# 113 年度氣候變遷創意實作競賽

# 決賽作品說明書

隊伍編號+名稱	06 生態碳
作品中文名稱	循環利用綠色觸媒可可英殼灰渣
作品英文名稱	Recycling of cocoa podash as green catalyst

參賽學校: 國立屏東科技大學/國立成功大學

指導老師: 蔡文田

團隊成員: 郭力安、蔡其宏

## 目錄

一、作品中、英文摘要	, 
(一)中文摘要	
(二)英文摘要	
二、設計構想(包含構想來源)	及運作說明
(一)動機背景與研發目的	
(二)創意構想及作品運用	
三、作品材料說明	
(一)製作流程	
(二)原物料及作品展示	
(三)實驗數據與分析	
四、創作特點與創意說明	
(一)創新價值、進步性、新穎	〔性1
(二)功能與實用性	12
(三)產業應用性評估	12
五、作品應用範圍及發展潛能	1
(一)一般性應用或發展領域	1
(二)特殊性/高值性應用或發展	展領域1
六、工作分配	14
七、本作品與永續發展目標相關	生說明1
(一)與 SDG-2 關聯簡述	1
(二)與 SDG-3 關聯簡述	1
(三)與 SDG-6 關聯簡述	1
(四)與 SDG-9 關聯簡述	1
(五)與 SDG-12 關聯簡述	1
(六)與 SDG-13 關聯簡述	1
八、參考文獻	1'

## 一、作品中、英文摘要

## (一)中文摘要

有鑑於可可莢殼灰渣富含鉀鹽,本創新作品係將其循環利用為綠色觸媒於多孔性負碳材料之清潔生產;至於木質纖維素原料為國內大宗作物剩餘資材稻殼。結果顯示,在適當的溫度及含浸率下可產製出高孔洞(>600 m2/g)稻殼炭產品,遠高於未含浸灰渣稻殼炭產品。

## (二)英文摘要

Based on the high potassium content in cocoa pod husk ash (CPHA), this innovative work is to reuse it as a green catalyst in the cleaner production of porous carbon-negative material from the lignocellulosic precursor rice husk (RH, one of the largest crop residues in Taiwan). The findings showed that RH/CPHA-based biochar with high porosity (>600 m²/g) can be produced at proper temperature and impregnation ratio (i.e., mass ratio of CPHA to RH). In addition, the pore properties of the resulting RH/CPHA-based biochar products are significantly higher than those of RH-based biochar products, which are not impregnated with CPHA in the pretreatment of RH.

## 二、設計構想(包含構想來源)及運作說明

#### (一)動機背景與研發目的

稻殼(rice husk)是國內產生量頗大(每年超過30萬公噸)之農業作物剩餘資材[1]。由於其主要組成份為木質素纖維(超過80%)及含二氧化矽灰分,國內對於原形態的再利用主要為墊料、育苗栽培介質、堆肥、飼料/飼料原料、薪材/輔助燃料等較低層次方面,但其真正有價值的再利用是利用其木質素纖維成分產製碳材料(生物炭、活性碳)。近年來在政府推動「5+2」產業創新政策,其中的「新農業」及「循環經濟」就是希望可透過資源的再利用,積極推動農業廢棄物循環及有機農業,以有效緩解廢棄物之污染問題及資源未善用利用,形成「從搖籃到搖籃」的新生物經濟模式。

台灣南部種植許多熱帶果樹可可,然而在發展此農產業的過程中,會產生大量的可可英殼(Cocoa pod husk),雖然它們可做為飼料、肥料、燃料,或加以雕刻做成玩具及裝飾品,但目前的處理/處置方式大多乃採用原地棄置,或頂多做有機肥料使用,卻也造成空氣臭味污染、溫室效應氣體CO2排放等環境問題[2]。由於可可英殼重量佔可可果樹副產物80%左右,這種木質纖維素廢料含有高量的有機碳(乾基含40-50%的碳元素)與灰分中鉀元素(乾基含3-5%,主要成分為鹼性鉀鹽)[3-5]。

