

# 牛糞固形物產製活性碳之評估<sup>(1)</sup>

鄭閔謙<sup>(2)</sup> 蘇天明<sup>(2)</sup> 蕭庭訓<sup>(2)(4)</sup> 蕭宗法<sup>(3)</sup> 劉主欣<sup>(2)</sup> 程梅萍<sup>(2)</sup>

收件日期：103 年 6 月 18 日；接受日期：103 年 8 月 20 日

## 摘 要

本研究之目的為利用牛糞含碳量高之特點，探討以牛糞製備活性碳之可行性。試驗使用經水車式固液分離後之牛糞，以不同活化劑（磷酸與氯化鋅）探討於碳化溫度 300 – 700℃ 下經不同碳化時間對牛糞製成活性碳之產率、碘值吸附量與比表面積之影響。試驗結果顯示以牛糞產製活性碳，其產率隨著溫度升高而降低，磷酸處理組在碳化溫度 500 – 600℃ 時產率較氯化鋅處理組者高。牛糞以兩種活化劑處理後於碳化溫度 500℃ 下，經 30 分鐘碳化時間可得最佳碘值吸附量 (721 – 946 mg/g) 與比表面積 (582 – 948 m<sup>2</sup>/g) 之活性碳產物，氯化鋅處理組之活性碳碘值與比表面積都較磷酸處理組者為高。綜上所述，利用氯化鋅或磷酸作為牛糞碳化之活化劑，製成之活性碳品質與市售活性碳品質相當。

關鍵詞：牛糞、活性碳、化學活化。

## 緒 言

活性碳為高表面積與多孔性黑色固體或粉體之碳質，廣泛應用於各種用途，例如吸附、過濾、催化、除臭與脫色等 (Haimour and Emeish, 2006)。煤或農業副產物如稻稈 (Oh and Park, 2002)、稻殼 (Guo *et al.*, 2003)、椰子殼 (Hu *et al.*, 2001)、玉米芯 (Tsai *et al.*, 1998)、甘蔗渣 (Tsai *et al.*, 2001)、竹子 (Wu *et al.*, 1999) 等為活性碳之主要原料來源，雖然使用煤之比例較多，但其為不可再生之資源，而且相當昂貴，農業廢棄物則具有可再生與成本低之優點。

活性碳需經活化與碳化兩步驟才能製成，常用的活化法有物理法與化學法。物理法為使用水蒸氣、二氧化碳、空氣或混合氣體在高溫下 (800 – 1,100℃) 與耐熱碳材反應。化學活化法原理為將活性碳原料與化學藥劑混合反應，藉此改變熱裂解反應過程，減少焦油的形成，增加活性碳產率與減少孔隙的阻塞，亦可促進微孔的形成使吸附能力增加。化學法相較於物理法有碳化時間較短、溫度較低與產量較多等優點，常用化學活化劑有硫酸、磷酸、氯化鉀與氯化鋅等 (Al-Khalid, 1995; Ahmadpour and Do, 1997)。

Bilitewski *et al.* (1979) 利用雞糞製作活性碳，但由於其含高灰分，因此製作出來的雞糞活性碳之比表面積與含碳量分別為 60.5 m<sup>2</sup>/g 與 27.5%，屬低級活性碳。Lima and Marshall (2005) 藉著使用蒸氣活化法，成功將肉雞與火雞糞製成之活性碳產率與比表面積分別提高至 18 – 37% 與 472 – 548 m<sup>2</sup>/g。

2011 年臺灣乳牛在養頭數為 12 萬頭 (農業統計年報, 2012)，如果以一頭泌乳期荷蘭牛每天產生 20 公斤的糞便估算 (畜禽糞尿量及其成分, 2010)，臺灣每年將有 87 萬噸的牛糞產生，如缺乏合適的處理方法可能造成環境的污染 (Harikishan and Shihwu, 2003)。牛糞相較於其他畜禽糞之肥分較少，且因含較多之纖維素、半纖維素與木質素，故價值通常較低 (Keshtkar *et al.*, 2001)。因此，本研究利用牛糞高纖維與高含碳量之特性，探討以化學活化產製活性碳之可行性，以提高其經濟價值。

