



縮送

小組

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 the Utilization and Reprocessing of Corn Cob Agrowaste into Activated Carbon

計畫編號：NSC 87-2211-E-041-004

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持 人：蔡文田 嘉南藥理學院環境工程衛生系

一、中文摘要

本研究係探討藉鉀鹽（即氫氧化鉀及碳酸鉀）化學活化法，將國內大宗農業廢棄物玉米穗軸以清潔生產技術方式轉化為活性碳之可行性。實驗過程中針對含浸鉀鹽濃度、熱裂解溫度、停留時間等重要操作條件，以製成活性碳，並對其物理及化學特性加以量測，進一步建立所製得活性碳性質與實驗參數之關係。研究結果顯示，玉米穗軸分別含浸於 15 wt.% 氢氧化鉀及 37.5 wt.% 碳酸鉀濃度水溶液中 1 小時，且於 10 °C/min 升溫速率、熱裂解溫度 800 °C 及其停留時間 1 小時之最佳操作條件下，可分別製得比表面積值高達 $1806 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $1524 \text{ m}^2/\text{g}$ 之活性碳。故玉米穗軸廢棄物以清潔技術轉化為微孔性活性碳是可行的。

關鍵詞：玉米穗軸、資源利用、化學活化、活性碳

Abstract

This research plan was to investigate the feasibility of using clean production technology for converting the domestic agrowaste corn cob into the activated carbon

using the chemical (i.e. potassium hydroxide and potassium carbonate) activation method. Important process parameters (e.g. impregnation ratio of potassium salt, pyrolysis temperature and soaking time etc.) were evaluated to examine the chemical/physical characterization of the activated carbons thus obtained and establish the relationships between the properties of the resulting activated carbons and the experimental parameters.

The experimental results show that the optimal conditions for the production of microporous activated carbons with high BET surface areas (e.g. 1806 and $1524 \text{ m}^2/\text{g}$ for KOH and K_2CO_3 , respectively) under the heating rate of 10 °C/min are: impregnation ratios of 15 wt.% for KOH and of 37.5 wt.% for K_2CO_3 , pyrolysis temperature of 800 °C, and soaking time of 1 hr. Therefore, it is feasible to manufacture the microporous activated carbons from corn cob agrowaste by using clean technology, namely, chemical (potassium salts) activation.

Keywords: Corn Cob, Resource utilization, Activation, Activated Carbon

二、緣由與目的

玉米穗軸為國內主要農業廢棄物的一種，但由於其具有高碳質、低灰分等化學特性，故於先前的研究計畫中[1]，已藉氯化鋅此種最廣泛使用的化學活性劑製得高比表面積之活性碳，然而在製造程序中會產生重金屬鋅之環境污染，故本研究之目的乃在於評估藉清潔生產技術方式將玉米穗軸轉化為活性碳之可行性。實驗過程中首先測試鉀鹽種類、加熱速率及氮氣流率對活性碳製造之效應，然後再藉此探討重要實驗參數，例如含浸鉀鹽濃度、熱裂解溫度、停留時間等，對所製得活性碳物性及化性之影響，以獲得最佳化之熱裂解條件。

三、研究方法

本研究乃利用一套高溫熱裂解固定床反應器[2, 3]。首先將玉米穗軸樣品經碾碎、篩分、水洗、烘乾等前處理；先期實驗的操作條件，例如鉀鹽種類、加熱速率及氮氣流率，已測試得到其最佳狀態，分別為 KOH/K₂CO₃、10 °C/min 及 200 cm³/min，而裂解實驗參數則控制於：含浸鉀鹽濃度低於 50 wt.% (鉀鹽對玉米穗軸重量化)，熱裂解溫度低於 800 °C，以及停留時間和活化(通入 CO₂) 時間低於 2 hr。

在上述一系列實驗下所製得的粗活性碳，再經一定程序之水洗過程後，即得活性碳成品。最後再以精密分析儀（例如 ASAP 2000 表面積／孔洞分析儀）量測所製得活性碳之物性及化性數據。

四、結果與討論

本研究於前期實驗中乃參考先前之結果[2, 3]，即製備活性碳之熱裂解反應程序中於升溫、定溫停留及冷卻階段所通入的氣體皆為氮氣。由此種程序操作所製得的活性碳之 BET 表面積值如表 1 所示，由此表可歸納得到以下之結果：

