

144 工業污染防治

本期專題：綠色材料與永續物料專題

綠色材料對循環經濟供應鏈之連結評析

..... 陳重叡、蔡振球 3

焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

..... 陳志成、林以潔 19

循環式流體化床(CFB)飛灰燒製再生骨材應用於控制性低強度回填材料(CLSM)之研究

..... 林凱隆、周士鈞、羅康維、鄭大偉 41

四氯化碳廢棄物礦化回收鑽石材料

..... 吳盈右、莫博任、林錕松、王鴻博 63

泥渣類廢棄物製備綠色輕質化材料之技術回顧與評析

..... 江康鈺、呂承翰、顏慧茹、陳雅馨 77

利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱傳導效率之研究

..... 林錕松、賴逸凡、林祐生、鄭瑞慶、王鴻博 103

有害垃圾焚化飛灰之無害化與資材化

..... 邱孔濱、張坤森 135

由鋼鐵業廢棄物資源回收成六價鐵及輕質骨材之技術研發

..... 魏玉麟、劉佳宏、王禹舜、黃耀霆、林長遠 159

環境化學與微生物類

麥寮地區土壤狀況及農作物品質之探討

..... 張簡水紋、蔡佩蓉、吳宜展、張源盛 179

環境規劃與管理類

台塑企業麥寮園區循環經濟執行成果

..... 方嘉靖、張承呂 193

空氣污染與噪音類

由光化學評估監測站長期累積數據探討六輕工業園區 VOCs 排放
自主管理之成果

..... 歐育憲、楊國賓 211

低碳燃料推廣成效及案例分析

..... 何皇智、林育群、吳冠諭 223



本期專題：綠色材料與永續物料專題

專題編輯委員

江康鈺

學歷

國立中央大學環境工程研究所博士

經歷

逢甲大學環境工程與科學學系教授、系主任

苗栗縣政府、台中市政府、彰化縣政府環境影響評估審查委員會委員

稽核認證團體監督委員會委員

工程司各學門專題研究計畫複審委員

現任

國立中央大學環境工程研究所教授

林錕松

學歷

國立成功大學環境工程學系工程博士

經歷

元智大學環境科技研究中心主任

行政院公共工程委員會工程施工查核小組環境工程類查核委員

中華民國環境工程學會廢棄物與再生資源工程委員會委員

中華民國環境檢驗測定商業公會常務理事/監事

現任

元智大學化學工程與材料科學學系教授兼研發長、環境科技中心主任

李清華

學歷

美國賓州州立大學礦物處理工程博士

經歷

大葉大學環境工程學系副教授、教授、系主任

南投縣政府環境影響評估審查委員會委員

臺中市政府環境保護局空氣污染防制計畫審查委員

現任

大葉大學環境工程學系教授

專題介紹

材料在文明進程中扮演著重要的角色，亦為人類生產及生活中不可或缺的基礎資源。隨著工業化的快速發展，人類面臨著環境惡化、資源匱乏等困境與挑戰，為此人類對於「綠色、永續」之材料需求越來越強烈。而綠色材料係指在原料採取、產品製造、應用過程和

使用以後的再生循環利用等環節中對地球環境負荷最小和對人類身體健康無害的材料；永續物料則為促進物料永續使用，以物料生命週期概念貫穿、整合各式行動，降低環境負面衝擊及維護自然資源，此與國家近年來積極推動 5+2 政策之循環經濟概念相符。若要減少環境污染，唯有從最基本的材料選擇、製備及回收，作全面的檢討及規劃，方得落實循環經濟之概念。

本期專題以「綠色材料與永續物料」為主題，共邀請 8 位專家執筆，分別撰述「綠色材料對循環經濟供應鏈之連結評析」、「焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究」、「循環式流體化床(CFB)飛灰燒製再生骨材應用於控制性低強度回填材料(CLSM)之研究」、「四氯化碳廢棄物礦化回收鑽石材料」、「泥渣類廢棄物製備綠色輕質化材料之技術回顧與評析」、「利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱傳導效率之研究」、「有害垃圾焚化飛灰之無害化與資材化」及「由鋼鐵業廢棄物資源回收成六價鐵及輕質骨材之技術研發」，期能集思廣益，帶動研究應用風潮，以提供國內綠色材料與永續物料應用之參考。專題作者概賜宏文，提供寶貴經驗，特此致謝。

綠色材料與永續物料專題

綠色材料對循環經濟供應鏈之連結評析

陳重叡*、蔡振球**

摘 要

隨著政府五加二產業政策的推動，循環經濟一詞迅速崛起，也愈來愈多的企業透過實際的行動來實踐，因為其改變了過去線性經濟的發展模式，將物品由「搖籃到墳墓」轉變為「搖籃到搖籃」，透過循環經濟模式進一步創造出了嶄新的經濟模式。而循環經濟涵蓋了「建立回收系統」、「重新設計製程」、「重新設計產品」以及「重新設計商業模式」4種作法，用以讓過去屬於廢棄物階段的物品轉作為具有經價值的材料，透過這些資源的持續不斷投入，衍生出新的商業模式。而這些由廢棄物而來的材料，亦可簡稱為綠色材料，透過科技讓這些綠色材料回到製程中，取代原材料的投入，在減少廢棄物的同時又能減少原材料成本，並再製出其他具有商業價值的商品。

【關鍵字】循環經濟、綠色材料、商業模式、附加價值

*工業技術研究院 綠能與環境研究所 副研究員

**工業技術研究院 綠能與環境研究所 特別助理

一、前言

過去各國已經對綠色材料有了許多不同廣義或狹義的定義，而循環經濟的零廢棄創新商業模式，重新帶動了整個綠色材料的發展，更是循環經濟供應鏈中不可或缺的一環。過去產品的製造需要原料的開採或生產，造成大量的資源損耗，因此對環境帶來極大的衝擊。而在循環經濟供應鏈中，透過回收系統的建立，經由回收體系讓回收後的廢棄物可再利用，並成為原料再次回到專屬的產業鏈，甚至再製以延長產品壽命。

而產品的重新設計，不僅原料來源是使用這些回收而來的綠色材料，產品耐用性也更加提高，並且更容易拆解和回收。製程的重新設計，除了盡量使用再生能源外，將盡量減少廢棄物或副產品的產生，甚至當這些廢棄物或副產品產生時，藉由回收還能回到產業鏈中。整個商業模式的重新設計，即是建立在前述三項的基礎下，新原料的投入愈少、耐用性愈佳、愈容易回收再利用，以及結合現行的共享經濟或租賃經濟趨勢，從成本端即考量到產品的整體價值，創造新的經濟發展模式(如圖 1 所示)。

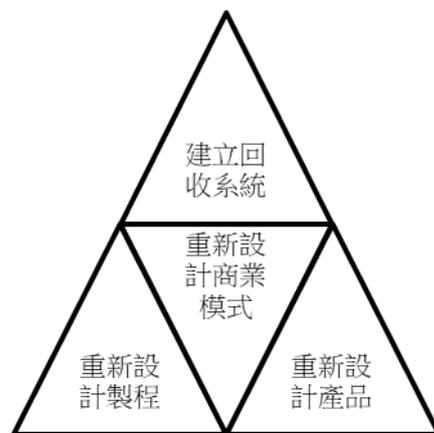


圖 1 循環經濟模式架構

目前從回收端而來的綠色材料愈來愈多元，也順勢的帶動了相關產業的轉型發展，而近年來新興的原料來源大多來自於：廢汽車擋風玻璃、廢輪胎、廢玻璃容器、廢手機/平板/LCD 面板玻璃甚至是廢牧草等，都是將廢棄物永續循環再利用的例子。後續即說明汽車業、玻璃業、高科技業以及農業等 4 種不同產業，所衍生出的 5 種廢棄物，如何運用循環經濟的概念成為綠色材料，將過去常見的消費性廢棄物予以價值導入後，重新製作為有價商品，帶來創新商業模式的同時也順勢帶動產業企業的發展。