近年來國內因應2015年巴黎協議(Paris Agreement)「千分之4」倡議(4 per 1000 initiative),將土壤列為全球減碳及固碳重要角色[6]。生物炭 (biochar)為生物質(biomass)經由限氧及高溫慢熱解炭化,產生之一種穩定型態、高度芳香化、難溶性、多孔性及富含碳素之固態產物,因其將生物質成分縮合,施於土壤可將碳儲存於內,並能提供微生物部分碳源,同時減少大氣CO2濃度、土壤中無機態N的淋洗及N2O和CH4的釋放,並且可吸附人為污染性化合物及重金屬物質[7]。由此可知,生物炭對於永續農業和土壤改良為一重要管理工具,並具有潛在的經濟價值。近年來在政府推動農業廢料循環利用及有機農業政策下,將稻殼轉製化為稻殼生物炭,雖然其單價不低,但因有補貼誘因且作物栽培成效顯著,造成市場供不應求,惟此應用之經濟價值並不高。

有鑑於目前國內稻殼生物炭的孔洞特性並不顯著,故本創意構想目的係利用臺灣每年約產生 30-35 萬公噸農業剩餘物質稻殼[1],以綠色清潔生產原理將其轉製為類活性碳特性之材料,除可提升作物剩餘物質之價值外,也將其應用於工業及民生產業上,更能達到增匯、減碳、固碳與資源永續循環的目的。

#### (二)創意構想及作品運用

活性碳製造程序主要涉及到含碳原料的熱裂解(Pyrolysis)或碳化 (Carbonization)過程,與碳化產物之活化(Activation)過程兩個主要步驟。碳化係將含碳原料經熱裂解 (Pyrolysis),即在缺氧環境下填充惰性氣體加熱,以去除非碳性物質,如含氧、氫等物質,而產生一固定性和基礎孔洞結構之碳質體。活化程序的主要目的即在於提高孔洞體積或比表面積,以及創造一些新的孔洞,其過程大致上可分為物理活化與化學活化二大類,後者所產製的活性碳孔洞特性優於前者,其過程是利用浸漬化學藥品(常用的化學活化劑有磷酸、氯化鋅、或鉀鹽)於較低溫度(通常為400-700°C;物理活化溫度800-1000°C)反應下而得,但仍需以後製酸洗或水洗來除去所殘留的活化劑,易造成廢水處理之環保問題[8,9]。

近年來國內種值許多可可果樹,但在發展此農產業的過程中,會產生大量的可可莢殼。由於此生質廢料灰分中含有顯著的鉀鹽成分,故運用化學活化原理嘗試將可可莢殼灰渣(鹼灰)作為一種綠色觸媒,將稻殼於適當溫度及含浸率下轉製為高孔洞性負碳材料 (類似活性碳),如此可大大提高稻殼炭在工業、農業、環保、食品、保健等各領域上之應用,這是本作品所提出的創新目標。

#### 三、作品材料說明

#### (一)製作流程

圖1為本研發作品之實驗流程。首先以高溫灰化爐取得可可莢殼鹼灰,再藉由不同配比(0.25, 0.5, 0.75, 1.0)與稻殼含浸(圖2)。然後以小型垂直式碳化爐(圖3)進行400-700°C碳化(停留時間30 min,每批次3.0 g);稻殼炭粗產品(包括未含浸鹼灰之對照組)進行後製水洗後,最後進行產品(編碼為RH-溫度-含浸率)特性分析(以比表面積分析為主),以驗證此鹼灰具有化學活化劑之功能。