- (1) 隨著熱裂解溫度之增加所製得活性碳之比表面積有明顯的增加趨勢，此種現象與氯化鋅活化結果一致[2, 3]，也與文獻所述相符[4, 5]。
- (2) 當玉米穗軸樣品分別含浸 25 wt.% KOH 及 50 wt.% K₂CO₃ 時，熱裂解後所製得的活性碳粗成品已有燒結現象。在這些含浸濃度之下，所製得活性碳比表面積值隨含浸濃度增加而升高[2, 3, 6]。
- (3) 於含浸鉀鹽活化劑時間之效應上，由表 1 可略知此時間愈短也有利於較高比表面積之活性碳生成。
- (4) 於熱裂解溫度時之停留時間對活性碳特性之影響分析上，由表 1 可知停留時間愈短明顯地提高活性碳比表面積值。

此外，由表 1 中可知傳統化學活化法所製得的最佳活性碳，即分別由 KOH 及 K₂CO₃ 所製備的活性碳比表面積僅分別達 608 m²/g 及 506 m²/g，不僅低於一般商業化活性碳[7]，也遠低於先前以氯化鋅活化法所製得高達 1500 m²/g 以上比表面積活性碳[2, 3]。故乃試行藉物理活化法（即通入 CO₂ 活化氣體）加以改進。

本研究後期（改良）實驗與前期實驗所顯著不同之處，乃於熱裂解溫度停留階段時通入 CO₂，其結果如表 2 所示。由此表與表 1 結果之比較可獲致下列重要結

果：

- (1) 热裂解溫度乃是影響所製得活性碳特性相當重要的參數。
- (2) 含浸鉀鹽濃度亦是影響所製得活性碳特性之因素，例如在 KOH 含浸濃度 0 ~ 20 wt.% 下，約在 15 wt.% 時比表面積值達到最高，而在 K_2CO_3 含浸濃度 0 ~ 37.5 wt.% 下，顯示略高於 37.5 wt.% 濃度時可製得最高比表面積值之活性碳。
- (3) 含浸鉀鹽活化劑時間之影響效應在此種熱裂解程序下並不是一明顯之重要因素。
- (4) 在熱裂解溫度時停留時間之效應上，由表 2 顯示此時間愈長也有利於孔洞之形成，而促使製得更高比表面積值（幾達 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ ）之活性碳。此種結果與表 1 所得之結果適相反，顯見化學活化與物理活化在孔洞生成機制有截然的不同。

上述結果與討論之詳細內容可據以參考文獻[8]之資料。

五、計畫成果自評

本研究計畫之最主要重點乃是藉較為清潔生產技術將生質廢棄物研製吸附劑活性碳，即利用鉀鹽化學活化法，在各種程序參數下，尋求最佳化之生產條件，以達成合乎低成本、高效率、資源回收及無二次公害之本土化生產製程與公害防治技術。

從本研究之原計畫書所規範的工作項目皆已完成，並達成預期目標，同時本研究之具體應用價值尚包括：

1. 由於以玉米穗軸為碳吸附劑前驅質，並廣泛研究之文獻極為少見，故本研究一系列下之探討已具有於學術期刊發表之水準，故已投稿於著名期刊 "Carbon" 及

"Ind. Eng. Chem. Res."

2. 本研究計畫原僅藉化學活化法製備活性碳，雖已獲致一些成果，例如較佳的鉀鹽、加熱速率、熱裂解溫度等，但所製得的活性碳之比表面積值無法突破 $700\text{ m}^2/\text{g}$ ，故乃結合化學活化及物理(CO_2)活化法之優點，加以改良之，結果使得所製活性碳比表面積值高達 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ ，明顯地提高所製得活性碳之應用價值。
3. 綜論本研究之成果價值乃在提出另一種廢棄物處理途徑，不僅可減少廢棄物於焚化或處置上所帶來的一些環境問題，同時可創造出另一層附加價值，讓廢棄物變成一種有價的資源材料。

