

在地生物資材椰子殼 再利用為活性碳之產品開發

蔡文田教授*、張元銘先生

國立屏東科技大學生物資源研究所 | 聯絡電話:08-7703202分機8271 | E-mail: wttsai@mail.npust.edu.tw

一、前言

活性碳為一種非結晶性多孔材料，因其具有甚高的比表面積及孔洞體積而有高吸附容量；這些獨特的孔洞結構使其於許多不同的液相及氣相有機污染物去除應用上扮演相當重要的功能。雖然傳統上活性碳主要係由煤等天然碳質物活化而製得，但近年來許多農產廢棄物或副產物已被發現可作為製造活性碳之前驅物，因為它們具有高碳質及低灰分。

椰子殼為南台灣最主要的農業型工業廢棄物，每年產生量超過數萬公噸；目前的處理/處置方式大多乃採用焚化燃燒-熱回收及田地棄置，卻也造成空氣污染、溫室效應氣體CO₂ 排放等環境問題，因此若能將此生質資源轉化為碳吸附劑，不僅可應用於環境有機污染物之去除，且可將碳固定化。

二、材料與實驗

2-1. 材料

由高雄與屏東地區市場取得椰子殼樣品，然後取得其硬質與纖維質部份，並將他們於100°C下予以烘乾24小時，以分析其特性，包括熱質、元素含量與熱重量分析(TGA)；其中熱質、元素含量與熱重量分析分別使用美國Parr公司所出品機型CALORIMETER ASSY 6200、德國Elementar公司所出品機型vario EL III與日本Shimadzu公司所出品機型TGA-51。至於其近似分析則依據美國材料試驗協會(ASTM)之標準方法。

2-2. 活化實驗

使用CO₂物理活化法於一固定床反應器，主要考慮的程序參數為活化溫度(750 ~ 1000 °C)、與活化時間(0-180min)與CO₂流量(50-250 cm³/min)。將上述之活性碳粗產品冷卻後，從反應管倒出、稱重，然後與活化反應前樣品重量相比，即可求得產率(Yield) 概值。

2-3. 活性碳特性分析

物性為活性碳最主要特性，包括BET表面積、孔洞體積、孔洞大小分佈、真密度等，此一量測分別由分析儀器ASAP-2020及AccuPyc-1340完成。活性碳孔洞結構圖係由掃描式電子顯微鏡 (SEM)透視，以評估多孔性特徵，此分析須先將樣品鍍上一層金，而分析儀器為日本日立公司所出品之SEM S-3000N。活性碳碘值可評斷其比表面積之大小，此值係依據ASTM D-4607 (Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon)方法所測得。

三、結果與討論

表1為高屏地區椰子殼(包括硬質與纖維質二部分)之元素分析、灰份與熱值分析值，明顯可得到這些椰子殼中大量有機質成份，即碳、氫與氧元素總量相當高，幾乎無含硫元素，其中其硬質部分之灰分量明顯低於其纖維部分，將可作為活性碳製造之後前驅原料。

由以上灰份與元素值之分析及討論，椰子殼為何可成為目前商業化活性碳主要生產原料，因為它產生數量龐大而取得成本相對較低，同時其碳含量高、灰份雜質與水份含量較低。

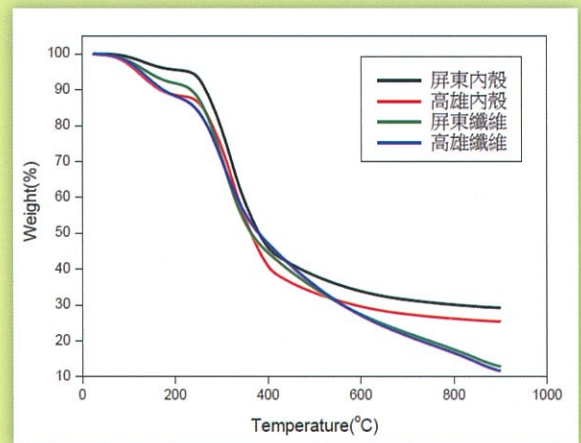
▼ 表1. 高屏地區市場所取得椰子殼之特性分析值

特性分析值 ^a	屏東市場-硬質	屏東市場-纖維	高雄市場-硬質	高雄市場-纖維
元素分析				
Carbon (wt%)	46.63	47.52	50.97	50.80
Hydrogen (wt%)	4.75	5.34	6.11	4.87
Nitrogen (wt%)	0.08	0.16	0.25	0.15
Sulfur (wt%)	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen (wt%)	37.76	26.41	38.70	28.03
灰份 (wt%)	0.78	4.90	0.59	3.68
熱值 (kcal/kg)	4,902	4,530	5,003	4,946

^a 乾基；至少2次量測分析。

圖1係針對高雄與屏東地區市場所取得椰子殼為樣本所得到TGA曲線(操作條件：室溫~900℃，升溫速率10℃/min，氮氣流量 50 cm³/min)明顯可據以得到下列觀察：

不論其取得地區及其硬質(內殼)與纖維部分，他們TGA曲線呈現類似情形，即可分成三個階段性分解機制。在50~250℃範圍時，呈現出水分與輕質有機物釋放的階段，第二個區域是在250~400℃時，大部份的有機揮發物被釋放出來，第三個區域400~900℃時，少量的質量損失，此顯示出為有機殘渣分解反應所致。



