin(2005). KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 43, 786–795.
- 三、 Minguang Dai(1998). Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon, *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 198, 6–10.
- 四、 郭宸茵(2021)。水熱法製備菱角殼活性碳條件對染料吸附能力之影響，崑山科技大學材料工程系，碩士論文。
- 五、 Kaustubha Mohanty, D. Das, M.N. Biswas(2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Chemical Engineering Journal* 115, 121–131.
- 六、 H M Yang, D H Zhang, Y Chen, M J Ran and J C Gu(2017). Study on the application of KOH to produce activated carbon to realize the utilization of distiller's grains, *Earth and Environmental Science* 69.
- 七、 Fernanda L. Seixas, Edvan V. Gol˜anves, Mara H. N. Olsena, Marcelino L. Gimenes and Nˆdia R. C. Fernandes-Machado(2017). Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Prepared by Activation with CO<sub>2</sub> and Bio Oil Recuperation, *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 57*, 139-144.
- 八、 C. S. Ajinomoh, Nurudeen Salahudeen(2017). Production of Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse, *SCIE Journals*, 16-22.
- 九、 E. F. Jaguaribe, L. L. Medeiros, M. C. S. Barreto, L. P. Araujo(2005). The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*.
- 十、 G. San Miguel, S. D. Lambert & N. J. D. Graham(2010). Thermal Regeneration of Granular Activated Carbons Using Inert Atmospheric Conditions, *Environmental Technology VOL.23*, 1337-1346.

## 【評語】 050209

利用農業廢棄物製成活性碳可用於吸附劑的生成，把廢物變成黃金。雖然實驗設計良好，理論基礎紮實。研究的熱忱也值得鼓勵，對熱力學及動力學的實驗嚴謹，有建立單層等溫吸附模式及 pseudo-second-order 反應級數。但是研究本身的創新性不足，需要再擴大整個研究的視野。鼓勵同學多思考、繼續保持愛科學的心。下面是針對實驗本身的一些建議：

1. pseudo-second-order 反應級數建立後，是對哪二種物質的濃度乘積或某一物質濃度的平方成正比？如何顯示了染料分子與吸附物之表面有發生電子的轉移或共有形成化學鍵的吸附作用？這些應有討論。
2. 甲基橙與亞甲基藍只是模式物，應該再實際測試想要吸附的目標物，證明有應用價值。



## 作品簡報

## 農業廢棄物合成活性碳 並討論其吸附效能之表現

高中組 化學科

---

# 壹、前言

## 碳源

在台灣每年的農業廢棄物相當的多，為了減少廢棄物並進一步的利用它，我們選擇將其運用製作活性碳。

項目	數量(公噸)
農產廢棄物	2,257,362
批發市場廢棄物	23,512
漁產廢棄物	118,734
畜產廢棄物	2,397,497
合計	4,814,640