Step 1: 秤重可可英殼灰各2克、4克、6克、8公克,以含浸不同比例為0.25、0.5、0.75、1.0之製炭原料。

Step 2: 與150 ml去離子水混合,然後攪拌及加熱(80°C),以製出鉀鹽溶液。

Step 3: 溶液過濾後,將濾液與烘乾之稻殼(各8公克),然後混合攪拌及加熱 (80°C)。

Step 4: 含浸的稻殼過濾取出後,放進烘箱烘乾隔夜。

Step 5: 上述稻殼以不同溫度(400-700°C)、停留時間(30分鐘)進行熱裂解。

Step 6: 將熱裂解後的稻殼炭粗產品進行水洗3次(150ml去離子水/80°C)。

Step 7: 稻殼炭固液分離過濾取出,進入烘箱烘乾隔夜。

Step 8: 烘乾後稻殼炭成品(含未含浸鹼灰所製稻殼炭)進行物化特性分析, 表面積分析及電子顯微鏡-能量散射X-ray譜分析(Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDS)。

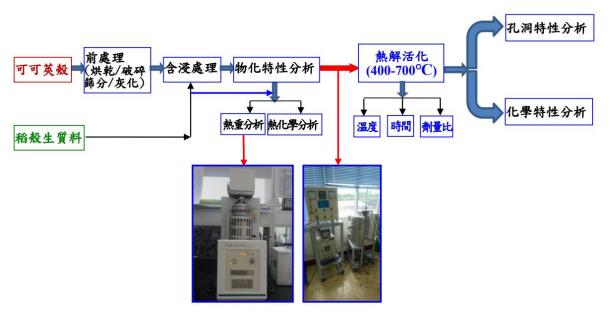


圖1. 實驗流程;包括可可英殼鹼灰取得/前處理與含浸於稻殼、碳化實驗與所 製稻殼炭物化特性分析

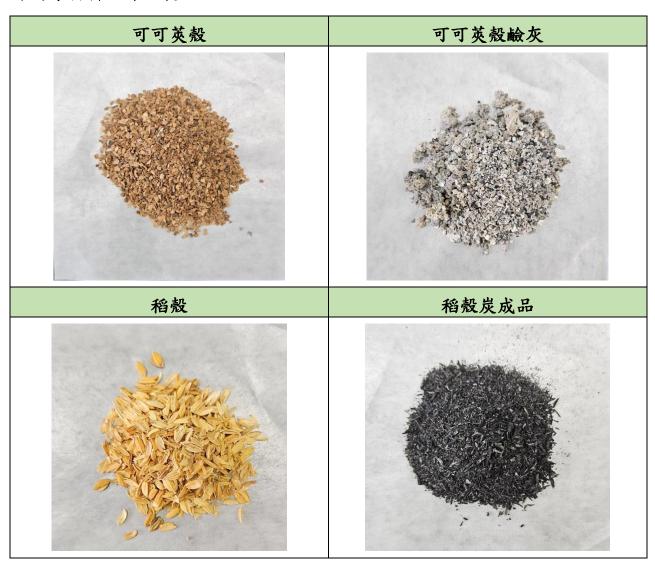


圖2. 含浸鹼灰前處理與後製水洗設備 (磁石攪拌平板加熱器)



圖3. 小型垂直式碳化爐

## (二)原物料及作品展示



#### (三)實驗數據與分析

由於在400°C及不同含浸率下所製得的稻殼炭之BET比表面積(此為最常使用之比表面積方法,為利用Brunauer-Emmett-Teller方程式所計算得到)值皆低於25 m²/g,故表1僅示不同含浸率與碳化溫度500-700°C下所製稻殼炭之BET值,顯示在適當含浸比及碳化溫度下所製得的生物炭有超過1倍以上的BET增加;最高BET值可超過600 m²/g。

