

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 玉米穗軸廢棄物資源再生為活性碳之研究

### Study on Utilization and Reprocessing of Corn Cob Agrowaste into Activated Carbon

計畫編號：NSC88-2211-E-041-006

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：蔡文田 嘉南藥理學院環境工程學系

#### 1. 中文摘要

本研究探討借物理活化法，以清潔生產技術方式將國內大宗農業廢棄物玉米穗軸轉化為活性碳之可行性。實驗過程中以不同之玉米顆粒大小、熱烈解溫度、停留時間、活化氣體等重要操作條件，製成活性碳，並分析其物理及化學特性。研究結果顯示：玉米穗軸破碎至 12-16 mesh、活化氣體為二氧化碳、熱烈解溫度 900 °C 及其停留時間 80 分鐘之下，製得比表面積高達 1,705 m<sup>2</sup>/g 之活性碳。故以二氧化碳物理活化法，將玉米穗軸農業廢棄物轉成微孔性活性碳是可行的。

關鍵詞：玉米穗軸、資源利用、物理活化、活性碳

#### Abstract

This research was to investigate the feasibility of using clean production technology for converting the domestic agrowaste corn cob into the activated carbon using physical activation methods. Important process parameters(i. e. pyrolysis temperature, activation gases, soaking time, and size of particle etc.) were evaluated to examine the chemical/physical

characterization of the resulting activated carbons.

The experimental results show that the optimal conditions for the production of microporous activated carbon with high BET surface area (e. g. 1,705 m<sup>2</sup>/g) under the heating rate of 10 °C/min, pyrolysis temperature of 900 °C, the particale size of 12-16 mesh, the activation gase of CO<sub>2</sub>, and the soaking time of 80 minutes. Therefore, it is feasible to manufacture the microporous activated carbons from corn cob agrowaste by using clean technnology, namely, physical activation.

Keywords: Corn Cob, Rrsource utilization, Physical activation, Activated carbon

#### 2. 緣由與目的

玉米穗軸為國內主要農業廢棄物的一種，且具有高碳質、低灰分等化學特性。因此先前的研究計畫[1][2]中，藉由氯化鋅化學活性劑製得高比面積之活性碳，但是製程中會產生重金屬鋅的環境污染，繼而研究鉀鹽化學活化法可行性，以清潔生產技術製得活性碳。在鉀鹽活化法中亦製得高比面積之活性碳，但是我們期待以更

清潔的製程來生產活性碳，以達到環境保護的訴求，故本研究的目的在評估藉物理活化法，較清潔生產技術方式將玉米穗軸轉化為活性碳之可行性。實驗過程中測試活化氣體的種類、玉米穗軸顆粒大小、熱裂解溫度、停留時間等重要操作溫度，對製得活性碳物性及化性的影響，以獲得最佳化之熱裂解條件。

### 3. 研究方法

本研究乃利用一套高溫熱裂解固定床反應器[3, 4]。首先將玉米穗軸樣品破碎、篩分、風選等前處理步驟。前期實驗利用 8-12 mesh 顆粒大小的玉米穗軸探討不同碳化、活化氣體對活性碳成品的影響，測試出最佳之碳化/活化氣體之組合。後期實驗則使用 12-16 mesh 顆粒大小的玉米穗軸進行最佳化熱裂解條件（例如：熱裂解溫度、停留時間）測試。至於升溫速率及氣體流量的控制乃採先前計畫[2]測試之最佳值以方便比較。

上述一系列之實驗所製得的活性碳粗成品，再經一定的酸洗、水洗過程後即得活性碳成品。最後再以精密的分析儀器（例如：ASAP 2000 表面積/孔洞分析儀）量測所製得活性碳之物理/化學特性之數據。

### 4. 討論與結果

本研究中前期之實驗乃測試不同碳化/活化氣體對製得活性碳的影響，即熱裂解反應程序中於升溫（碳化）、定溫停留（活化）及冷卻過程中通入不同的氣體（例如：氮氣、二氧化碳），藉以探討不同氣體對活性碳產物之比表面積的影響，其表面積值如表 1 所示，由此表可歸納得

到以下的結果：

- (1) 碳化過程中使用  $\text{CO}_2$  作為活化氣體，在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  热裂解溫度之下，活性碳之比表面積明顯的增加，但在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  之下則無明顯的影響，因此在碳化過程中，選用  $\text{CO}_2$  或  $\text{N}_2$  作為碳化氣體並沒有太大的差別，但就環保及成本的觀點來看，選用  $\text{N}_2$  則較為恰當。
- (2) 在活化的過程中，採用  $\text{N}_2$  作為活化氣體未有效的增加活性碳產物的比表面積；以  $\text{CO}_2$  為活化氣體則因  $\text{CO}_2$  與碳質體反應，侵蝕碳質體的表面而形成孔洞而使比表面積增加，因此在活化的過程中必須要使用  $\text{CO}_2$  才能有效的提高活性碳成品的比表面積。
- (3) 活性碳粗成品，經由酸洗去除覆蓋在或阻塞孔洞的雜質過後，比表面積明顯的增加。

經由前期的實驗結果獲得：以  $\text{N}_2$  為碳化氣體， $\text{CO}_2$  為活化氣體，活性碳粗成品經由酸洗、水洗及烘乾等實驗操作條件進行後期之實驗。