在地糖廠製糖後所產生的蔗渣與在實驗室取樣後的樣本。



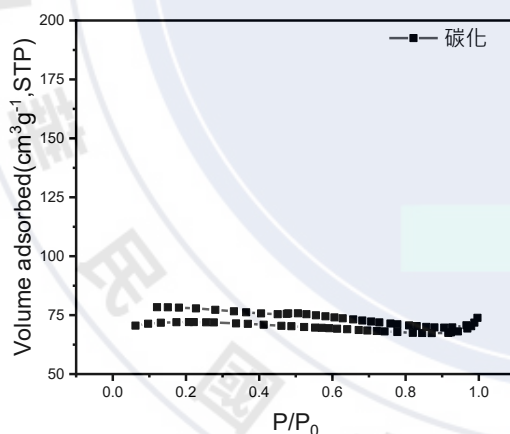
# 貳、研究方法與結果

## 一、碳化

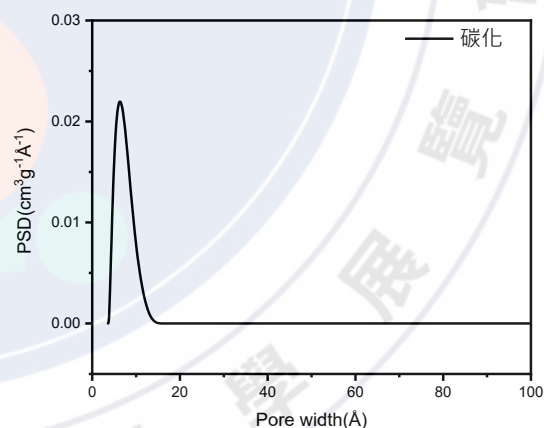
實驗一：活性碳碳化實驗-比較不同溫度

活性碳碳化實驗數據圖

組數	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
C-01(500°C)	196	195	1.4	0.009
C-02(550°C)	186	186	2.7	0.008
C-03(600°C)	212	210	3.2	0.010
C-04(650°C)	194	194	3.9	0.009
C-05(700°C)	232	230	4.5	0.012