稻殼炭	BET表面積 (m²/g)	稻殼炭	BET表面積 (m²/g)	稻殼炭	BET表面積 (m²/g)
RH-500-0.00	96.0	RH-600-0.00	271.7	RH-700-0.00	365.9
RH-500-0.25	31.4	RH-600-0.25	348.0	RH-700-0.25	323.3
RH-500-0.50	60.7	RH-600-0.50	369.7	RH-700-0.50	553.4
RH-500-0.75	246.5	RH-600-0.75	413.9	RH-700-0.75	635.3
RH-500-1.00	318.4	RH-600-1.00	517.8	RH-700-1.00	646.1

表1. 於不同溫度與含浸率下所製稻殼炭之比表面積(BET)值

由表1之數據可知,碳化溫度是製炭程序中最重要的影響因子,顯著高於鹼灰含浸率。碳化溫度越高與鹼灰含浸率越大有利於高孔洞特性稻殼炭之製作;前者在600°C有明顯效應(鹼灰含浸率0.25),後者在鹼灰含浸率0.25-0.50間(碳化溫度700°C)有明顯效應。但碳化溫度越高未必有利於高孔洞特性稻殼炭(未含浸鹼灰),可能係因過於熱解反應導致部分孔洞崩解。

在碳化溫度500°C及不同含浸率0.25及0.50下所製得的稻殼炭之比表面積 (BET)值,出現低於未含浸鹼灰稻殼炭,表示在較低碳化溫度500°C下,所含浸的鹼灰量不足以形成足夠劑量以啟動化學活化反應,反而造成所製稻殼炭孔洞特性下降,顯示含浸比及碳化溫度是兩個互有關聯之程序參數。

圖4為700°C下所製最高BET值稻殼炭(含浸鹼灰率1.00)及未含浸鹼灰稻殼炭之等溫吸脫附曲線圖,顯示等溫吸脫附曲線圖同時具有Type I及Type IV[10],分別表示具有微孔洞(孔洞直徑或寬度小於2.0 nm)及中孔洞(孔洞直徑或寬度介於2.0~50.0 nm)之特性;前者微孔洞特徵可由於甚低相對壓力(P/P<sub>0</sub>)下有極高的吸附量,後者中孔洞特徵則於相對壓力(P/P<sub>0</sub>)約0.4下開始出現吸附曲線與脫附曲線分離,而形成所謂的"遲滯迴路(Hysteresis loop)"。

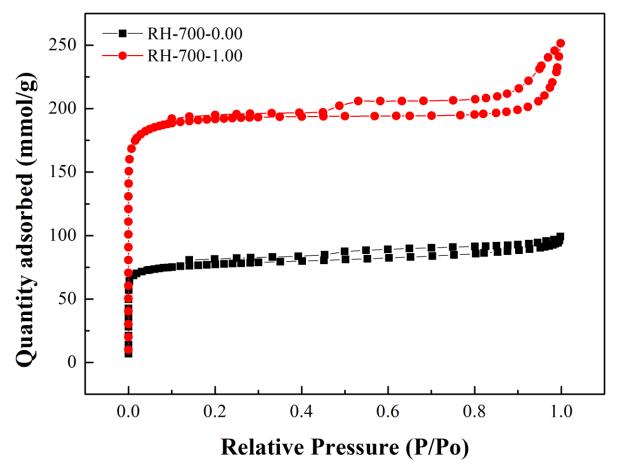


圖4.700°C下所製含浸鹼灰最高稻殼炭及未含浸鹼灰稻殼炭之等溫吸脫附曲圖

圖5為700°C下所製最高BET值稻殼炭(含浸鹼灰率1.00)及未含浸鹼灰稻殼炭之孔洞大小分布圖,驗證了所產製的稻殼炭具有微孔洞(孔洞直徑或寬度小於2.0 nm)及中孔洞(孔洞直徑或寬度介於2.0~50.0 nm)之特性;前者微孔洞特徵可於2.0 nm下有極高的吸附量,後者中孔洞特徵則於出現於最顯著的20-40 nm左右。