二、綠色材料應用與發展趨勢

材料的演進隨著科技進步日新月異，近年來有不少國內外企業都持續不斷的研究這些從廢棄端而來的綠色材料如何創造新的衍生商品，以下比較了 4 種不同產業別(分別為汽車業、玻璃業、高科技業以及農業)，同時也列舉了從這 4 種產業衍生出的 5 項較新穎、較常見、較獨特以及較具話題性的廢棄物(分別為廢擋風玻璃、廢輪胎、廢玻璃容器、廢面板玻璃以及廢牧草)，其如何加值後衍生出新的有價商品，運用這些衍生廢棄物作為綠色材料的來源，即符合循環經濟概念。

表 1 循環經濟中綠色材料來源

產業別	汽車業	玻璃業	高科技業	農業
相關產品	擋風玻璃/輪胎	玻璃容器	手機/平板 /LCD	牧草
衍生廢棄物 (綠色材料來源)	<ul style="list-style-type: none"> • 廢擋風玻璃 • 廢輪胎 	<ul style="list-style-type: none"> • 廢玻璃容器 	<ul style="list-style-type: none"> • 廢面板玻璃 	<ul style="list-style-type: none"> • 廢牧草
衍生有價商品	<ul style="list-style-type: none"> • PVB 料粒與終端商品 • 裂解油/環保碳黑/鋼絲/輪胎簾布 	玻璃藝品/亮彩琉璃	節能隔熱磚	牧草筆

6 綠色材料對循環經濟供應鏈之連結評析

然而隨著工業與高科技產業的發展，產業製造過程中需不斷的投入能資源，終端商品才能進一步被取得與進行後續利用，過去在享用這些商品為生活帶來便利的同時，這些被當作材料的資源因被耗用且不可逆，因此對環境帶來了極大的衝擊。近年來因為科技的進步與技術的純熟，愈來愈多專家學者投入材料的開發與研究，這些材料可能包含新興的材料、材料的改質甚至是環保的材料等，都是關於材料在不同技術階段的演進過程。而綠色材料的概念，在學術界被定義為：在原料採取、產品製造、應用過程以及使用之後的再生循環利用等環節中，對地球環境衝擊最小並且對人類身體健康無害的材料。

目前國內外綠色材料眾多，從早期常見的包含 PLA(聚乳酸)、NFRC(天然纖維強化複合材料)、PET 保特紗以及稻殼(或粗糠)，到目前應用愈來愈多元的 PVB 膠粒(在工業上的用途主要為安全玻璃的中間膜)、環保碳黑、玻璃粉碎料以及廢牧草雜草(禾本科植物)等，都被用作新產品的開發材料，舉凡運動用品、生活用品、辦公用品、建築材料以及文具用品等，在市面上大多是使用這些綠色材料製作而成。

三、再生料來源與製程演進

從綠色材料、循環經濟到綠色低碳商業模式，帶動了企業其產品或服務綠色創新或轉型發展。因此現在有愈來愈多的產品，都在不同程度上導入綠色設計元素，以利企業打進國際市場。若從過去、現在以及未來三個階段來區分，產品綠色設計或材料的導入過去有助於提升企業綠色形象，以迎合客戶或消費者的綠色消費需求。現在則是因為生活水準的提高、工業型態的轉變、生產效率的要求以及能源的短缺等問題，不得不轉型投入。而進入到了互聯網的時代，極簡風與作減法趨勢，符合現代社會對功能的嚴格要求與盡量節省材料、費用、勞動力、時間或提升效率等的訴求。以綠色商品而言，在不考量成本效益的情況下，盡可能地導入綠色設計或材料屬於最理想狀態，目前也有愈來愈多產品都已有相關綠色設計原理的導入，而其他尚未考量此環節者，更可以其作為目標，增加可說故事的題材。以下分別從前述 5 種再生料來源，包含：廢擋風玻璃、廢輪胎、廢玻璃容器、廢面板玻璃以及廢牧草，說明其製程演進過程，以及與循環經濟作法連結後產出的有價商品。

3.1 廢擋風玻璃

隨著汽車產業因應全球需求逐年攀升發展，汽車報廢量也隨之提升，而其中的廢棄擋風玻璃，更帶來極其龐大的廢棄物產量。在擋風玻璃中間有一層高透光率，但無法察覺的 PVB 薄膜，雖然可以帶來減少意外發生的重要性，但也讓擋風玻璃更難回收。現階段對於廢棄 PVB 的處理，大多使用掩埋方式，往往需要很長的時間才能分解。

而廢棄擋風玻璃與循環經濟模式連結後(如圖 2 所示)，於階段①透過回收系統的建立取得廢棄的擋風玻璃，再經由分離、提純以及改質等基本製程純化後，經由階段②製程的重新設計，分離並再製出 PVB 膠片，最後取得造粒後的 PVB 膠粒。這些 PVB 粒子則如階段③可以重新設計出新的應用材料，例如：PVB 壁飾材、PVB 網布、PVB 合成皮革以及 PVB 發泡材等，可以進一步研發出具取代性的有價商品。

前述提及的 PVB 綠色材料，除了可降低碳排放量與水資源的損耗，耐用性更加提高，且不含 DMF(二甲基甲醯胺)，更符合歐盟 REACH 環保規範，且不含 PVC(聚氯乙烯)不會產生戴奧辛的污染，於物性部分能更符合未來產品客製化的需求。這些運用 PVB 綠色材料所開發出的有價商品，包括壁板、運動用品(包含球類外層或瑜珈墊)、鞋類(例如鞋面)以及辦公器具(例如辦公椅等)，都極具產品競爭力，未來也能重新帶動嶄新的商業模式(綠德環保工業，2018)。

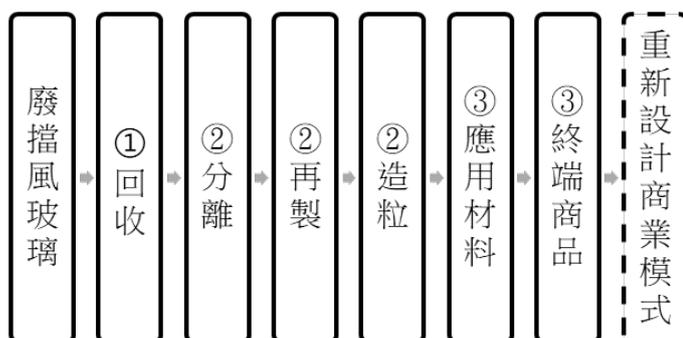


圖 2 廢擋風玻璃與循環經濟供應鏈之連結

3.2 廢輪胎

除了前述廢棄擋風玻璃，報廢汽車所產生的廢輪胎，也是不易處理的廢棄物之一，國內每年廢輪胎產量約 12 萬噸左右。傳統廢輪胎的再利用處理方式，可區分為「直接利用」與「間接利用」2 種，直接利用大多直接以輪胎原型使用，例如：作為攔水壩或者修築成擋土牆。而間接利用除了作為輔助燃料，也可磨粉後作為低階的橡膠製品。以上這些直接或間接利用的處理方式，都是目前常用的解決方案。

