

第 2 屆大專校院綠色化學創意競賽成果報告書

大專組

環工安心我就放心

活性碳的循環使用：水熱再生活性碳並同時降解被吸附的污染物

摘要

活性炭是污染整治的利器，台灣一年進口活性炭數量龐大，使用活性炭的經濟可行性取決於吸附/再生迴圈的次數。活性炭的再生使用，減少廢棄物產生量及資源耗用量，且製程較新品省能、省藥劑。我們研究水熱再生程序中涉及的步驟以及可以控制活化程度的操作條件(如溫度、壓力、時間、氧化劑)。廢棄活性炭經水熱處理後，根據吸附容量評估再生樣品效果。研究發現水熱溫度高於 150°C、水位大於 4 分滿、反應時間大於 4 小時以及氧化劑用量大於 4%是水熱再生較佳的條件，活性回覆率幾近 100%。活性炭水熱再生後的廢液符合放流水標準，因此水熱再生活性碳不但有高的活性回覆率，同時分解將被吸附的污染物(礦化率 90%)。評估本研究的實驗室規模成本效益分析，新購活性炭的成本是 120 元/公斤，再生活性碳的成本是 62 元/公斤，再生活性碳是新品的一半價，使得本技術的經濟成本更具競爭力。

關鍵字：活性炭、再生、水熱法

壹、動機

活性炭是有效的吸附劑，廣泛用於空氣污染控制、溶劑回收和廢水處理過程(染料、重金屬、清潔劑)[1]。當活性炭達到吸附飽和時，通常會直接將活性炭丟棄或傾倒在垃圾掩埋場中。活性炭製造需經過碳化與活化程序，所需要的能量與成本均相當高。因此，為了在經濟上與其他提純方法競爭，就必須發展活性炭再生的方法。活性炭再生是指將吸附飽和的活性炭經由特定條件的處理後再次活化，恢復其原有之活性，以達到重複使用，再生後的活性炭仍可重複使用及再生。活性炭的再生可以大量減少石化和生質資源的消耗、減少污染的產生、降低營運成本，具有明顯的環境與經濟效益。而目前再生方法有：熱再生法、化學再生法、微生物再生法等等[2]。而在工業上最成熟且廣泛應用的活性炭再生方法是加熱再生法，如圖 1 所示。熱再生法效率高、應用範圍廣[2]，但有顯著的碳損失、高耗能[3]、高投資成本[4]等缺點。在加熱再生過程，被吸附污染物會不斷釋出，需要加裝昂貴的空污控制設備。

本設計主要是以亞臨界再生法(又稱為水熱再生法)再生廢棄活性炭，可在相對低溫的水條件下進行反應，水可作為反應物、作為觸媒、壓力的生成與傳播、促進原子與分子再排列以及促進物質的溶解。而吸附在活性炭上的污染物也會在被脫附、轉化和破壞。最近的一項研究表明，即使在水溶液中，也可以在水熱處理下(255°C)分解多種化學物質[5]，將有機高分子聚合物水解成水溶性低分子聚合物，然後將分子內氫鍵和分子間氫鍵分解成簡單的單體，如：二氧化碳、乙酸、生物碳等等。而無機化合物(如金屬鹽類)的不良溶劑，經過水熱處理下，促使吸附的金屬離子脫附至溶液中，再形成金屬固體氧化物沉澱，相對於易處理。因此，水熱法的再生過程可同時處理廢棄活性炭中的有機和無機吸附物，是其優於傳統再生方法的主因。另外，水熱法可整合碳化和活化程序以簡化再生過程，並於反應過程中溶解無機物質以修復原始多孔結構、減少灰份。水熱法較傳統乾熱方法簡化製程、減少化學藥劑、降低能源消耗。