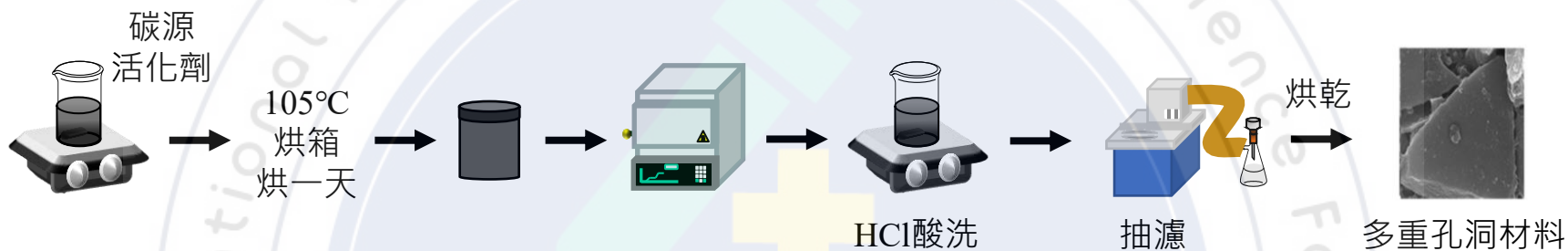
蔗渣碳等溫氮氣吸脫附圖



蔗渣碳孔徑分布圖

# 貳、研究方法與結果

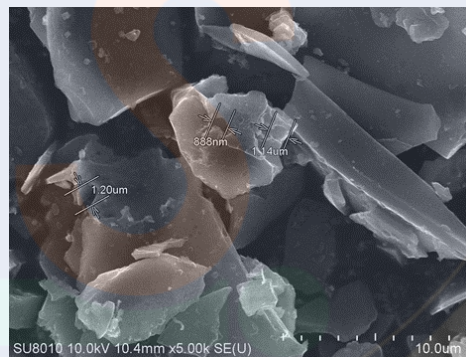
## 二、活化



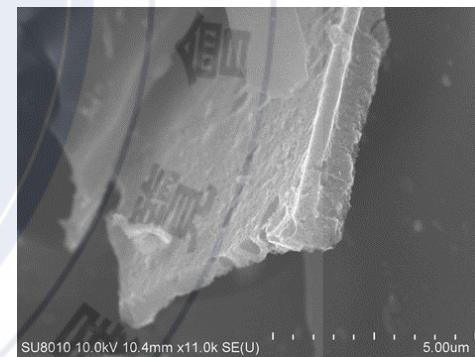
準備活化的蔗渣碳



活化後甘蔗渣照片



A-05之SEM電子顯微鏡掃描圖



# 貳、研究方法與結果

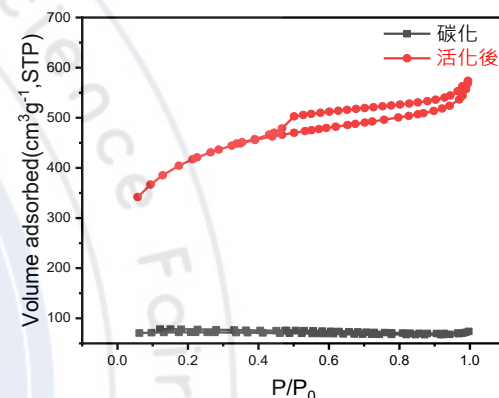
## 二、活化

KOH對蔗渣碳的活化效果較好

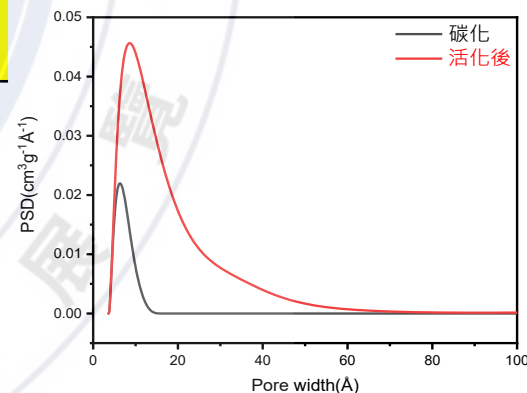
實驗二：活性碳活化實驗—比較不同活化劑

以KOH(A-0X)與NaOH(A-1X)作為活化劑活化蔗渣碳進行BET檢測結果

組數	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{micro}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{meso}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{total}}(\text{cm}^3/\text{g})$
A-01(700°C)	959	486	473	0.387
A-02(750°C)	973	502	471	0.415
A-03(800°C)	1007	554	452	0.478
A-04(850°C)	1097	581	514	0.512
A-05(950°C)	1335	632	703	0.564
A-11(700°C)	883	420	463	0.328
A-12(750°C)	924	465	459	0.351
A-13(800°C)	964	498	450	0.392
A-14(850°C)	1014	562	547	0.462
A-15(950°C)	1157	602	561	0.493



碳化與活化蔗渣碳  
等溫氮氣吸脫附疊合圖



碳化與活化蔗渣碳  
孔徑疊合分布圖

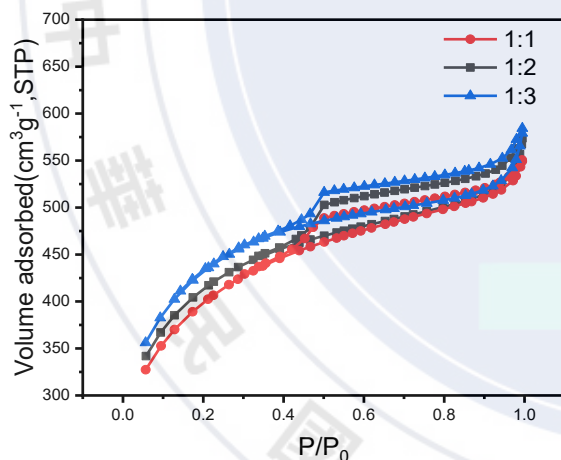
# 貳、研究方法與結果

## 二、活化

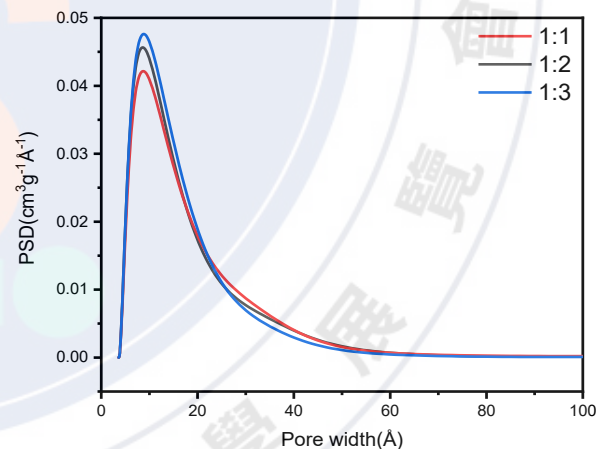
### 實驗三：KOH活化不同重量碳比例實驗

#### 活化劑量比例實驗結果

C : KOH	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)
1 : 1	1321	564	755	3.03
1 : 2	1375	592	781	2.87
1 : 3	1354	573	782	2.84