(1) 行政院農業委員會畜產試驗所研究報告第 2154 號。

(2) 行政院農業委員會畜產試驗所經營組，71246 臺南市新化區牧場 112 號。

(3) 行政院農業委員會畜產試驗所產業組，71246 臺南市新化區牧場 112 號。

(4) 通訊作者，E-mail：hsiaosir@mail.tlri.gov.tw。

## 材料與方法

### I. 材料

本試驗之化學藥品皆來自臺灣默克股份有限公司。活化劑使用分析級氯化鋅與磷酸。市售之活性碳椰殼製成與木炭為對照組。牛糞則分別採集來自畜產試驗所養牛場之機械刮糞、水車式與逕流式固液分離後之牛糞進行水分、灰分、碳、氫、氧、氮、硫等成分分析，分析方法參照 Ahmedna *et al.* (2000)，結果列於表 1。

### II. 活性碳製備

活化方法參考 Haimour and Emeish (2006) 與 Qian *et al.* (2007) 並作少許之修正。取牛糞經 60℃ 烘乾 3 天後，取 50 g 牛糞加入 20 mL 之 10% 氯化鋅溶液或 85% 磷酸，放置加熱板以 80℃ 加熱 3 小時活化後，移至烘箱以 105℃ 烘乾 15 小時，再填入碳化反應器中 (圖 1)，通入氮氣，之後放置於高溫爐中調整溫度 (300 – 700℃)，時間維持為 30 或 60 分鐘。將牛糞碳化半成品置入 500 mL 之燒杯中，加入 250 mL 的 3N HCl 以 90℃ 加熱 30 分鐘，之後經過濾與水洗，最後再置於 105℃ 下烘乾 12 小時，完成活性碳成品後磨碎進行各項分析。試驗為二重複。

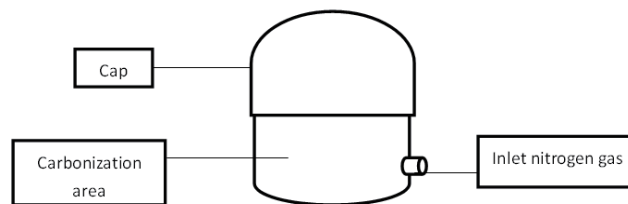


圖 1. 碳化反應器示意圖。

Fig. 1. Schematic diagram of carbonization reactor.

### III. 比表面積分析

秤取適量樣品，使用比表面積分析儀 (Surface area analyzer, Micromeritics, ASAP2020)，於溫度 77 K 下進行氮吸附試驗，再利用 BET 法求得比表面積 (Qian *et al.*, 2007)。

### IV. 碘值

碘值測定依照 Robinson and Hansen (1978) 方法並做少許之修正。取 0.5 g 碳樣放置錐形瓶中，加入 50 mL 碘化鉀，放置震盪機裡，於 100 rpm 與 30℃ 下經 20 分震盪後，以 2,000 rpm 離心 5 分鐘，取上層液 10 mL 至燒杯中以硫代硫酸鈉滴定至淡黃色後，加入 1 mL 澱粉液，再繼續滴定至透明色。並依下列公式計算碘值。

$$I = \frac{(10 - K \times F) \times 12.69}{M}$$

I：碘吸附量 (mg/g)

K：硫代硫酸鈉滴定量

F：0.1 N 硫代硫酸鈉力價

M：試料之乾重

### V. pH 測定

pH 測定參照 CNS 697 (1965) 工業用活性碳 (粉狀) 檢驗法測定，牛糞碳取樣約 1 g，置於三角錐形瓶中後加裝迴流冷凝器，煮沸 5 分鐘，靜置冷卻後取上清液測 pH 值。