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] 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.
- [3] Tsai, W.T., Chang, C.Y., and Lee, S.L., "A Low Cost Adsorbent form Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation", Bioresource Technology, 1998, 64(3), 211-217.
- [4] Laine, J., and Calafat, A., "Factors Affecting the Preparation of Activated Carbons from Coconut shell Catalized by Potassium", Carbon, 1991, 29(7), 949-953.
- [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] Hussein, M.Z., Tarmizi, R.S.H., Zainal, Z., and Ibrahim, R., "Preparation and Characterization of Active Carbons from Oil Palm Shells", Carbon, 1996, 34(11), 1447-1449.
- [7] Tsai, W.T., and Chang, C.Y., "Adsorption of Methylene Chloride Vapor on Activated Carbons", J. Chem. Technol. & Biotech., 1994, 61, 145-151.
- [8] 王旭淵, "藉鉀鹽活化法從玉米穗軸研製活性碳", 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文, 民國八十六年六月。

表 1 玉米穗軸藉各種化學活化條件所製得活性碳之 BET 表面積一覽

| 活化劑 | Condition ^a | S_B^b (m ² /g) |
|-----------|----------------------------|--------------------------------|
| KOH | 15 %-2 hr-773 K-1 hr | 7 |
| | 15 %-2 hr-873 K-1 hr | 71 |
| | 15 %-2 hr-973 K-1 hr | 188 |
| | 15 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 369 |
| | 0 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 238 |
| | 15 %-0.5 hr-1,073 K-2 hr | 375 |
| | 15 %-1 hr-1,073 K-2 hr | 332 |
| | 15 %-1 hr-1,073 K-1 hr | 608 |
| | | |
| K_2CO_3 | 50 %-2 hr-773 K-1 hr | 1 |
| | 50 %-2 hr-873 K-1 hr | 150 |
| | 50 %-2 hr-973 K-1 hr | 373 |
| | 50 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 444 |
| | 37.5 %-1 hr-1,073 K-2 hr | 341 |
| | 25 %-1 hr-1,073 K-2 hr | 194 |
| | 37.5 %-0.5 hr-1,073 K-2 hr | 422 |
| | 37.5 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 506 |
| | | |

^a as $R_i \cdot t_i \cdot T_p \cdot t_s$; R_i : 活化劑與玉米穗軸含浸重量比, t_i : 含浸活化劑時間, T_p : 热裂解溫度, t_s : 热裂解溫度時之停留時間

^b BET surface area

表 2 玉米穗軸藉鉀鹽化學活化及物理(CO_2)活化法所製得活性碳之總孔洞體積及 BET 表面積一覽

| 活化劑 | Condition ^a | V_t^b (cm ³ /g) | S_B^c (cm ² /g) |
|-----------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| KOH | 15 %-1 hr-973 K-1 hr | 0.26 | 548 |
| | 15 %-1 hr-1,023 K-1 hr | 0.48 | 1,004 |
| | 15 %-1 hr-1,073 K-1 hr | 0.87 | 1,806 |
| | 15 %-4 hr-1,073 K-1 hr | 0.76 | 1,578 |
| | 15 %-0.5 hr-1,073 K-1 hr | 0.72 | 1,497 |
| | 15 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.81 | 1,683 |
| | 20 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.79 | 1,626 |
| | 10 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.59 | 1,210 |
| | 0 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.21 | 437 |
| | 15 %-1 hr-1,073 K-1.5 hr | 0.95 | 1,963 |
| | 15 %-1 hr-1,073 K-0.5 hr | 0.45 | 952 |
| | | | |
| | 37.5 %-2 hr-973 K-1 hr | 0.32 | 668 |
| | 37.5 %-2 hr-1,023 K-1 hr | 0.49 | 1,030 |
| | 37.5 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.74 | 1,541 |
| | 37.5 %-1 hr-1,073 K-1 hr | 0.73 | 1,524 |
| | | | |
| K_2CO_3 | 37.5 %-0.5 hr-1,073 K-1 hr | 0.68 | 1,420 |
| | 37.5 %-4 hr-1,073 K-1 hr | 0.77 | 1,589 |
| | 25 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.69 | 1,424 |
| | 15 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.58 | 1,206 |
| | 0 %-2 hr-1,073 K-1 hr | 0.21 | 437 |
| | 37.5 %-2 hr-1,073 K-1.5 hr | 0.95 | 1,953 |
| | 37.5 %-2 hr-1,073 K-0.5 hr | 0.48 | 1,011 |
| | | | |

^a除 t_s 階段為通入 CO_2 之時間外, 其餘符號同表 1 說明

^bTotal pore volume

^cBET surface area