而廢輪胎與循環經濟模式連結後(如圖 3 所示)，於階段①透過回收系統的建立取得廢棄的輪胎，藉由階段②製程的重新設計，經過 2 階段製程，取得相關應用材料，包含經由「破碎」後取得鋼絲與輪胎簾布，以及「熱裂解」處理後，取得裂解油與環保碳黑。這些位於階段③的應用材料，依產量多寡包含：裂解油、環保碳黑、鋼絲以及輪胎簾布等，可以進一步應用(例如：作為燃料)或者導入至終端商品中(例如：作為黑色母等)，重新成為有價商品應用於市場上。

自這些橡膠輪胎被發明應用在車輛後，雖然替全世界輪胎工業創下每年超過千億美元的龐大商機，但是均需面對這些磨損後的廢棄輪胎處理問題。全世界每年就有超過幾千萬噸的廢輪胎，而這些萬年不壞的廢棄物堆積如山，對環境也造成重大危害。而透過熱裂解設備搭配熱裂解技術，能將這些廢輪胎清除處理，進一步開發出綠色商品，創造出無數的綠色商機，推翻了過去輪胎分解過後這些有價商品無法再利用之問題(環拓科技，2018)。

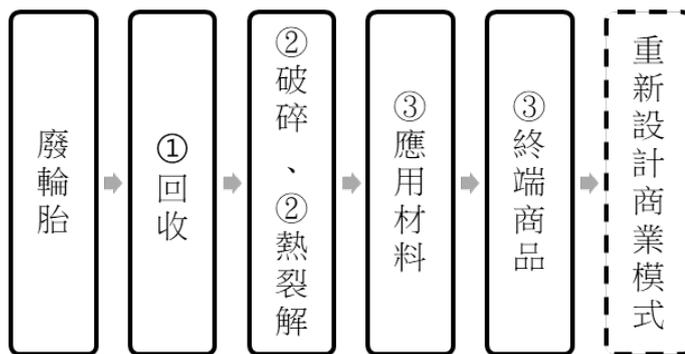


圖 3 廢輪胎與循環經濟供應鏈之連結

3.3 廢玻璃容器

過去台灣一年產生 50~60 萬公噸左右的廢玻璃，而其中數量最多的，以玻璃瓶類容器為主，包含各式大小、顏色、形狀以及材質等容器玻璃。也因為這些玻璃容器數量龐大又兼具多樣性，因此使得這些廢玻璃容器的回收與再利用上處理相對麻煩，除了特定企業，大部分回收業者為了減少前處理的成本，都會在回收前段即針對這些容器玻璃進行挑選。

國內這些廢玻璃容器的回收，所遭遇最大的困難仍在於分類不夠完善，經常會有混料的情形發生，因此回收後的分類與前處理，即會牽涉到這些再生玻璃粉碎料品質的好壞。而這些廢玻璃容器與循環經濟模式連結後(如圖 4 所示)，於階段①透過回收系統的建立取得廢棄的各式玻璃容器，藉由階段②製程的重新設計，先經過分類分選後取得初步純化後的廢玻璃容器，再經破碎清洗篩選後，取得這些再生玻璃粉碎料。這些位於階段③的應用材料，就可以進一步導入至終端商品的開發，例如：再製為玻璃藝品或者開發成環保建材。

再生後的玻璃粉碎料用途極廣，可讓成品兼具顏色、外型、美觀、實用、耐用、創意以及環保，並賦予了廢棄玻璃容器新的生命。且因為玻璃自身化學組成特性與砂石極為接近，因此已有許多企業將這些再生材料應用於瓷磚、地面建材、壁面建材、人行道鋪設、居家園藝材料以及瀝青鋪路等，重新賦予新的用途並創造更高的附加價值(春池玻璃, 2018)。

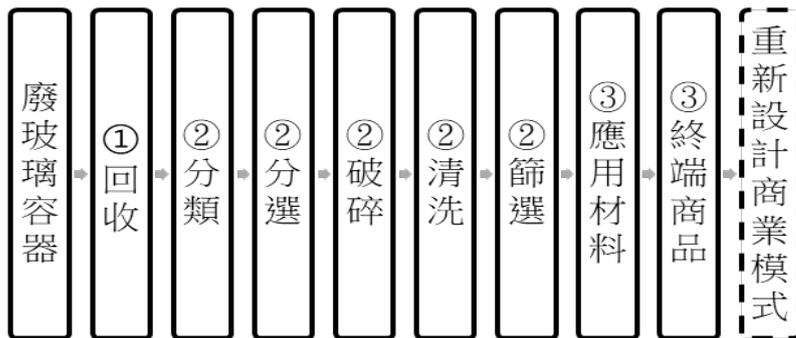


圖 4 廢玻璃容器與與循環經濟供應鏈之連結

3.4 廢面板玻璃

近幾十年來隨著科技進步，玻璃更已被廣為使用在各種用途上，例如：筆記型電腦、手機以及平板的 LCD 面板等，種類開始更加多元，也因此使得回收處理和再利用過程變得更加複雜，回收處理業者若僅純以人工手動進行分類分選，不僅費時費力，而且效率不佳，雖然現在已有自動化處理機台問世，能協助業者處理大量的廢玻璃，但最佳的方式，仍是從源頭即做好分類工作，對於回收後的處理程序就能減少許多。

廢面板玻璃因本身的特性，為了抗磨耐刮，因此添加了氧化鋁，但相對的回收處理程序更為繁複，且因為熔點非常高，再製時需使用高等級窯爐才能進行熔解，但也因為高熔點特性特別適合作為建材防火材料。當這些廢面板玻璃與循環經濟模式連結後(如圖 5 所示)，於階段①透過回收系統的建立取得這些廢棄後的各式面板玻璃，再藉由階段②製程的重新設計，先經過分類分選後進一步取得廢面板玻璃，再經過前處理至燒結等程序來取得這些環保建材的材料。這些位於階段③的應用材料，才能夠進一步導入至終端商品的開發，例如：再製為節能隔熱磚。

愈來愈多的國內外建築產業正在積極轉型發展，而這些屬於綠建材的節能隔熱磚，更是目前建築師或設計師愛好的材料之一，因其具備輕量、隔音、隔熱、無毒、環保以及減震等特性，可以多元應用在各種空間場所或隔間牆，包含辦公室、住家、商業大樓、工廠、飯店或者學校等，在空間設計上更靈活，也能取代過去建築材料的不足(台灣開發資材，2018)。

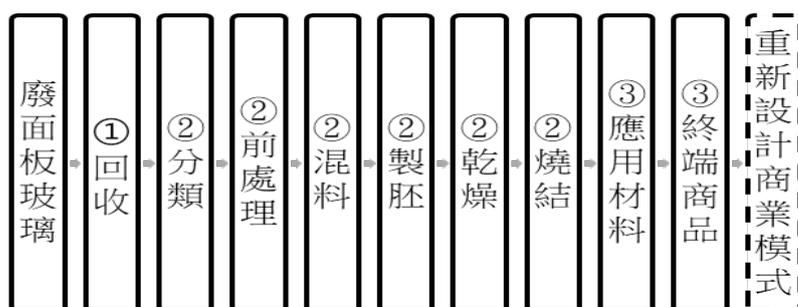


圖 5 廢面板玻璃與與循環經濟供應鏈之連結

3.5 廢牧草

糧食一直是地球上最不可或缺的資源之一，幾乎所有的生物均脫離不了農業，然而隨著科技進步與地球人口的龐大，無論是人類或者草食性動物，對於糧食的需求也日益增長，相對的也帶來了許多農業廢棄物。根據定義，農業廢棄物是指從事農作、森林、水產、畜牧等動植物產銷所產出的廢棄物，而地球上幾乎所有的糧食都是禾本科植物(例如：人類主食之一的稻米或者草食性動物所食用的牧草)，過去這些農業廢棄物的廢棄處理方式，大多是透過焚燒，也因此帶來了許多空氣污染問題。