不同活化劑量之活化蔗渣碳  
等溫氮氣吸脫附疊合圖

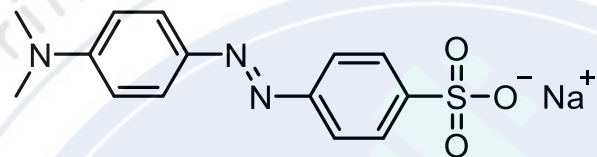


不同活化劑量之活化蔗渣碳  
孔徑疊合分布圖

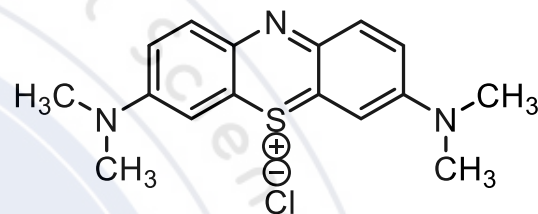
# 貳、研究方法與結果

## 三、吸附

- 吸附物



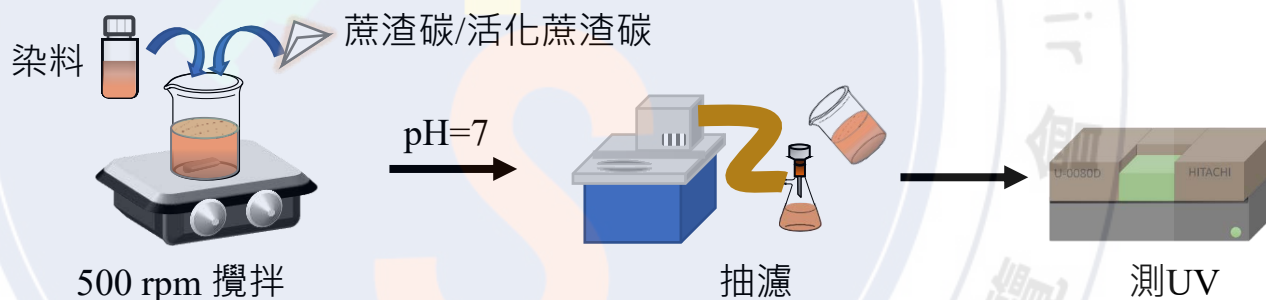
甲基橙 ( Methyl orange )  
帶有負電荷



亞甲基藍 ( Methylene blue )  
帶有正電荷

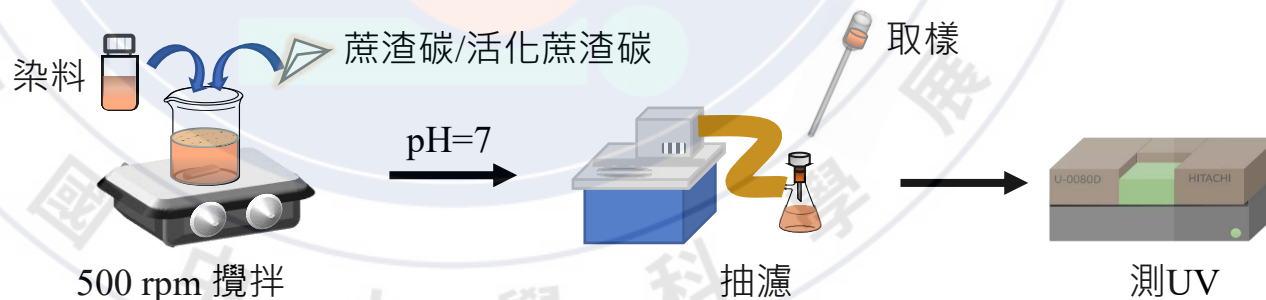
- 吸附步驟

熱力學



- 吸附步驟

動力學





# 貳、研究方法與結果

## 三、吸附 – 熱力學分析

- 熱力學等溫吸附模型

Langmuir (單層吸附)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L}$$

$C_e$  : 平衡時, 溶液中溶質濃度 (mg/L)