### VI. 統計分析

試驗所得數據利用 SAS 套裝軟體 (SAS, 2004) 進行統計分析，使用一般線性模式程序 (General linear model procedure, GLM) 進行變方分析，再以最小平方平均法 (Least square means, LSMEANS) 比較其差異。

## 結果與討論

由表 1 得知各階段牛糞之含碳量皆達 42% 以上，機械刮糞所收集之牛糞含水率最高，而逕流式分離後之牛糞含碳量最高，但因其每日產量最少（數據未顯示），大部分固形物皆於水車式固液分離機被分離；因此選用經水車式固液分離後之牛糞進行後續活性碳製備試驗。

表 1. 牛糞化學成分分析

Table 1. Chemical composition of cattle manure

Item	Moisture	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur
-----%-----							
DM <sup>1</sup>	85.0	21.0	42.0	6.46	37.2	2.59	0.59
WSL <sup>2</sup>	72.0	22.4	42.0	6.42	42.8	2.47	0.48
RSL <sup>3</sup>	70.0	23.3	51.7	6.99	35.4	1.57	0.26

1. DM: Scraping machine.

2. WSL: Waterwheel type solid-liquid separator.

3. RSL: Runoff type solid-liquid separator.

牛糞活性碳產率計算係以活性碳重量除以牛糞乾重，牛糞利用不同活化劑活化後於不同碳化溫度下反應 30 分鐘對其產率之影響結果如圖 2 所示，活性碳產率為 31.2 – 60.0%，並隨著碳化溫度升高而降低。可能係因高溫引起基質的裂解使得揮發性物質與焦油的減少所致 (Sudaryanto *et al.*, 2006; Haimour and Emeish, 2006)。Qian *et al.* (2007) 比較不同碳化溫度 (400 – 900℃) 對牛糞廢水污泥製碳產量之影響結果指出，隨著碳化溫度越高其碳產量顯著降低，此與本試驗結果相似。於磷酸與氯化鋅兩種活化劑之產率比較，磷酸處理組之碳產率 (48.4 ± 11.7%) 顯著較氯化鋅 (41.9 ± 12.8%) 高，可能係因磷酸屬環狀結構，會將碳材覆蓋形成保護，使碳材不致於過度催氧化使然 (Laine and Yunes, 1992)。Haimour and Emeish (2006) 比較不同溫度對碳化核棗 (date stones) 產率之影響亦有相似的結果。

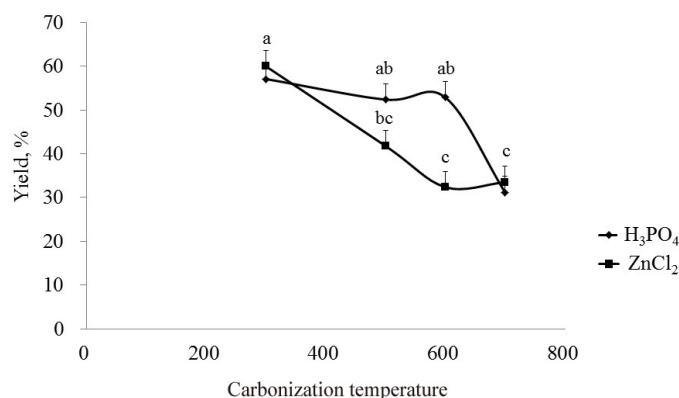


圖 2. 牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下對其產率之影響。

Fig. 2. The effects of activating agents and temperature on the yield of activated carbon.

<sup>abc</sup> Means with the different superscript differ significantly ( $P < 0.05$ ).