現在，已有科技對於這些農業廢棄物(稻草或牧草)帶來了解決方式，透過工業製程將其與塑膠結合，在解決龐大農業廢棄物的同時，減少塑料製品對於環境或人類的衝擊(如圖 6 所示)。於階段①透過回收系統的建立取得廢棄的農業廢棄物，因這些農業廢棄物往往體積龐大，經由階段②製程的重新設計，先經過破碎減積以後，再經過乾燥混料等過程取得這些生物質顆粒。這些生物質顆粒則如階段③可以重新設計出新的應用材料，例如：作為燃料燃燒或者膠粒再與其他材料混合。

這些農業廢棄物造粒後，可以與塑膠結合成為新的環保產品，雖然因粒子本身性質無法百分之百達到塑膠的物理特性進而取代之，但透過這些天然纖維與塑膠的結合，可以逐漸達到產品減塑的目的，慢慢落實環境永續。從自然界中最容易取得的資源，在不與人類或草食性動物爭糧的情況下，提供另一項環境友善商品的選擇，也將同時減少石油製品的使用(禾本科，2015)。

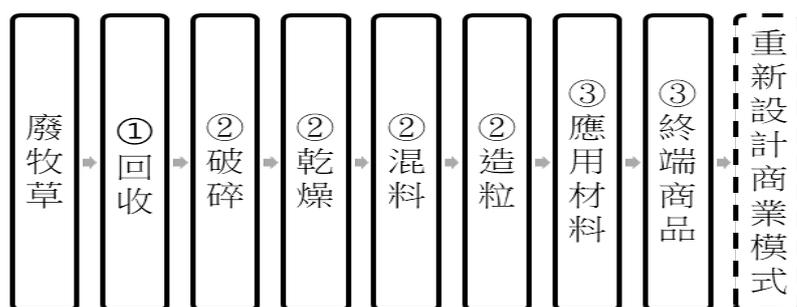


圖 6 廢牧草與循環經濟供應鏈之連結

四、綠色材料的循環經濟新商機

從回收廢棄物後而得的綠色材料，經過一系列製程與產品的重新設計過程，最後予以價值導入，最終能產生新的有價商品出來，而這些有價商品除了本身的市場價值，也能帶動相關產業及其供應鏈的發展。這些綠色材料與綠色商品不僅屬於循環經濟供應鏈之一環，也是商業模式創新的關鍵，以下分別針對廢擋風玻璃、廢輪胎、廢玻璃容器、廢面板玻璃以及廢牧草等 5 種再生料來源，說明經由循環經濟模式設計後所能衍生的新商機：

4.1 廢擋風玻璃

從廢棄擋風玻璃而得的最重要綠色材料為 PVB 膠粒，這些 PVB 膠粒能夠進一步開發成為壁飾材、網布、合成皮革以及發泡材等應用材料，並由專屬的產業鏈進一步開發出壁板、辦公椅、鞋面、球類外層以及瑜珈墊等商品(如圖 7 所示)，在減少這些廢棄擋風玻璃的同時，創造新產品的開發，也一併帶動相關企業與供應鏈的轉型發展，這些運用 PVB 材料開發而成的商品，即為廢擋風玻璃的循環經濟附加價值所在，亦將於 2019 年與幾個運動品牌商品合作，正式上市(綠德環保工業，2018)。

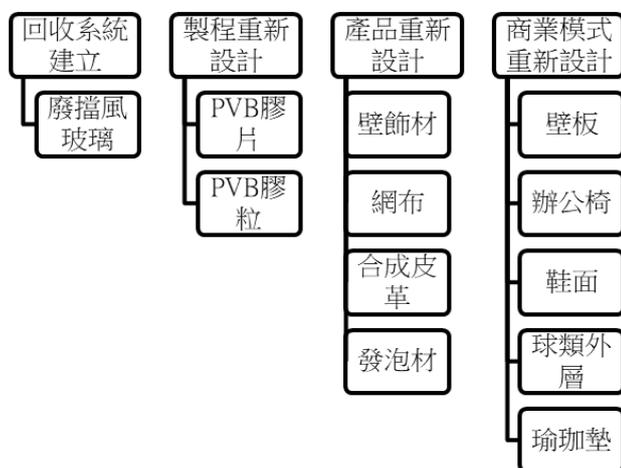


圖 7 廢擋風玻璃的循環經濟新商機

4.2 廢輪胎

廢棄輪胎過去一直存在萬年不壞，且難以處理的問題，國內 1 年產生約 12 萬噸左右的廢輪胎，所幸有了熱裂解技術與設備的出現，讓這些塑橡膠的廢棄產物可以有了更進階的再使用方式，能夠 100% 回收，讓輪胎的每個環節都變得更有價值。

而 4 種衍生出來的有價商品的再利用去處，例如：鋼絲可再製成鋼鐵製品，輪胎簾布也能導入至再生胎或環保胎，而裂解油可作為製程燃料，環保碳黑可以製成相關塑膠製品(包含踏墊、避震墊以及垃圾袋等)或者碳粉匣等，都讓廢輪胎回收後有了新的商品應用(如圖 8 所示)。

然而除了創新商品的開發，輪胎熱裂解處理過程中所產生的油與蒸汽也能再次回到輪胎廠的製程中，取代柴油燃料或者直接進到鍋爐中燃燒，讓廢輪胎處理廠、輪胎廠以及其他可應用市場有了全新的循環再利用模式，也漸漸的創造出完整的輪胎工廠生態圈(環拓科技，2018)。

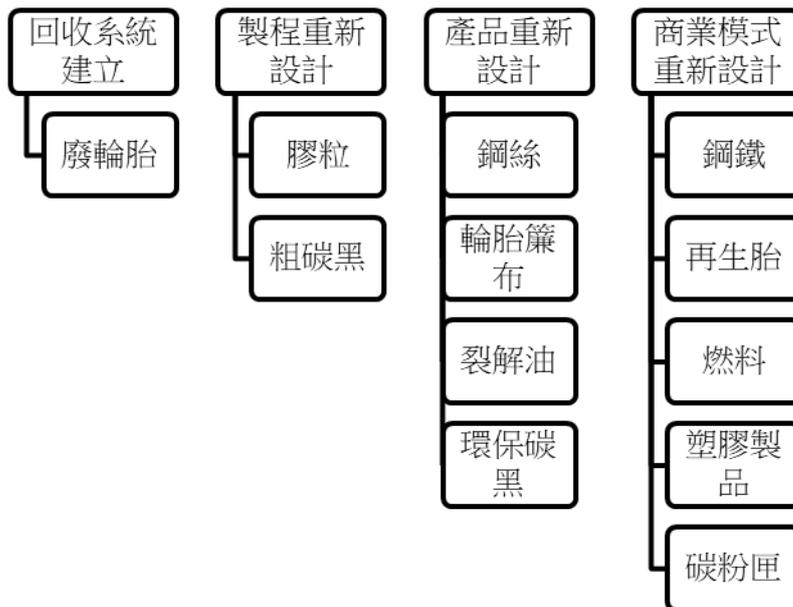


圖 8 廢輪胎的循環經濟新商機

4.3 廢玻璃容器

玻璃的發現與使用，為人類的生活帶來了便利性，且玻璃產業也是過去台灣經濟起飛的傳統產業代表之一，但大量的玻璃容器製品也隨之帶來了大量的玻璃廢棄物問題，用途雖廣，但回收條件也多，慢慢的使得回收價值大不如前。而國內業者每年回收約 10 萬噸廢玻璃並再利用，可為臺灣減少 7 萬噸矽礦的開採，同時減少對硼砂、純鹼等材料的進口。