$q_e$  : 平衡時, 單位吸附劑吸附量 (mg/g)

$q_L$  : 單層吸附之最大吸附量 (mg/g)

$K_L$  : Langmuir 之常數 (L/mg)

Freundlich (多層吸附)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

$C_e$  : 平衡時, 溶液中溶質濃度 (mg/L)

$q_e$  : 平衡時, 單位吸附劑吸附量 (mg/g)

$K_F$  : 為 Freundlich 等溫吸附常數

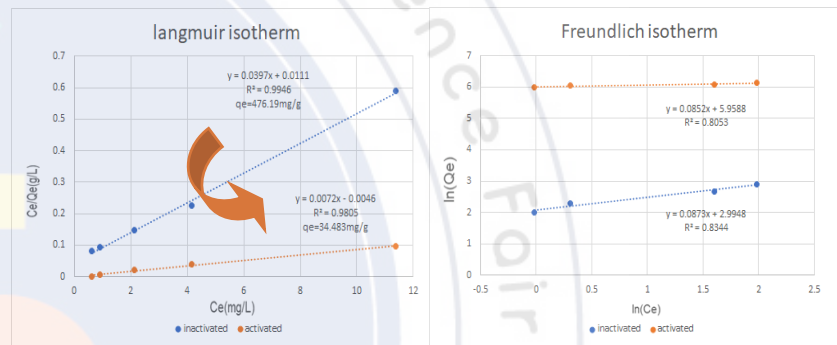
$n$  : 為 Freundlich 等溫吸附常數

- 等溫吸附相關實驗數據

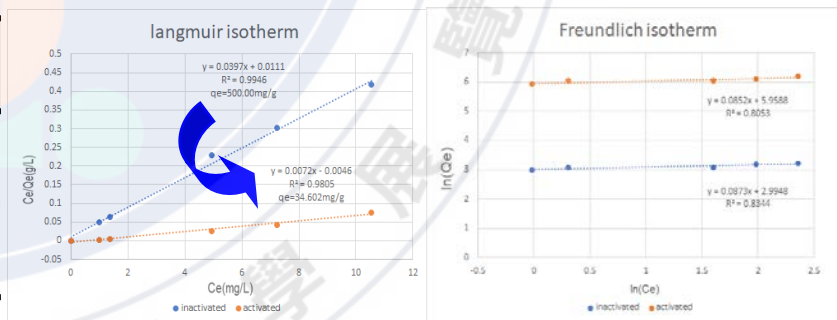
染料	吸附劑	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		$R^2$	$q_e$	$k_L$	$R^2$	$K_F$	$n$
亞甲基藍	蔗渣碳	0.9945	25.706	2.21	0.8344	19.98	5.3163
	活化後	0.9972	500.00	1.1700	0.8316	386.64	17.575
甲基橙	蔗渣碳	0.9981	21.141	1.02	0.8978	9.97	5.4585
	活化後	0.9998	476.19	3.0000	0.8546	424.79	54.645

※活化可以提升碳材對染料的吸附量

- 等溫吸附 - Methyl orange



- 等溫吸附 - Methylene blue



# 貳、研究方法與結果

## 三、吸附 – 動力學分析

- 動力學吸附模型

Pseudo-first-order

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$q_e$  : 理論飽和吸附量 (mg/g)

$q_t$  : 時間  $t$  時之吸附量 (mg/g)

$k_1$  : 吸附速率常數 (1/min)

Pseudo-second-order

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$q_e$  : 理論飽和吸附量 (mg/g)

$q_t$  : 時間  $t$  時之吸附量 (mg/g)

$k_2$  : 吸附速率常數 (g/(mg·min))