後期實驗探討熱裂解溫度及活化停留時間對活性碳成品比表面積的影響，如表所示 2，由此表可獲致下列重要之結果：

- (1) 热裂解溫度高、低，在相同停留時間操作條件的比較之下，活性碳成品的產量及比表面積，差異相當的明顯，由此可知熱裂解溫度乃是影響所製得活性碳特性相當重要的因素。
- (2) 同一熱裂解溫度，停留時間愈長，則活性碳成品的比表面積愈大，此實驗中，在停留時間最長的操作條件之下，其活性碳成品之比表面積皆是該熱裂解溫度之最大值，但是若停留時間延長，則可能因為灰化而使活性碳的比表面積降低[5]。

- (3) 由表 1 及表 2 比較，在相同之操作條件之下，玉米穗軸顆粒愈小，則所製得的活性碳的比面積愈大。
- (4) 與先前的研究比較：在相同操作條件之下，沒有含浸鉀鹽所製得的活性碳比表面積約是含浸鉀鹽之活性碳的 0.5 倍，因此含浸鉀鹽確實有效的提高活性碳之比表面積。但是若提高熱裂解溫度至 900 °C，亦可製得比表面積 1,705 m<sup>2</sup>/g 之活性碳成品，此時與含浸鉀鹽之最佳條件下的活性碳比表面積，1,806 m<sup>2</sup>/g，相差不遠；但已遠超過含浸氯化鋅最佳操作條件之下所獲得的活性碳成品，1,411 m<sup>2</sup>/g。因此使用物理活化法，更乾淨的生產製程將玉米穗軸轉化為活性碳吸附劑是可行的。

## 五、計畫成果自評

本研究計畫之最主要重點乃藉由更清潔乾淨的生產技術，物理活化法，將玉米穗軸國內大宗農業廢棄物轉化為吸附劑活性碳。在各種操作參數之下，尋求最佳化之生產條件，以製造達商業化標準之活性碳，並使製程合乎環境保護的訴求。

本研究具體之應用價值包括：

- 1、以玉米穗軸為製造活性碳之前驅物質，在一系列的探討之下，包括含浸氯化鋅之化學活化法，活浸鉀鹽之化學活化再輔助以物理活化法，至此一研究之純物理活化法，這些研究的最佳操作條件，均可生產出比表面積達商業化標準之活性碳產品，表示使用玉米穗軸作為前驅物質是相當可行的。
- 2、本研究計畫以純物理活化法製造活性碳產品，不僅可以較低成本（例如：

去免除氯化鋅、鉀鹽的使用）來製造活性碳，也提供了較符合環保訴求之活性碳製造程序，部份研究已發表在”Journal of the Chinese institute of Environmental Engineering”。

- 3、綜論本研究之成果價值在：以玉米穗軸為前驅物質，提出一種更乾淨的活性碳生產程序，不僅可有效的解決廢棄物的處理/處置問題，同時使廢棄物達到資源化的目的。

## 六、參考文獻

- [1] 蔡文田，“利用玉米穗軸廢棄物研製低成本活性碳”，行政院國家科學委員會專題研究計畫 (NSC 85-2211-E041-002) 民國八十四年八月。
- [2] 蔡文田，“玉米穗軸廢棄物資源再生為活性碳之研究”，行政院國家科學委員會專題研究計畫 (NSC 87-2211-E041-002) 民國八十七年八月。
- [3] Tsai, W. T., Chang, C. Y., and Lee, S. L., “Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob”, Carbon, 1997, 35(8), 1198-1200.
- [4] Tasi, W. T., Chang, C. Y., and Lee, S. L., “A Low Cost Adsorbent from Agriculture Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation”, Bioresource Technology, 1988, 64(3), 211-217.
- [5] Ahmadpour, A., and Do, D. D., “The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation”, Carbon, 1996, 34(4), 471-479.
- [6] Chang, C. F., Chang, C. Y., Lee, S. L., Wang, S. Y., Chiang, P. C., Tseng, S. K., and Tsai, W. T., ”Effect of Physical

Carbonization and Activation Methods  
on the Preparation of Activated Carbon  
From Corn Cob", journal of the Chinese  
institute of environmental engineering,  
1998, 8(3), 227-232.

表 1 前期實驗：玉米穗軸在  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫速率，及停留時間 30 min 之下，  
藉改變不種碳化、活化氣體所製得  
活性碳之 BET 比表面積一覽表

熱裂解 溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	碳化-活化 氣體種類	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
800	$\text{N}_2\text{-CO}_2$	290
	$\text{CO}_2\text{-CO}_2$	401
900	$\text{N}_2\text{-N}_2$	49
	$\text{N}_2\text{-CO}_2^a$	116
	$\text{N}_2\text{-CO}_2$	335
	$\text{CO}_2\text{-CO}_2^a$	201
	$\text{CO}_2\text{-CO}_2$	331

a: 活性碳粗製品未經過酸洗步驟

表 2 後期實驗：玉米穗軸在  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫速率，以  $\text{N}_2$  碳化氣體、 $\text{CO}_2$  為活化氣體之下，藉改變不同熱裂解溫度、活化停留時間操作條件之下所製得活性碳之 BET 比表面積一覽表

活化停留時間 (min)	BET $\text{m}^2/\text{g}$	微孔面積 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>熱裂解溫度 800 <math>^{\circ}\text{C}</math></b>		
0	91	21
20	405	302
40	523	460
60	608	497
90	658	572
120	670	577
<b>熱裂解溫度 900 <math>^{\circ}\text{C}</math></b>		
0	549	466
20	569	471
40	863	555
60	1014	697
80	1705	1000