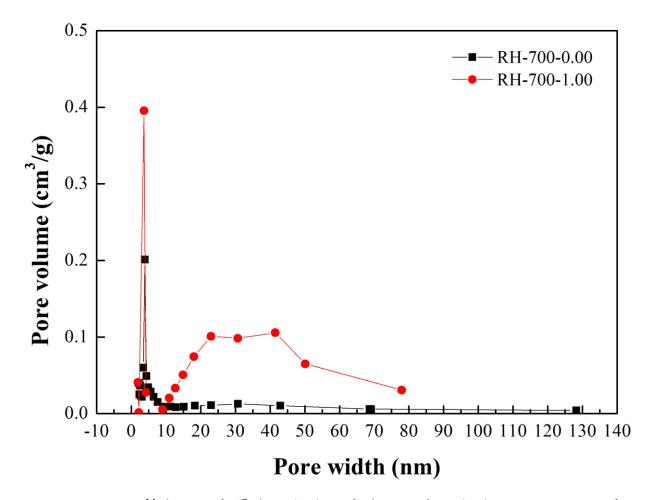


圖5.700°C下所製含浸鹼灰最高稻殼炭及未含浸鹼灰稻殼炭之孔洞大小分布圖

圖6為700℃下所製最高BET值稻殼炭(含浸鹼灰率1.00)之表面微結構圖 (SEM),驗證了所產製的稻殼炭才料表面具有多孔結構之特性。至於700℃下所製最高BET值稻殼炭(含浸鹼灰率1.00)之表面元素分布含量(EDS),顯示所產製的稻殼炭具有高碳元素(約80%),遠高於其木質素纖維前驅物稻殼碳元素含量(約50%)。

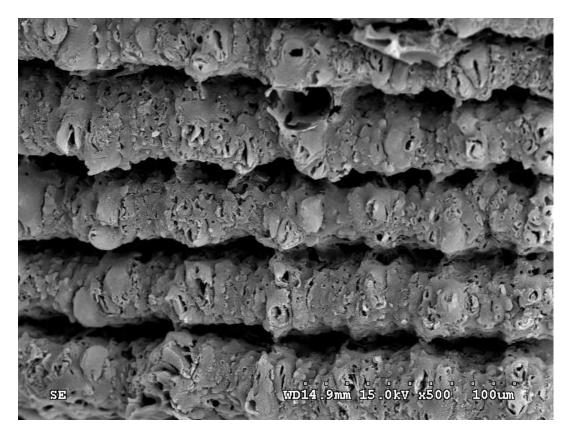


圖6.700°C下所製最高BET值稻殼炭(含浸鹼灰率1.00)之表面微結構圖(SEM)

## 四、創作特點與創意說明

#### (一)創新價值、進步性、新穎性

有鑑於目前國內市售稻殼生物炭的孔洞特性並不顯著,故本創意研發作品的目的係利用臺灣每年約產生 30-35 萬公噸農業剩餘物質稻殼,以綠色生產原理將其轉製為類活性碳特性之材料,除可提升作物剩餘物質之價值外,也將其應用於工業及民生產業上,更能達到增匯-減碳-固碳與資源永續循環的目的。本作品結合農業無機資源與循環經濟理念,利用可可英殼灰渣中鉀鹽成分作為綠色觸媒之化學活化劑,將稻殼轉製為高比表面積稻殼生物炭,不僅於製作過程之能源消耗相對較低,且具有負碳排特性,可謂是一個綠色環保材料。

#### (二)功能與實用性

本研發作品為黑色微中孔洞特性之稻殼生物炭,在適當鹼灰含浸比及碳化溫度下可產製出超過700 m²/g之BET比表面積生物炭材料,遠高於商業市售稻殼生物炭;此外,此產品同時具有微孔洞(孔洞直徑或寬度小於2.0 nm)及中孔洞(孔洞直徑或寬度介於2.0~50.0 nm)特性。由於此稻殼生物炭有諸多優質物理與化學特性(類似活性碳),故有許多應用領域,包括農業-土壤改良劑、環保-吸附劑、工業-碳材料、能源-固態燃料、水保-土壤穩定劑、食品-天然色素等。