自動化設備引進後，提高了對龐大廢玻璃量的處理效率，這些處理而得的再生玻璃粉碎料隨著技術不斷演進，除了再製為傳統的容器玻璃或玻璃藝術品，也慢慢從亮彩琉璃、發泡玻璃突破至新型環保建材，從早期的壁面建材、地面建材或者應用到人行道鋪設，現在更開發出適用於建築隔間的輕質建材(如圖 9 所示)。

關於廢玻璃這類綠色材料可視為傳統產業與循環經濟結合的高科技轉型典範之一，利用其本身與砂石相近的特性，重新提高附加價值作為高級建材，取代性也更佳，畢竟傳統建材除了極耗費自然資源，體積龐大也過於笨重，更不利於運輸，設計上也受限，而這些綠色材料即能夠慢慢成為替代品(春池玻璃，2018)。

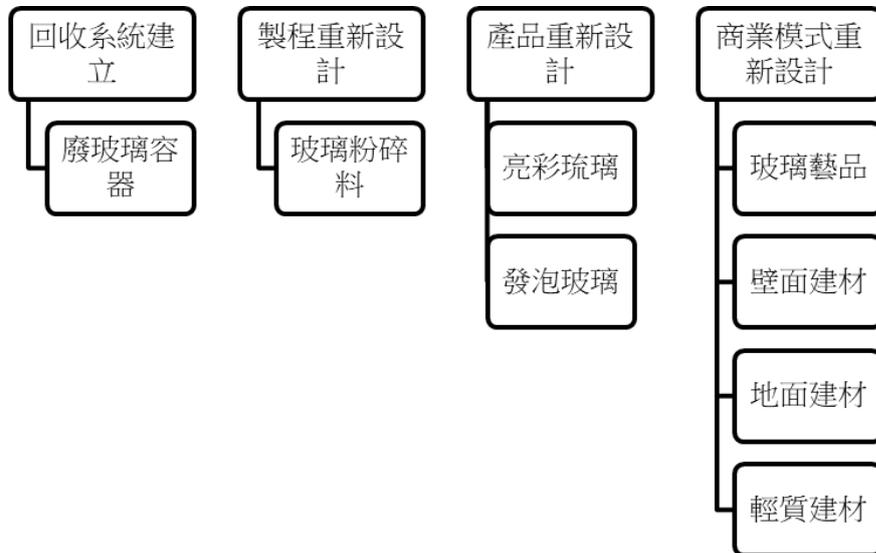


圖 9 廢玻璃容器的循環經濟新商機

4.4 廢面板玻璃

除了前述廢玻璃容器，高科技產品所產生的廢面板玻璃也逐年攀升，例如：智慧型手機、平板、筆記型電腦以及 LCD 螢幕等，國內每年產生約 600 噸廢棄液晶面板。這些高科技產品所衍生的廢棄物，通常更難處理，回收再處理過程也更加繁雜。但因為富含氧化鋁，因此這類廢面板玻璃的粉碎料，極適合作為隔熱材料，與磚結合後進一步成為隔熱建材。另一種有價商品，則是利用其微顆粒構成的微孔洞特性，作為吸附材料，可以應用在電鍍廠或者受污染農地，用以吸附重金屬，達到改善的效果(如圖 10 所示)。雖然廢玻璃容器與廢面板玻璃同樣都是廢玻璃回收後循環再製的概念，但利用專屬的結構特性開發出新的產品，並應用到相關產業，也是商業模式的另一種創新(台灣開發資材，2018)。



圖 10 廢面板玻璃的循環經濟新商機

4.5 廢牧草

塑膠製品的過度使用一直是目前最大的問題，不僅隨意燃燒會造成空氣污染，任意棄置也可能成為海洋廢棄物，破壞整個生態鏈。以農業廢棄物來說，禾本科植物是人類(稻米)與草食性動物(牧草)的最主要的糧食來源，生長週期短也容易取得，但相對的所產生的廢棄物量也龐大，國內的農業廢棄物 1 年約高達 462 萬噸。目前也有業者將這些牧草顆粒與塑膠混料，期望透過全新的商業模式，讓此廢牧草

16 綠色材料對循環經濟供應鏈之連結評析

成為綠色材料，目的是減少產品中塑膠的占比，同時為這些農業廢棄物找到另一項衍生價值。雖然牧草顆粒因結構特性不能完全取代塑膠，但塑膠粒的用途廣泛，舉凡文具用品至生活用品都與其相關(如圖 11 所示)，運用從搖籃到搖籃的概念，讓天然牧草、農業廢棄稻稈以及塑料結合，除了不與人類爭糧，避免森林被砍伐外，也間接減少了石化原料的開採與使用(禾本科，2015)。

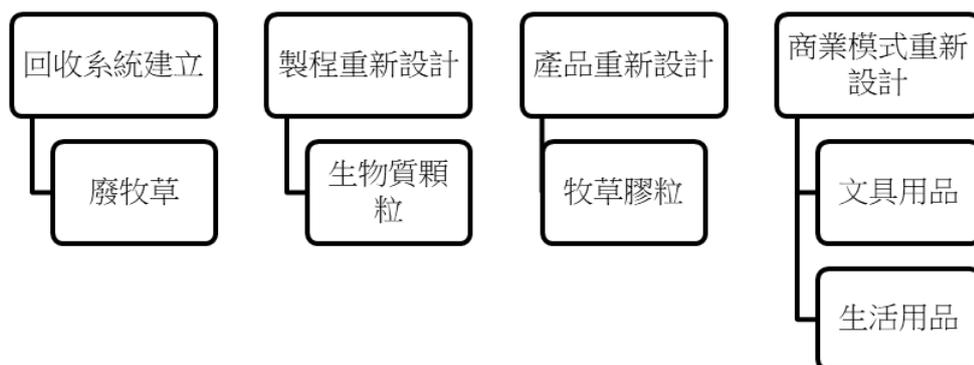


圖 11 廢牧草的循環經濟新商機

五、結論

從綠色材料、綠色技術、綠色經濟、綠色障礙、綠色產品、綠色服務、綠色品牌乃至於綠色行銷，全球綠色趨勢不斷發酵著，循環經濟更是帶動了產業企業轉型發展。但創造新商機的同時，如何兼顧經濟發展、企業價值以及環境永續，才是循環經濟的核心價值。而透過綠色材料為產品增值，進而帶來全新的商業模式，也能替企業帶來獨特的獲利模式，畢竟新的世代需要不斷有新的商業發展模式，企業才能與時俱進的跟上時代潮流。