碘值為活性碳吸附特性指標之一，因其可作為活性碳微孔量之指標 (Moreno-Castilla *et al.*, 2001; Baçaoui *et al.*, 2001; Girgis and El-Hendawy, 2002)，碘值愈高其微孔愈多，吸附能力愈佳。本試驗將牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下經 30 分鐘對產製活性碳碘值之影響如圖 3 所示，碘值隨著溫度處理升高而升高，此為碳化溫度升高使得活性碳表面微孔增加所致 (Baçaoui *et al.*, 2001)。Haimour and Emeish (2006) 利用磷酸或氯化鋅當作核棗碳化之活化劑，結果其碘值隨著碳化溫度升高 (200 – 800℃) 而增高，此為活性碳微孔增加，造成吸附力增加，Girgis and El-Hendawy (2002) 及 Moreno-Castilla *et al.* (2001) 等人有相似

的研究結果。活化劑對碘值影響結果顯示，經活化劑處理於碳化溫度 500°C 以上之組別，其碘值皆顯著高於或與市售活性碳及木炭組相近。氯化鋅處理組之碘值顯著較磷酸處理組高。本研究所製成之活性碳碘值介於 523 – 946 mg/g 與一般商業活性碳之碘值為 600 – 1,000 mg/g (吳等, 1999) 相近 (圖 3)，此結果證明牛糞以化學活化法產製活性碳能符合商業活性碳之標準。

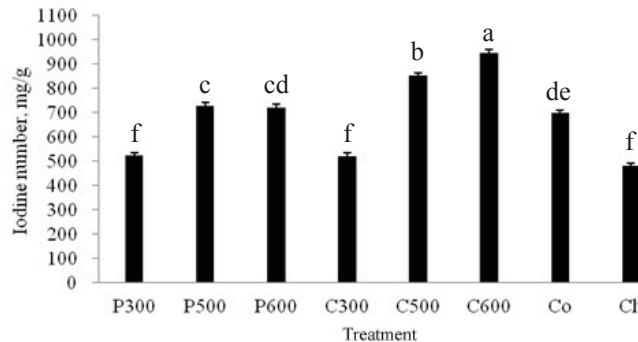


圖 3. 牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下對其碘值之影響

Fig. 3. The effect of activators and temperature on the iodine number of activated carbon.

1. P300-P600: Activating agents and activation temperature were  $H_3PO_4$  and 300-600°C, respectively.
2. C300-C600: Activating agents and activation temperature were  $ZnCl_2$  and 300-600°C, respectively.
3. Co: Commercial activated carbon.
4. Ch: Commercial charcoal.
5. a, b, c, d, e, f: means with the different superscript differ significantly ( $P < 0.05$ ).

活性碳之比表面積與其微孔數量成正比，當比表面積數值越大時，其吸附能力亦越佳 (Qian *et al.*, 2007)。比較牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下經 30 分鐘對其比表面積之影響如圖 4。圖中顯示兩種活化劑之處理組於碳化溫度 500°C 下可得最佳活性碳之比表面積，而碳化溫度 300°C 之活性碳處理組與市售木炭之比表面積皆極低。碳化溫度為碳材微孔發展之重要因子，提高溫度能促使微孔形成，但如超過 600°C 則會顯著降低活性碳之比表面積，此可能為高溫引起之燒結效應，碳上之微孔壁遭破壞，使得微孔擴大成中孔或大孔，而造成比表面積下降 (Tay *et al.*, 2001)。活化劑對活性碳比表面積之影響結果顯示，經活化劑處理過於碳化溫度 500°C 之活性碳處理，其比表面積皆顯著高於市售活性碳。氯化鋅處理之活性碳比表面積顯著較磷酸者為高。Qian *et al.* (2007) 研究指出，氯化鋅會大量增加活性碳微孔數量，使其比表面積增加。

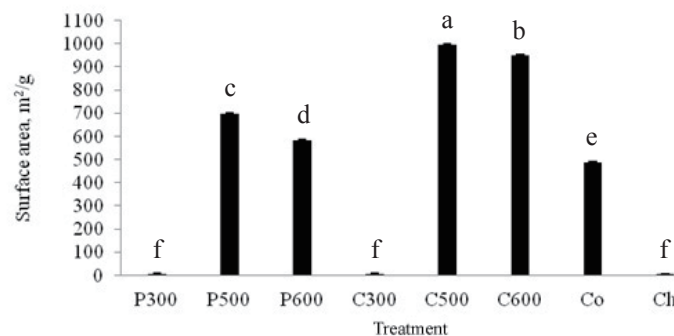


圖 4. 牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下對其比表面積之影響。

Fig. 4. The effect of activators and temperature on the surface area of activated carbon.