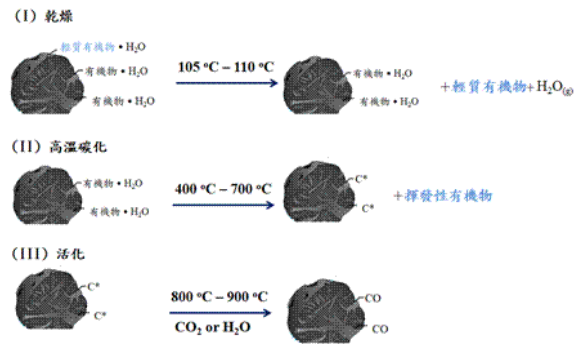


圖 1、典型熱再生法的程序

貳、目的

我們以亞臨界法作為活性碳再生方法，利用亞臨界法再生廢棄活性碳，除了可以獲得活性回覆率高的再生活性碳之外，所使用的水溶液也可達到直接放流水的標準，無需後處理成本。設計擬探討操作參數對再生活性碳的吸附能力的影響，多次的吸附/再生循環迴圈將可評估本技術的經濟成本以及其競爭力。我們預計改變原有活性碳使用/廢棄的模式，使其可不斷地循環再利用，再生的同時將吸附的污染物完全分解，因此，在此一建構的循環程序中，輸入的是廢水、清水與能量，而輸出的是放流水，可以說是運用能量、不消耗物質或產生廢棄物之下，達到處理廢水的目的。

參、設備及器材



恆溫震盪儀



水熱系統



COD 迴流裝置



天平

肆、過程或方法

一、設計流程

首先，將商業顆粒狀活性碳用 30 目篩網篩選，通過篩網的細小活性碳去除，只使用留在篩網上的活性碳接續實驗。秤取特定重量活性碳，加入亞甲基藍水溶液中，進行第一次吸附，吸附 3 小時後，抽氣過濾，將液體收集，透過分光光度計換算其吸附的濃度，同時將濾紙上活性碳收集，隔夜烘乾。接著，將經染料吸附的活性碳置於 300 毫升水熱釜內，加入特定蒸餾水後，密封上蓋持續攪拌 20 分鐘，開始加熱至設定溫度，記錄壓力變化，經過特定時間的脫附後，等待壓力值降為零，接著抽氣過濾，以約 1 公升蒸餾水沖洗，將濾紙上活性碳收集，隔夜烘乾。接著，再一次進行吸附，將經亞臨界再生法的活性碳加入相同濃度的亞甲基藍水溶液中，進行第二次吸附，程序與第一次吸附相同。紀錄兩次的吸附濃度，計算活性碳的回覆率。

吸附容量計算：

$$q_e = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

q_e ：吸附容量，mg/g

V ：最初溶液體積，L

C_i ：溶液初始濃度，mg/L

C_f ：吸附後溶液濃度，mg/L

m ：活性炭克重，g

回覆率計算：

$$R = \frac{q_r}{q_e} \times 100\%$$

R ：回覆率，%

q_r ：新鮮活性碳的吸附容量，mg/g

q_e ：再生後活性碳的吸附容量，mg/g

二、活性碳在亞臨界再生法的最佳參數

預計探討參數為：(1)再生溫度、(2)水熱溶劑中添加氧化劑:雙氧水、(3)水熱釜的水位、(4)再生時間。先找到活性碳回覆率之最高點的脫附溫度，再加入雙氧水，尋找最佳的活性碳回覆率。接著，在不影響最佳的活性碳回覆率的情況下，加入再生時間及水熱釜的水位參數，已達到節省能源與減少廢水得產生之目標。