參考文獻

經濟部國貿局(2018)，綠色貿易推動方案，107 年度企業個案行銷輔導結案報告。

綠德環保工業(股)公司官網，<http://www.ecocel-tw.com/>。

環拓科技(股)公司官網，<http://www.enrestec.com.tw/>。

春池玻璃實業有限公司官網，<http://springpoolglass.com/>。

台灣開發資材(股)公司官網，<http://twmd.com.tw/zh/>。

禾本科(股)公司官網，<https://www.truegrasses.com/>。

綠色材料與永續物料專題

焚化飛灰合成綠色材料之技術開發 與應用研究

陳志成*、林以潔**

摘 要

本研究針對焚化飛灰之特性與再利用合成綠色材料技術進行分析探討，利用鹼熔水熱法將焚化飛灰轉製成沸石，探討不同合成因子之影響，尋求最佳操作條件，並分析所合成綠色材料(沸石)之基本特性、比表面積、表面形態、物種鑑定及其吸附特性，藉以評估其再利用之可行性。研究結果發現，焚化飛灰合成沸石之主要控制因子與最佳操作條件分別為矽/鋁比=40、鹼/灰比=1.5、鹼熔溫度 400°C、鹼熔時間 40 分鐘、以液/固比=200 進行水解反應及水熱反應，所合成綠色材料屬於 ZSM-23 型沸石，其比表面積可由原始飛灰之 8.59 m²/g 大幅提升至 880.05m²/g，經實驗測試發現所合成綠色材料(沸石)之碘吸附量可達 1,522.80 mg/g(碘值)，優於市售活性炭，對亞甲基藍之最大吸附量可達 0.069mmole/g、對重金屬離子 Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺之吸附量分別為 587.00mg/g、261.85mg/g 及 109.40mg/g，可證明焚化飛灰所合成沸石具有良好吸附能力與應用可行性，且合成沸石之重金屬含量極低，均符合 TCLP 毒性溶出程序標準，鹼熔水熱合成過程對於戴奧辛破壞去除率可達 98.65%，成功達到焚化飛灰無害化與再利用之雙重目的。

20 焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

【關鍵字】焚化飛灰、鹼熔、水熱合成、沸石、綠色材料

*逢甲大學環境工程與科學學系 教授

**逢甲大學環境工程與科學學系 研究助理

一、前言

根據環保署統計資料指出，目前全國 24 座營運中大型垃圾焚化廠，106 年垃圾處理量約為 625 萬噸，同時產生 85 萬噸底渣(約占垃圾處理量之 13.6%)與 30 萬噸飛灰穩定化物(約占垃圾處理量之 4.8%)(行政院環境保護署，2018)，這些數量龐大的底渣與飛灰，除底渣可依目前再利用管理辦法進行委外處理再利用外，焚化飛灰由於含有重金屬及戴奧辛等有害物質，容易超出法規管制標準，故其再利用方式較為受限，目前主要處理方式皆採取飛灰固化/穩定化再送至掩埋場堆置(環保署，2018)，不僅花費大量費用(穩定化藥劑及掩埋費用)，且掩埋地點逐漸飽和而日益難尋，國內部分縣市已出現掩埋場空間不足問題，焚化飛灰處理與再利用將成為各焚化廠所需克服解決之重要課題，環保署亦努力尋求相關可行技術。

由於焚化飛灰中富含矽鋁成分，具備合成沸石等綠色材料與環保吸附材料之潛力。沸石(Zeolite)屬於多孔性物質，由氧化矽、氧化鋁與鹼在水汽壓力下作用所形成的結晶性矽鋁酸鹽，依其結構可視為無機聚合材料。沸石的結構係由矽或鋁氧化物的四面體(SiO_4 或 AlO_4)為基本單元，以氧原子連接矽、鋁四面體而成的三度空間骨架結構，因鋁原子為三價，當呈現 AlO_4 四面體時，鋁帶負電荷，須仰賴陽離子來中和其電性，故沸石的結構式可以寫為： $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ，其中 n 為陽離子「M」的氧化數，常見的陽離子有鹼金、鹼土、稀土金屬、銨或氫離子，因 2 個 AlO_4 四面體無法直接相連，使得 $x \leq y$ ，即沸石的矽/鋁原子數比必須大於或等於 1 (高憲明，2014)。沸石屬於多孔性材質，由於鍵結堆積方式不同而形成各種不同的沸石，常因矽鋁比、鹼度、活化劑種類、水熱條件等參數影響其形成種類。沸石具有可移動性陽離子，使其能夠與其他離子進行離子交換而改變其特性，因為沸石具有極高的表面積與良好的吸附力，故常被當作吸附劑、觸媒載體、離子交換劑等材料使用(Turmanova et al., 2008; Genieva et al., 2008；吳榮宗，1989)。

水熱合成法為文獻中最常見的沸石合成方式，沸石的形成過程與主要機制如下：將泥渣廢料或天然矽鋁原料溶於鹼性溶液中，形成鋁矽酸鹽膠狀沉積物即為沸石的前驅物，經陳化一段時間後，置於高壓釜中，在特定溫度及時間下進行水熱反應形成結晶沸石。Hollman (1999) 等學者指出，二階段水熱合成法主要是為了避免水熱過程中，矽、鋁源

22 焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

溶出後與沸石晶化反應，使其結晶度降低，故先以高溫及高鹼度溶液萃取飛灰中的矽源，過濾後再調整其水溶液之矽鋁比進行水熱合成反應，便可得到較高結晶度之沸石，其缺點是飛灰的轉換率偏低。Shigemoto et al.(1993)指出在水熱合成反應前，藉由鹼熔程序(fusion process)可充分活化飛灰中較難活化之礦物相，藉由高溫及高鹼度的環境下將飛灰中之玻璃相溶解並有效破壞石英相及莫萊石相，釋放無晶形的 SiO_2 和 Al_2O_3 ，轉化成較容易溶於水的矽鋁酸鹽，有利於矽鋁凝膠之形成。劉(2010)以鹼熔水熱合成法將污泥合成沸石，其改變參數包括原料比(下水污泥及淨水污泥)、鹼灰比、陳化時間、水熱條件，所合成沸石經 XRD 物種鑑定顯示，主要沸石種類包括 A 型沸石、X 型沸石、P 型沸石及水合方鈉石。林(2014)利用焚化飛灰進行二階段水熱合成沸石，結果發現鍋爐灰之最佳合成條件為以鹼灰比 1:3(NaOH)進行鹼熔反應(600~700°C)、以液固比 150 進行水解反應，再以 105°C 進行水熱合成 24hr，可得到最大比表面積沸石(701.323m²/g)，合成沸石經 XRD 與 ICP 分析鑑定後屬於 X、P 及 Giuseppettite 型沸石，具有作為離子交換劑與吸附劑之再利用可行性。

由於合成沸石的反應機制複雜，常因改變其中一個操作條件而合成不同種類沸石與特性，主要影響因子條件分別彙整說明如下：

(一)鹼活化劑種類與濃度：一般常用的活化劑有 Na_2CO_3 、KOH、NaOH 等，不同活化劑種類會直接影響矽鋁的溶出量，NaOH 比 Na_2CO_3 及 KOH 更易於使灰渣溶出矽鋁化合物而在溶液中形成沸石。飛灰的表面玻璃相較容易溶於鹼性溶液中，且玻璃相中的 Si/Al 比及鹼度條件都會影響沸石的形成效果。適當的 NaOH 濃度對於加速飛灰中矽鋁的溶解是必須的，Inada et al.(2005)研究指出，當 NaOH 濃度小於 2M 時沸石產率較少，其原因是飛灰所溶解出來的矽鋁量不足，但隨著 NaOH 濃度增加，飛灰的 Si、Al 溶解度提升，因而加速沸石產生量並改變其物化特性，但卻不利於矽酸根聚合反應。Wang et al.(2008)、林(2014)以不同濃度 NaOH(0.1~1.0M)與飛灰混合製成沸石，其結果亦發現 NaOH 濃度越大、鹼度越高，活化效率越好，沸石水熱時間亦越快，而不同活化劑仍以 NaOH 之鹼熔效率最好。Shigemoto et al.(1993)發現以 NaOH 作為鹼活化劑，與飛灰依固定比例混合均勻，經特定溫度鹼熔反應與 100°C 水熱反應後，可製作出結晶度較高之沸石。