1. P300-P600: Activating agents and activation temperature were  $H_3PO_4$  and 300-600°C, respectively.
2. C300-C600: Activating agents and activation temperature were  $ZnCl_2$  and 300-600°C, respectively.
3. Co: Commercial activated carbon.
4. Ch: Commercial charcoal.
5. a, b, c, d, e, f: Means with the different superscript differ significantly.

碘原子直徑約為 0.56 nm，可當作孔洞直徑大於 0.56 nm 所提供之表面積度量。一般來說碘值可視為比表面積之參考，但會受到碳材與孔洞大小影響 (Moreno-Castilla *et al.*, 2001; Bacaoui *et al.*, 2001; Girgis and El-Hendawy, 2002)，因此本試驗利用碘值與比表面積分析數據進行相關性測定 (圖 5)，結果在碳化溫度 300 – 600°C 間，碘值與比表面積呈高度正相關 ( $R^2 = 0.9463$ )，據此後續相關研究可利用測定碘值來推估比表面積。

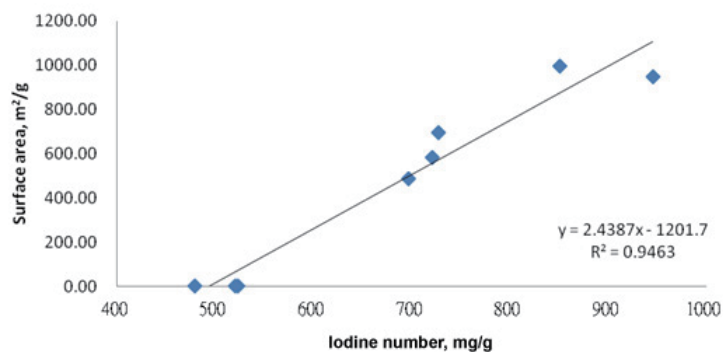


圖 5. 牛糞活性碳比表面積與碘值之相關性。

Fig. 5. The relationship between iodine number and surface area of activated carbon from cattle manure.

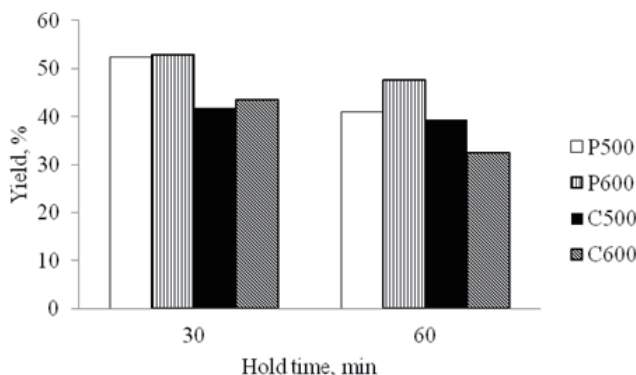


圖 6. 牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下經 30 或 60 分鐘對其產率之影響。

Fig. 6. The effect of temperature on the yield after 30 and 60 min of activated carbon hold time.

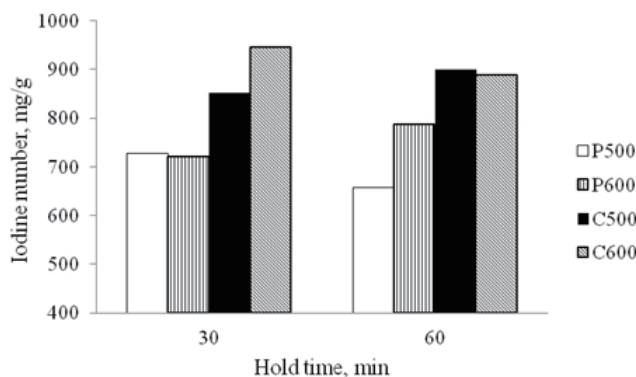


圖 7. 牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下經 30 或 60 分鐘對其碘值之影響。

Fig. 7. The effect of temperature on the iodine number after 30 and 60 min of activated carbon hold time.