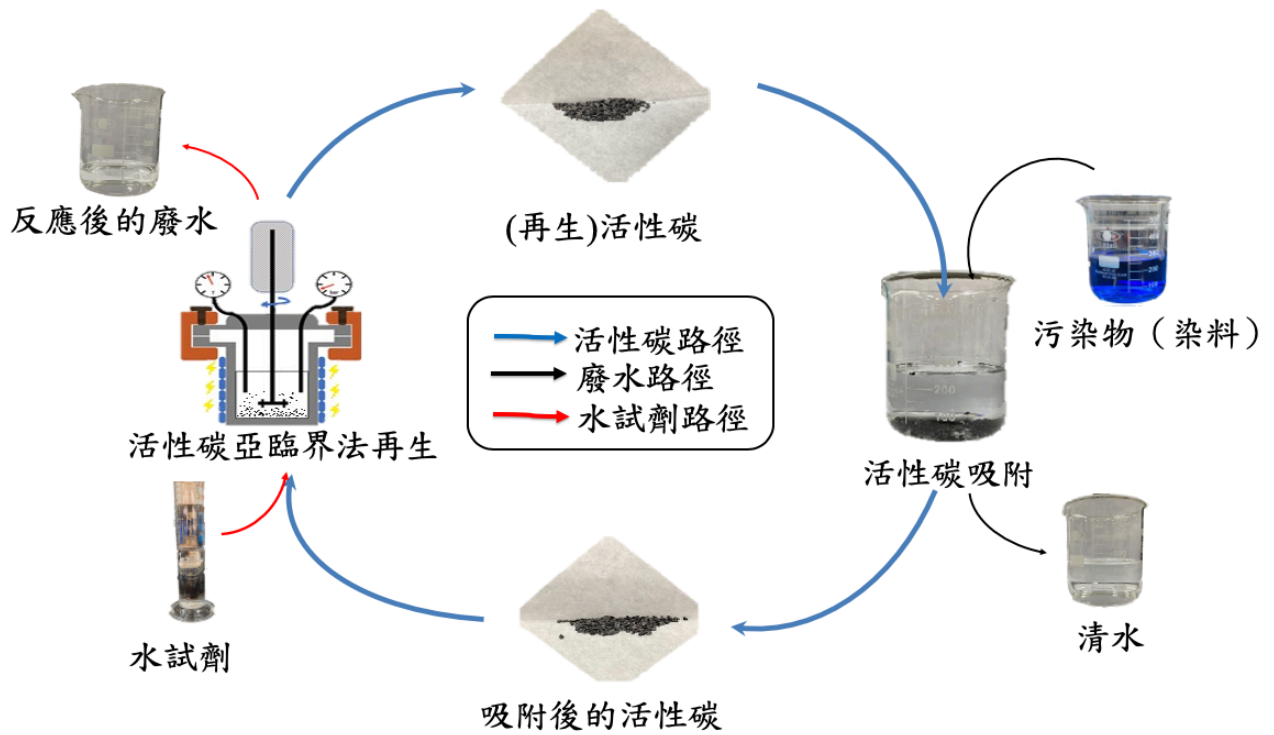


圖 2、本設計所提出的循環概念圖

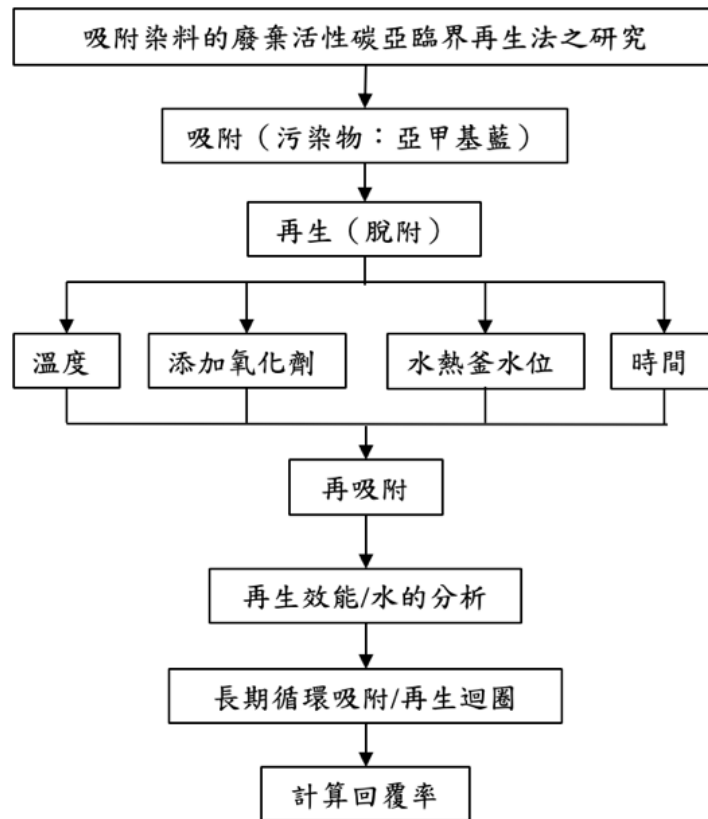


圖 3、設計架構圖

伍、結果與討論

圖 3 為活性碳的等溫吸附平衡數據及 Langmuir 模擬結果，商業顆粒狀活性碳對亞甲基藍之吸附量達 200 mg/g-活性碳。因此，我們就用此值作為再生活性碳對比的基準吸附容量。