(二)矽鋁比：矽鋁比最直接的影響就是沸石結構，因為沸石是由 SiO_4^{4-} 以及 AlO_4^{5-} 四面體以三度空間共用氧原子所形成的骨架結構，初期溶液中的矽鋁比是決定形成沸石種類的重要因素，只是產物(沸石)與反應物之矽鋁比並沒有明確的定量關係。合成溶液中矽鋁比不同，會產生不同種類的沸石產物，如低矽含量傾向產生 A 及 X 型沸石，中矽含量傾向產生 Y 型沸石及絲光沸石，高矽含量則傾向產生 ZSM-5 及 Beta 沸石。矽鋁比不同，所形成之晶種亦有不同，如低矽鋁比較傾向產生 S4R 類型晶種(Inada et al., 2005; 林孟祺, 2014)。蔡兆展(2004)研究發現 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 25 時可合成出之 MCM-22 沸石，其比表面積可達 $510\text{m}^2/\text{g}$ ，當 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 提高至 35 或降低至 15 時則會合成 ZSM-35 沸石及少量 ZSM-5 沸石。

(三)液固比：水熱合成溶液之液固比會影響溶液中矽鋁成分之濃度與分散度，亦是影響合成沸石之主要參數之一，黃子光(2010)使用下水污泥灰製作中孔徑分子篩，探討不同液固比前趨液對合成沸石之影響，並探討分子篩對重金屬離子的吸附能力，結果顯示當液固比為 7 時，前趨液中 Si/Al 比值最高，有利於合成沸石，且污泥灰二次回收可再合成出鈣霞石(Cancrinite)。

(四)水熱條件：水熱條件包含溫度、壓力、時間等，文獻指出合成特定沸石需要有良好的結晶狀態，結晶溫度可影響成核及結晶成長，溫度越高時結晶及成核速率越快，然而沸石是熱力學次穩定性。控制水熱時間對於沸石合成晶相有重要影響，時間控制得宜可得到粒徑較均勻之沸石結晶；延長結晶時間，A 型及 X 型沸石在鹼性鋁矽酸鹽凝膠下分別會解離形成方納石(sodalite)及 P 型沸石(Johnson and Arshad, 2014; 林孟祺, 2014)。

(五)煅燒溫度：煅燒溫度會影響沸石結晶度及比表面積大小，文獻指出煅燒溫度 500°C 以上才会有沸石結晶相出現(王程勵, 2009)，且沸石結晶度會隨著煅燒溫度增高而提升(李長益, 2009)。

綜合文獻資料可知，雖已有許多研究探討焚化飛灰處理與再利用相關技術，但大多文獻主要探討飛灰有害成分穩定化、毒性溶出試驗、有害重金屬控制去除、以及再利用於水泥、磚塊、輕質骨材等建材製造，少有研究探討焚化飛灰如何減量與廠內再利用(楊景傑, 2017; 胡智傑, 2017; 張宏銘, 2016; 黃重福, 2016; 劉真驛, 2015; 沈奕銘, 2013)。此外，焚化飛灰中含有矽、鋁、鈣等成分，具有合成沸石與再利用之潛力，但文獻中大多

24 焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

研究係利用天然土砂石料或燃煤飛灰、玻璃、污泥等廢料進行合成沸石之原料(徐正一, 2017; 高敬惟, 2016; 石裕獎, 2014), 少有探討垃圾焚化飛灰合成沸石之研究。因此如何利用焚化飛灰之成分特性有效合成沸石、不同操作條件對合成沸石特性之影響, 以及合成沸石之材料特性與再利用效果, 值得深入研究探討, 以作為焚化飛灰合成綠色材料與再利用之技術參考, 亦可創造焚化飛灰多元再利用途徑與價值。

二、實驗材料與方法

2.1 實驗方法與設計

本研究以某焚化廠袋式集塵器所排出之焚化飛灰作為初始原料, 應用鹼熔與水熱法合成沸石, 並搭配田口式直交表法進行實驗設計, 主要探討之實驗條件包含 3 個控制因子(矽鋁比、水解液固比、水熱時間), 分別針對 3 種操作水準, 探討不同條件對合成沸石比表面積之影響。本實驗設計與實驗試程安排係依據田口式直交表法之原則, 將不同控制因子與操作水準安排如表 1 所示試程, 依各試程條件分別進行焚化飛灰合成沸石實驗, 再以合成沸石之比表面積為目標函數, 探討不同操作條件對焚化飛灰合成沸石之影響程度, 進而決定最佳實驗參數與合成條件。

2.2 鹼熔與水熱合成程序

實驗前先將焚化飛灰烘乾, 並依據實驗設計調整不同的原料矽鋁比值(10、20、40), 於固定鹼灰比 1.5 條件下加入適量鹼活化劑(NaOH)與原料均勻混合攪拌, 將樣品置於高溫爐以 400°C 進行高溫鹼熔反應。根據實驗室過去研究結果(陳, 2015)發現, 鹼熔溫度 400°C 為飛灰合成沸石之最佳溫度, 且 NaOH 熔點為 318°C, 故 400°C 鹼熔反應已有助於破壞飛灰中的矽鋁結構。其次, 鹼熔後樣品經研磨分散後, 分別以不同液固比(100、150、200)加入 DI 水, 於 105°C 下進行水解反應 24 小時, 待反應結束後冷卻降溫, 以過濾法去除殘留不溶解物。固液分離後的液體加入 1.2%CTAB(十六烷基三甲基溴化氨), 以幫助矽鋁離子結合, 並以 1M 硫酸調整 pH 值至 10 左右, 即完成水熱合成沸石之前趨液。將上述前趨液放入水熱反應器, 加蓋密封於 105°C 下進行水熱合成反應, 並分別控制於 12、24、

48 小時，待反應結束後將樣品取出並進行過濾，所得固體經烘乾與高溫爐煅燒(溫度 550°C，6hr)後即為合成沸石，再將不同條件下所合成沸石進行 BET 比表面積分析、XRD 物種鑑定、SEM/EDS 表面觀測等特性分析(林以潔，2016)。

2.3 焚化飛灰與合成沸石之特性分析

焚化飛灰與合成沸石之特性分析項目與方法簡述如下：(1)應用比表面積分析儀量測樣品的比表面積(specific surface area)、孔隙體積(pore volume)及平均孔徑(pore size)。(2)應用微波消化與感應耦合電漿光譜儀進行飛灰樣品之消化與金屬含量分析。(3)依照 TCLP 毒性特性溶出試驗方法檢測焚化飛灰與合成沸石之溶出毒性。(4)以 X 光粉末繞射光譜儀(XRD)進行樣品主要物種成分與沸石種類的鑑定分析，繞射圖譜之物種鑑定工作，係以 JCPDS 資料庫之標準圖譜進行比對工作。(5)應用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope，SEM)觀察樣品表面形態，從中觀察樣品顆粒與孔洞分布，並以能量分散光譜儀(EDS)進行全能譜定性分析，測定樣品表面元素成分及其相對含量。

表 1 焚化飛灰合成沸石實驗試程與操作條件

試程	Si/Al	L/S	水熱時間(hr)
1	10	100	12
2	10	150	24
3	10	200	48
4	20	100	24
5	20	150	48
6	20	200	12
7	40	100	48
8	40	150	12
9	40	200	24
10	40	100	24

三、結果與討論

3.1 焚化飛灰基本特性分析

本研究於焚化飛灰進行鹼熔水熱合成沸石前，先將焚化廠所採集之焚化飛灰進行基本特性分析，包括三成分、pH 測定、氯離子檢測、金屬含量分析、TCLP 毒性特性溶出試驗及戴奧辛檢測等，並進一步應用 BET 比表面積分析儀、感應耦合電漿光譜儀(ICP-AES)、X 光繞射光譜儀(XRD)、以及掃描式電子顯微鏡(SEM)等貴重儀器，分析焚化飛灰之金屬成分、物種與表面特性，以作為後續合成沸石實驗之參考。