- 動力學相關實驗數據

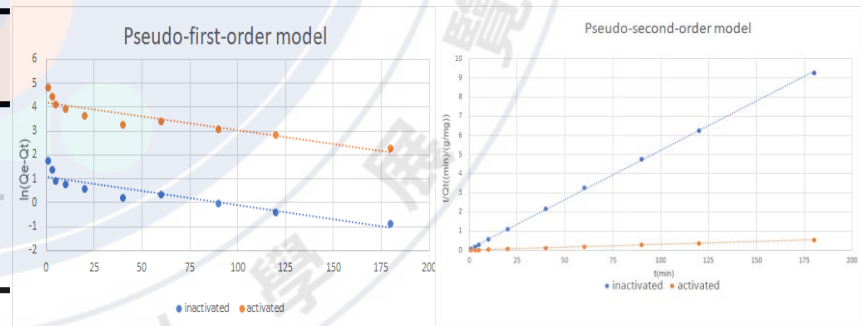
染料	吸附劑	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>2</sub>
亞甲基藍	蔗渣碳	0.8462	3.0	0.0120	0.9997	19.4	0.0404
	活化後	0.8364	66.4	0.0120	0.9996	333.3	0.0019
甲基橙	蔗渣碳	0.7417	1.1	0.0119	0.9999	9.8	0.1485
	活化後	0.8262	32.2	0.0122	0.9998	243.9	0.0037

※活化可以提升碳材對染料的吸附效率

- 動力學吸附 - Methyl orange



- 動力學吸附 - Methylene blue



## 貳、研究方法與結果

### 四、再生實驗

- 脫附劑再生法結果

染料	脫附劑	原先染料吸附量(mg)	再生後染料吸附量(mg)	再生效率
亞甲基藍	酒精	25.00	11.89	47.56%
	水	25.00	0	0
甲基橙	酒精	23.80	11.69	49.15%
	水	23.80	0	0

※酒精做為脫附劑的活性碳有較好的再生效率

- 熱脫附再生法結果

染料	熱脫附溫度	原先染料吸附量(mg)	再生後染料吸附量(mg)	再生效率
亞甲基藍	600°C	25.00	11.83	47.32%
	700°C	25.00	12.81	51.24%
甲基橙	600°C	23.80	11.35	47.68%
	700°C	23.80	12.29	51.64%

※隨著熱脫附溫度的上升，再生效率都可以有效的上升

# 參、結論與未來展望

## 本活化法可將蔗渣轉為多重孔洞碳材

(比表面積  $1375 > 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ )

- 自製蔗渣活性碳分析結果

最佳	碳化溫度	活化溫度	活化劑比例(C : KOH)	比表面積
活性碳	500°C	950°C	1:2	1375m <sup>2</sup> /g

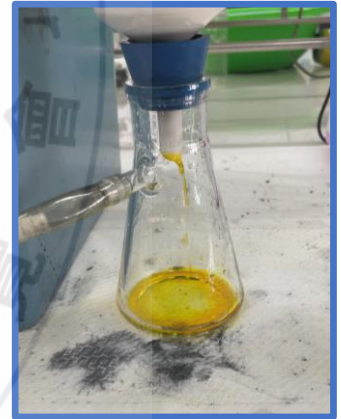
染料	吸附劑	$q_e$	吸附模型	動力學模型
Methylene blue	蔗渣	25.706	Langmuir	Pseudo-second order
	活化蔗渣	500.00		
Methyl orange	蔗渣	21.141	Langmuir	Pseudo-second order
	活化蔗渣	476.19		

※不具有電荷選擇性的行為，但表面應帶有較多負電荷

染料	脫附劑	原先染料吸附量	再生後染料吸附量	再生效率
亞甲基藍	酒精	25.00(mg)	11.89(mg)	47.56%
甲基橙	酒精	23.80(mg)	11.69(mg)	49.15%

- 未來展望  
超級電容

前面吸附表現



Supercapacitor



謝謝評審教授