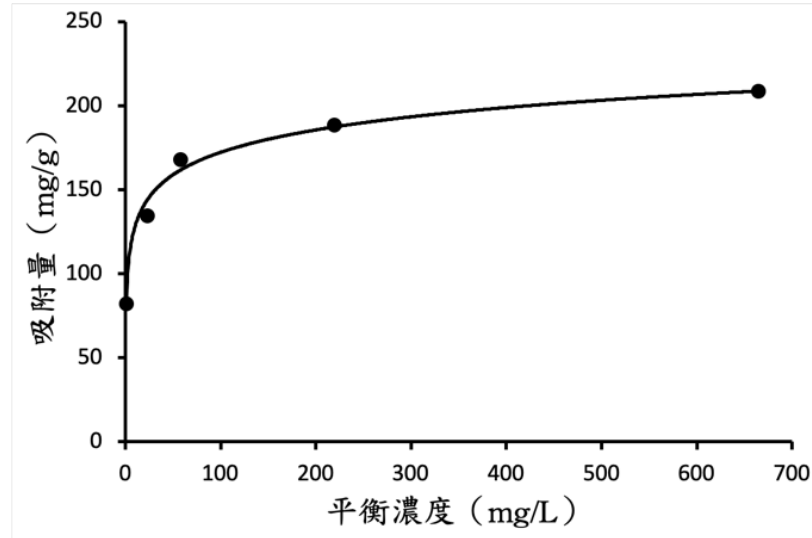


圖 4、商業顆粒狀活性碳等溫吸附曲線(27°C)

圖 4 為在水熱再生法時，調控溫度參數為 150°C、180°C、200°C、220°C。實驗結果指出在測試溫度範圍內，活性回覆率介於 70% 至 80%，可見得水熱再生溫度高於 150°C 即可有效再生活性碳。

圖 5 為調控雙氧水含量參數為 0%、2%、4%、6%、8%、10%。我們發現隨著雙氧水含量的增加，壓力也明顯地升高，活性回覆率在添加 4% 以上的雙氧水近 90% 的效果。

圖 6 為調控水熱罐水位參數為 3 分滿、4 分滿、5 分滿、6 分滿、7 分滿。我們發現隨著水位的增加，壓力也明顯地升高，活性回覆率在 4 分滿時可達到 100% 的效果。

圖 7 為調控反應時間參數為 2 小時、3 小時、4 小時、5 小時、6 小時。我們發現隨著反應時間的增長，在反應時間為 4 小時與 5 小時，活性回覆率有 100% 的效果，因此，為了達到節省能源之目標，反應時間為 4 小時最合適。