## (三)產業應用性評估

根據最新農業統計年報資料顯示,近5年國內年產出約30-35萬公噸稻殼;有關未來市場潛力,此種特殊生物炭產品生產基地可就近規劃於稻米產地附近工業區,並設計一座較有經濟規模之年產500公噸生物炭工廠,預計需1,600公噸稻殼(註:以收率約30%推估)及400公噸可可莢殼灰渣(註:以含浸率約25%推估;其來源可將可可莢殼收集後烘乾、充當燃料後取得)。若以高孔洞生物炭(以活性碳價格估計)單價為60元/kg計之,年產值將可達到新台幣3000萬元;此外,水洗後之溶液富含鉀鹽,可利用為液態有機肥料,可獲得另一收益。若將所產出的特殊生物炭產品往儲能、觸媒、生技或食品保健應用發展,更可展現出同時結增加碳匯與循環經濟之典範生物精煉產業(Biorefineries),也可提供企業一個綠色低碳物料,協助業者實踐企業社會責任(CSR)。

## 五、作品應用範圍及發展潛能



(Source: https://www.biochar-journal.org/en/ct/85)

基於其高孔洞特性,本作品稻殼炭(類似活性碳)應用範疇及發展潛能包括有:

#### (一)一般性應用或發展領域

- 脫色精煉劑 (食品助劑)
- 天然食用色素 (食品助劑, 製程溫度須超過800°C)
- 吸附劑 (廢水/廢氣)
- 脫臭劑 (淨氣)
- 淨水劑 (飲用水/自來水)
- 土壤改良劑
- 固態燃料
- 建築材料
- 動物飼料添加劑

## (二)特殊性/高值性應用或發展領域

- 觸媒/藥物釋放載體
- 儲能電極(超級電容器/燃料電池)碳材料
- 解毒劑 (防毒面具、中毒解劑)
- 儲能(氫、甲烷)吸附材料
- 溫室氣體(二氧化碳、甲烷)吸附材料
- 腸胃(脹氣)緩和劑

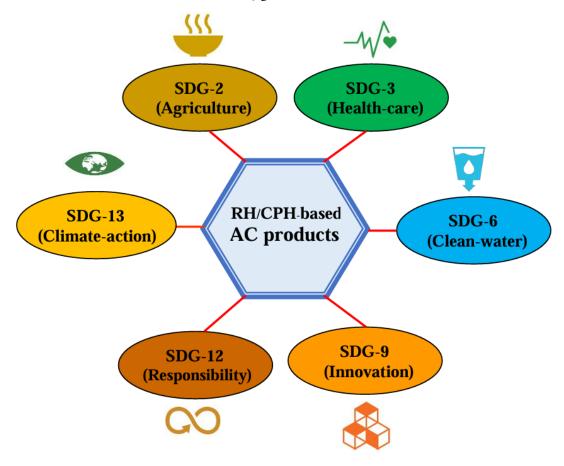
## 六、工作分配

本作品製作團隊成員包括二位學生(郭力安/蔡其宏)及一位指導教師(蔡文田),個別工作項目及分配如下所述(◎:表示於該工作項目之分配):

作品製作工作項目	郭力安	蔡其宏	蔡文田
相關文獻蒐集及彙整	0	0	00
可可英殼取得及前處理(曬烘乾/破碎/篩分)	00	00	
可可英殼灰渣製備(高溫灰化)	00	00	
稻殼取得及前處理(曬烘乾/去除雜質)	<b>©</b>	00	
含浸灰渣於稻殼(含浸率: 0.25/0.50/0.75/1.00)	<b>©</b>	00	
不同含浸灰渣率稻殼熱裂(400-700°C/30min)	<b>©</b>	00	
粗稻殼炭熱水洗(三次/80℃)及固液分離/烘乾	00	00	
稻殼炭成品孔洞特性分析(含SEM/EDS)	00	00	0
決賽作品說明書撰寫及校閱	00	00	00
決賽作品海報製作及校閱	00	00	00
作品介紹影片製作	00	<b>©</b>	