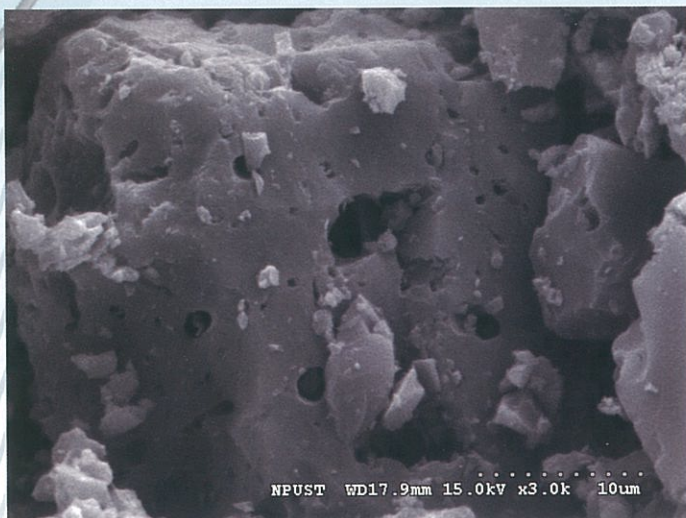
▲ 圖1.高雄/屏東地區路邊市場所取得椰子殼中內部硬質(內殼)與外部纖維質之熱重量分析(TGA)線

表2為碳化椰子殼所製得圓柱型活性碳之孔洞性質分析值，據此可得到以下結論：所製得活性碳之孔洞特性(BET表面積、總孔洞體積、孔隙度、真密度與碘值)與其收率呈現高度的相關性，即孔洞特性值愈高，則其收率也愈大。此乃相當合理的結果，因為隨著活化溫度提高 (750℃ → 1,000℃)、停留時間增長 (90 min → 180 min)或CO₂流量增加 (100 cm³/min → 180 cm³/min)，代表其活化反應愈激烈，故其所呈現的多孔特性亦隨既變為明顯 (相對於未活化前之碳化原料)，最後反映其孔洞特性值將因此變大，以及微孔率(< 2nm)將大大提高。由表中可看出，所製得的活性碳產品之最高BET表面積、總孔洞體積與孔隙度可分別達到1,113 m²/g、0.9 cm³/g與0.69。

此外，由**表2**數據可看出活化溫度此一程序參數之影響相較於停留時間與CO₂流量程序參數為大些。

活化溫度 (°C)	停留時間 (min)	CO ₂ 流量 (cm ³ /min)	BET 表面積 (m ² /g)	總孔洞體積 (cm ³ /g)	孔隙度 (-)	真密度 (g/cm ³)	碘值 (mg/g)
750	120	100	457.9	0.253	0.334	1.9854	635
800	120	100	499.1	0.278	0.359	2.0129	697
850	120	100	657.3	0.387	0.451	2.1186	883
900	120	100	822.3	0.515	0.534	2.2219	948
950	120	100	1,032.8	0.715	0.632	2.4005	1,083
1,000	120	100	1,123.2	0.900	0.690	2.4676	1,065
900	120	100	822.3	0.515	0.534	2.2219	948
900	150	100	923.8	0.644	0.591	2.2444	1,065
900	180	100	950.3	0.633	0.603	2.3990	1,036
900	120	100	822.3	0.515	0.534	2.2219	948
900	120	200	979.1	0.595	0.606	2.5804	1,040
900	120	250	993.2	0.604	0.594	2.4232	1,043

▲ 表2. 由碳化椰子殼所製得圓柱型活性碳之碘值



▲ 圖2.碳化椰子殼所製得圓柱型活性碳(BET表面積為 $822.3 \text{ m}^2/\text{g}$)之表面結構分析圖

圖2為碳化椰子殼所製得某一圓柱型活性碳(BET表面積 $822.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，參考對照表2)之表面結構分析圖，由圖中可看出由活化改質後之多孔性結構狀。此外，本研究也參考ASTM D-3467 標準測試方法(Standard Test Method for Carbon Tetrachloride Activity of Activated Carbon)，求得其中所製得圓柱活性碳產品之甲苯蒸氣吸附容量值(於實驗方法中並未描述)，可達38% (0.38 g/g)，可符合使用者之規範。

四、結論與產業效益

4-1. 結論

1. 高屏地區所取得椰子殼(包括內殼硬質與外部纖維質、青種與老種)之基本特性，包括近似分析、熱值、元素分析與熱重量分析(TGA)，差異性不大，且其含高碳量與低灰分，可做為活性碳之前驅原料。
2. 由碳化椰子殼所製得圓柱型活性碳之孔洞特性(比表面積、總孔洞體積、孔隙度或碘值)隨活化溫度提高而呈現升高的正相關性，可超過本計畫所設定之目標值BET比表面積 $950 \text{ m}^2/\text{g}$ 與碘值 $1,000 \text{ mg/g}$ ，以及有機溶劑甲苯蒸氣吸附容量38% (0.38 g/g)，惟活性碳收率則大幅減少與其灰分偏高(大於 $10 \text{ wt}\%$)。

4-2. 產業效益

1. 國內活性碳市場需求量每年應有1.6萬公噸以上，且高單價圓柱活性碳皆為進口。透過此產學合作計畫執行，已證實國內產商也可製造出符合下游業者規範之圓柱活性碳，同時也協助合作廠商於碳材料之特性分析與產品品質提升。
2. 透過本研究除已產製圓柱活性碳外(如下左圖所示)，尚試量產由椰子殼所產製家庭飲用水淨化用之中空活性碳濾芯棒，如下右圖所示。