牛糞利用不同活化劑於不同碳化溫度下經 30 或 60 分鐘對其產率與碘值之影響結果如圖 6 與圖 7 所示，活性碳產率會隨著碳化時間延長而降低，此為有機物隨著碳化時間延長而減少使然。Lima and Marshall



(2005) 分別比較不同碳化時間 (15 – 45 min) 對火雞廢棄物製碳產率之影響，結果於 45 分鐘下之產量較 15 分鐘處理組低 4.7 – 9.1%。延長碳化時間對碘值則無顯著之影響，可能經化學活化後之牛糞經 30 分鐘碳化已形成最大量之微孔數，因此延長碳化時間並不會增加其碘值。Qian *et al.* (2007) 使用氯化鋅作為牛糞廢水污泥製成活性碳之活化劑，發現碳化時間 30 分鐘可得到最大比表面積之活性碳，增加碳化時間並不會對其碳吸附表現有所影響。

## 結 論

使用氯化鋅與磷酸作為牛糞製作活性碳之活化劑時，於 500°C 下經 30 分鐘碳化時間可得最佳碘值與比表面積表現之活性碳，氯化鋅處理組之碘值與比表面積都較磷酸組為高。此外，試驗結果發現牛糞利用氯化鋅或磷酸作為碳化時之活化劑，可製成符合市售活性碳品質標準之活性碳，進而增加牛糞經濟價值，增廣廢棄物資源化利用的途徑。

## 致 謝

本試驗承農業委員會科技計畫 (101 農科 -2.1.5- 畜 -L2) 經費補助，試驗期間承同仁陳珮珊協助工作，特此誌謝。

## 參考文獻

- 行政院農業委員會畜產試驗所。2010。畜禽糞尿量及其成分。行政院農業委員會畜產試驗所推廣專輯第 141 號 p.20-24，臺南。
- 行政院農業委員會。2012。農業統計年報 pp.120，臺北。
- 經濟部標準檢驗局。1965。工業化活性碳 (粉狀) 檢驗法 (CNS 697)。臺北。
- 吳豐智、曾如玲。1999。木質廢棄物製備活性碳之研究。技術學刊 14：533-540。
- Ahmadpour, A. and D. D. Do. 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. Carbon 35: 1723-1732.
- Ahmedna, M., W. E. Marshall and R. M. Rao. 2000. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Bioresour. Technol. 71: 113-123.
- Al-Khalid, T. T. 1995. Production of activated carbon from olive expression residues using a fluidized-bed reactor. M. Sc. Thesis, University of Jordan, Amman, Jordan.
- Baçaoui, A., A. Yaacoubi, C. Dahbi, R. Bennouna, F. Luu, J. Maldonado-Hodar, C. Rivera-Utrilla and C. Moreno-Castilla. 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. Carbon 39: 425-432.
- Bilitewski, B. 1979. Production and possible applications of activated carbon from Waste. International Recycling Congress, Berlin, pp.714-721.
- Girgis, B. S. and A. El-Hendawy. 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. Microporous Mesoporous Mater. 52: 105-117.
- Guo, Y., K. Yu, Z. Wang and H. Xu. 2003. Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk. Carbon 41: 1645-1648.
- Harikishan, S. and S. Shihwu. 2003. Cattle waste treatment and class a biosolid production using temperature-phased anaerobic digester. Adv. Res. 7: 701-706.
- Haimour, N. and S. Emeish. 2006. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. Waste Manage. 26: 651-660.