## 七、本作品與永續發展目標相關性說明

本作品係以作物剩餘資材稻殼(RH)為生質原料,再透過可可莢殼灰渣 (CPH)為綠色觸媒,製備出多孔性負碳活性碳(RH/CPH-based AC)。故與永續發展目標(SDGs)相關性可用下列關聯圖說明其多元指標[11],主要為SDG-2、SDG-3、SDG-6、SDG-9、SDG-12及SDG-13。



## (一)與 SDG-2 關聯簡述

SDG-2主要與農業生產有關,以消除飢餓,達成糧食安全,改善營養及促進永續農業。

本作品所使用的材料皆源於作物與果樹之剩餘資材,且程序中也會衍生產出液態含鉀肥料。

## (二)與 SDG-3 關聯簡述

SDG-3主要與人類健康福祉有關,以控制及預防疾病或毒性物質濫用,達成環境品質免於污染,並促進醫療環境及產業。

本作品所產製出的高孔洞稻殼炭產品具有類似活性碳之高吸附容量,故具 有解毒或吸除毒素之能力,可應用於醫藥領域。

#### (三)與 SDG-6 關聯簡述

SDG-6主要與合於安全衛生之飲用水有關,以改善水源水質,並減少水污染,達成廢水處理、回收,以及再使用。

本作品產製出的稻殼炭產品具有高孔洞,故具有吸除水及廢水中有害物質,可應用作於吸附劑。

#### (四)與 SDG-9 關聯簡述

SDG-9主要發展目標之一為加速創新,採用乾淨又環保的科技與工業製程,以促進產業多元發展,以及提升產品附加價值。

本創新作品係將其循環利用為綠色觸媒於多孔性負碳材料之清潔生產,所使用的材料皆源於作物與果樹之天然剩餘資材,有別於傳統製程。

#### (五)與 SDG-12 關聯簡述

SDG-12主要述及永續性的消費與生產,透過回收與再使用,以消除或減少廢棄物的產生,實現自然資源的永續管理以及有效率的使用。

如上所述,本作品所使用的材料皆源於作物與果樹之剩餘資材,且程序中也會衍生產製液態含鉀液態肥料。

#### (六)與 SDG-13 關聯簡述

SDG-13係採取緊急措施以因應氣候變遷及其影響,故須強化氣候變遷調 適能力,以促進永續農業。

如上所述,本作品係再利用地方性之農業剩餘資材於高孔洞生物炭產製, 可促進地方社區人民之氣候行動。

## 八、參考文獻

- 1. 「綠色國民所得帳農業固體廢棄物歷年表」, Available from https://agrstat.moa.gov.tw/sdweb/public/common/Download.aspx; Accessed on Jan. 12, 2024.
- 2. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2006- IPCC

  Guidelines for National Greenhouse Gases Inventories. IPCC, Geneva,

  Switzerland, 2006.
- 3. Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles, T.R. Jr., Miles, T.R. (1998), Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17-46.
- 4. Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2010), An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913-933.
- 5. Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A.V. (2017), Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309–322.
- 6. The "4 per 1000" Initiative and its implementation, Available from https://sdgs.un.org/partnerships/4-1000-initiative-and-its-implementation; Accessed on Jan. 12, 2024.
- 7. International Biochar Initiative, Available from https://biochar-international.org/; Accessed on Jan. 5, 2024.
- 8. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988), *Activated Carbon*. Marcel Dekker, New York, USA.
- 9. March, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006), *Active Carbon*. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
- 10. Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M (2006), *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer, Dordrecht, the Netherlands.
- 11. Take action for the sustainable development goals. Available from https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals; Accessed on 1 May 2024.