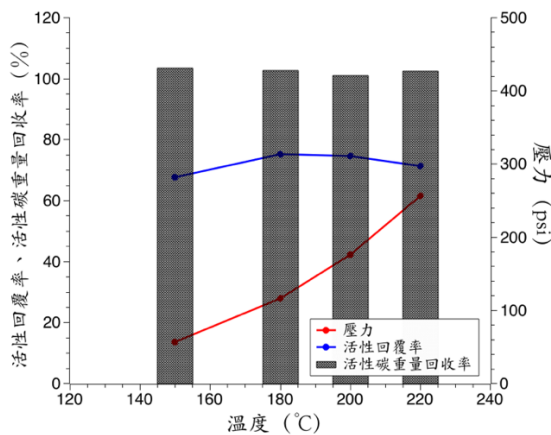


圖 5 溫度與壓力、活性碳回覆率曲線圖

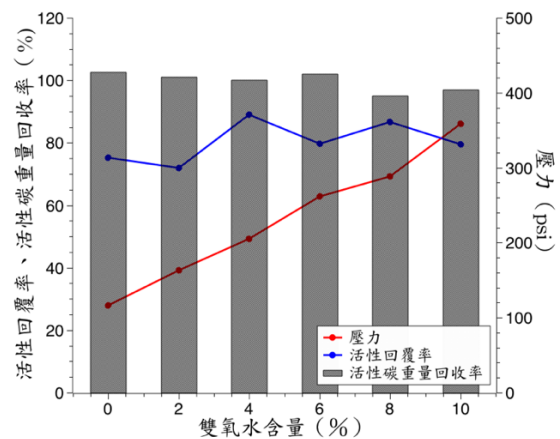


圖 6 雙氧水含量與壓力、活性回覆率曲線圖

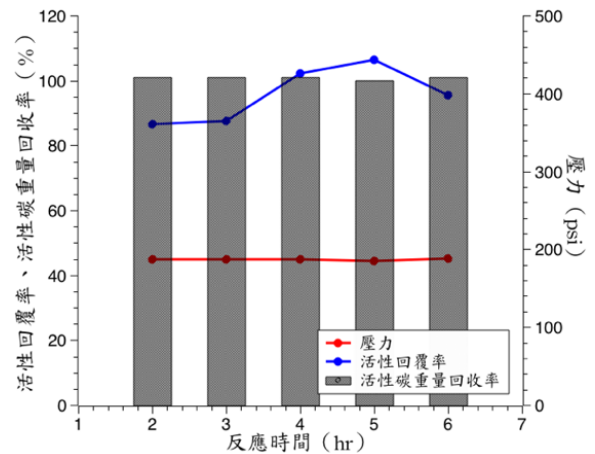
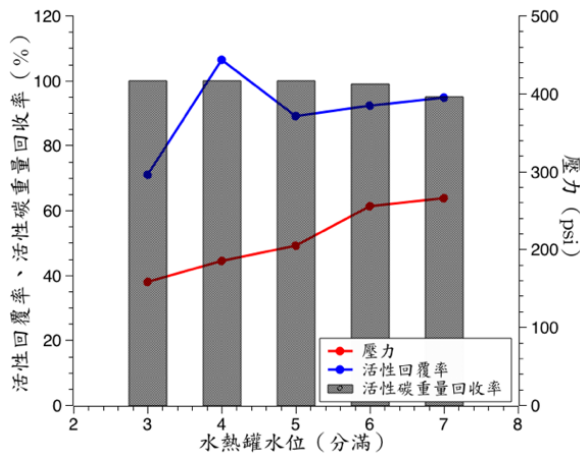


圖 7 水熱罐水位與壓力、活性回覆率曲線圖 圖 8 反應時間與壓力、活性碳回覆率曲線圖

最後，我們更關注是我們比較關注的是此圖1左上角的反應後的廢水，吸附完後的活性碳在進行再生的時候，染料（亞甲基藍）確實可以在水熱再生法系統內被降解，反應後的廢水其COD值低於法定放流水標準 100 mg/L（表1）。也就是說活性碳水熱再生可以將亞甲基藍90%礦化分解成二氧化碳，殘餘的是醇類、酸類和醛類等易被生物分解的小分子。

針對本次的實驗室規模活性碳再生系統進行成本效益分析，分為固定成本與變動成本，固定成本有設備的年攤提費、土地租金等，變動成本有電費、藥劑與氣體費、水及廢水處理費和人力費。本研究新購活性碳的成本是120元/公斤，再生活性碳的成本是62元/公斤，再生活性碳是新品的一半價。

表1、水熱法對污染物的礦化效率

水熱前COD值 (mg/L)	水熱後COD值 (mg/L)	礦化率 (%)
430	47	90%

反應條件: 亞甲基藍濃度200 mg/L、溶液體積120 mL、4% H₂O₂、180°C、4h

表2、水熱再生活性碳的成本分析表

固定成本	單位: 元/公斤
設備折舊費	30
土地租用費	4
變動成本	
電費	1.3
藥劑與氣體費	1.0
水及廢水處理費	0.7
人力費	25.0
總成本	62.0

陸、結論

活性碳的再生具有明顯的環境與經濟效益，本研究採用省能又快速的水熱再生法，發現只有水的條件，有近 70% 的活性回覆率。而外添加 4% 雙氧水時，活性回覆率可提升至 90%。在最適水位高度時（4 分滿），活性回覆率可達 100%。而亞甲基藍在水熱系統會被礦化成二氧化碳，礦化比率為 90%。在成本效益分析上，水熱再生活性碳僅為新購活性碳的一半價。水熱法將可提供再活化碳成為原始活性碳的有效且經濟的替代品，有效減低除污成本，同時提升環保產業的能力與國際競爭力。

柒、參考資料及其他

- [1] K.Y. Foo, B.H. Hameed, A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 98 (2012), pp. 123-128
- [2] M. El Gamal, H.A. Mousa, M.H. El-Naas, R. Zacharia, S. Judd, Bio-regeneration of activated carbon: a comprehensive review, *Sep. Purif. Technol.*, 197 (2018), pp. 345-359
- [3] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration, *Microporous Mesoporous Mater.*, 202 (2015), pp. 259-276
- [4] P. Alvarez, F. Beltran, V. Gomez-Serrano, J. Jaramillo, E. Rodriguez, Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water Res.*, 38 (2004), pp. 2155-2165
- [5] Weiner et al., 2013, B. Weiner, I. Baskyr, J. Poerschmann, F.-D. Kopinke, Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants, *Chemosphere*, 92 (2013), pp. 674-680