- Hu, Z., M. Srinivasan and Y. M. Ni. 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 39: 877-886.
- Keshtkar, A., H. Ghaforian and G. Abolhamd. 2001. Dynamic simulation of cyclic batch anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresour. Technol.* 80: 9-17.
- Laine, J. and S. Yunes. 1992. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. *Carbon* 30: 601-604.
- Lima, I. M. and W. E. Marshall. 2005a. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresour. Technol.* 96: 699-706.
- Lima, I. M. and W. E. Marshall. 2005b. Utilization of turkey manure as granular activated carbon: physical, chemical and adsorptive properties. *Waste Manage.* 25: 726-732.
- Moreno-Castilla, C., F. Carrasco-Marin, M. Lpoez-Ramon and M. Alvarez-Merino. 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 39: 1415-1420.
- Oh, G. H. and C. R. Park. 2002. Preparation and characteristics of ricestraw- based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel* 81: 327-336.
- Qian, Q., M. Machida and H. Tatsumoto. 2007. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresour Technol.* 98: 353-360.
- Robinson, J. T. and R. E. Hansen. 1978. AWWA Standard for powdered activated carbon. American National Institute, Inc., Denver, CO, USA.
- SAS Institute. 2004. SAS/STAT Guide for personal computers. Version 9.01. SAS Inst. Inc., Cary, NC.
- Sudaryanto, Y., S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso and S. Ismadji. 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresour. Technol.* 97: 734-739.
- Tsai, W. T., C. Y. Chang and S. L. Lee. 1998. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresour. Technol.* 64: 211-217.
- Tsai, W. T., C. Y. Chang, M. C. Lin, S. F. Chien, H. F. Sun and M. F. Hsieh. 2001. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by  $ZnCl_2$  activation. *Chemosphere* 45: 51-58.
- Wu, C., R. L. Tseng and R. S. Juang. 1999. Preparation of activated carbons from bamboo and their adsorption abilities for dyes and phenol. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Subst. Environ. Eng.* 34: 1753-1775.

# Evaluation of activated carbon prepared from cattle manure<sup>(1)</sup>

Min-Chien Cheng<sup>(2)</sup> Tein-Ming Su<sup>(2)</sup> Ting-Hsun Hsiao<sup>(2)(4)</sup> Tzong-Faa Shiao<sup>(3)</sup>  
Chu-Hsin Liu<sup>(2)</sup> and Mei-Ping Cheng<sup>(2)</sup>

Received: Jun. 18, 2014; Accepted: Aug. 20, 2014

## Abstract

The purpose of this study was to evaluate the feasibility of preparation of activated carbon from high-carbon-content cattle manure. Cattle manure from solid-liquid separation of dairy wastewater was used as raw material and it was carbonized with  $\text{ZnCl}_2$  or  $\text{H}_3\text{PO}_4$  under 300-700°C for 30 or 60 min, then the yield, iodine value and surface area were evaluated. The results showed that yield decrease significantly with increase in activation temperature. The yields of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -activated carbon carbonization at 500-600°C were higher than those of  $\text{ZnCl}_2$ -activated carbon. The activated carbon was better in iodine number (721-946 mg/g) and surface area (582-948  $\text{m}^2/\text{g}$ ) from cattle manure on chemical activation treatment under 500°C for 30 min. The iodine number and surface area of  $\text{ZnCl}_2$  activated carbon were higher than those of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activated carbon. In conclusion, using  $\text{ZnCl}_2$  or  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as activating agents, the quality of activated carbon prepared hour was equivalent to that of commercial cattle manure products.

Key words: Cow manure, Activated carbon, Chemical activation.

---

(1) Contribution No. 2154 from Livestock Research Institute, Council of Agriculture, Executive Yuan.

(2) Livestock Management Division, COA-LRI, Hsinhua, Tainan 71246, Taiwan, R.O.C.

(3) Animal Industry Division, COA-LRI, Hsinhua, Tainan 71246, Taiwan, R.O.C.

(4) Corresponding author, E-mail: hsiaosir@mail.tlri.gov.tw.