焚化飛灰 A 與焚化飛灰 B 分別為同一個焚化廠但不同焚化爐系統之飛灰樣品，其基本特性與金屬含量分析結果如表 2 所示，焚化飛灰之 pH 值介於 11~12 之間，屬於高鹼性物質，此與焚化廠採半乾式洗滌塔噴入石灰乳控制酸性氣體有關，亦即高鹼性成分主要來自於噴入過量而未反應之石灰乳。此外，焚化飛灰分析結果顯示，可燃分比例達 12% 左右，此結果應與焚化飛灰中的活性碳粉以及氧化鈣等成分於高溫檢測過程中發生解離所致，而焚化飛灰之氯離子含量高達 23~26%，此與焚化廢氣中氯化氫與石灰乳發生酸鹼中和反應而產生氯化鈣反應灰有關，因此焚化飛灰之處理與再利用應注意氯離子含量過高可能衍生之問題。

焚化飛灰中之主要金屬成分係將先將樣品進行烘乾前處理，再經微波消化後利用感應耦合電漿光譜儀測定各金屬含量，由表 2 可得知焚化飛灰中主要金屬氧化物成分為 CaO、SiO₂、Al₂O₃，由於焚化飛灰之採樣位置為袋式集塵器下方之反應灰，其中包含許多半乾式洗滌塔所噴灑之石灰乳，因此焚化飛灰中的鈣含量相對較高，其次為 SiO₂、Al₂O₃、MgO、K₂O。由於合成沸石之主要成分為矽、鋁元素，因此本研究選擇以矽鋁含量較高之焚化飛灰 A 作為後續合成沸石的初始原料。

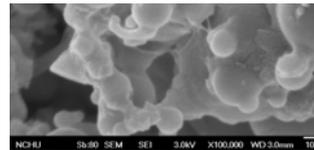
表 2 焚化飛灰基本特性與主要金屬含量

項目	焚化飛灰 A	焚化飛灰 B
pH	11.37	12.02
水分(%)	1.07	0.99
灰分(%)	86.89	86.89
可燃分(%)	12.04	12.12
氯離子(%)	23.45	25.95
碳(%)	2.49	2.41
SiO ₂ (%)	34.64	10.29
Al ₂ O ₃ (%)	2.09	1.13
CaO(%)	57.84	31.46
Na ₂ O(%)	0.48	0.32
Fe ₂ O ₃ (%)	0.72	0.57
K ₂ O(%)	1.70	1.89
MgO(%)	2.54	1.02

焚化飛灰之比表面積分析結果如表 3 所示，可發現原始飛灰之比表面積皆不高，介於 8.59~14.69m²/g 之間，平均孔洞大小約為 13 Å。圖 1(A)為焚化飛灰 A 之外觀照片，其形貌屬於質地較細之灰色粉末，以電子顯微鏡觀察其表面結構如圖 1(B)、(C)所示，在放大倍率為 1 萬倍之情況下(圖 1(B))，可以看到原始飛灰表面混雜許多柱狀及球狀結構，均勻性不佳；當放大倍率為 10 萬倍時(圖 1(C))，可觀察到飛灰表面顆粒有團聚情形發生，大部分為球狀形態組成。本研究亦將飛灰進行能量分散光譜儀(EDS)分析，分析結果如表 4 所示，可得知焚化飛灰 A 主要元素有 O、Cl、Ca、K、Na、Si、S，其中以 O、Cl、Ca 相對含量較高。圖 2 為焚化飛灰之 XRD 分析結果，結果發現焚化飛灰的主要晶相物種以石英(Quartz)為主，並有許多金屬化合物存在，如 SiO₂、Al₂O₃、CaO、Na₂O、KCl 等，也證實焚化飛灰具有取代矽源用以合成沸石之潛力。

表 3 焚化飛灰表面特性分析結果

項目	BET Surface Area (m ² /g)	Pore Volume(cm ³ /g)	Pore Size(Å)
焚化飛灰 A	8.59	2,992.00	13.93
焚化飛灰 B	14.69	4,788.00	13.04



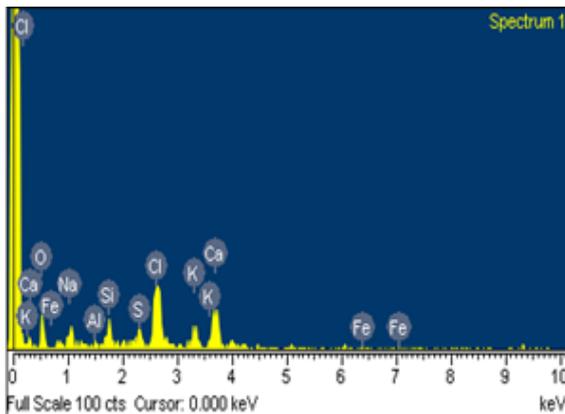
(A) 飛灰外觀

(B) 飛灰 SEM 圖
(10,000X)

(C) 飛灰 SEM 圖
(100,000X)

圖 1 焚化飛灰表面形態圖

表 4 焚化飛灰之 SEM/EDS 分析結果



Element	Weight%	Atomic%
O K	34.20	52.59
Na K	7.29	7.80
Si K	3.99	3.49
S K	3.47	2.66
Cl K	24.84	17.24
K K	8.06	5.07
Ca K	18.16	11.15
Fe K	0.00	0.00
Totals	100	

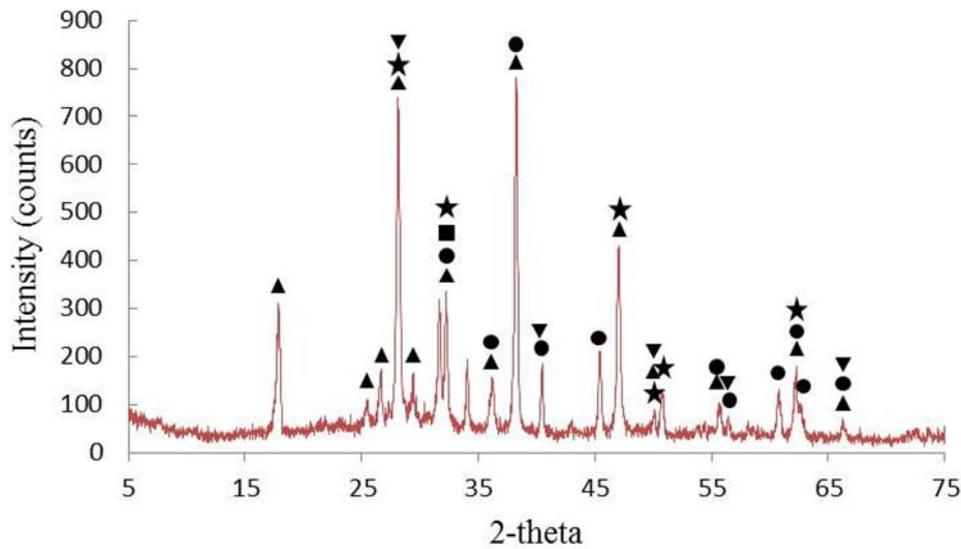


圖 2 焚化飛灰 XRD 物種分析圖譜

▲SiO₂；●Al₂O₃；■CaO；★Na₂O；▼KCl

3.2 焚化飛灰合成沸石最佳條件分析

將各試程中焚化飛灰以不同實驗條件進行鹼熔與水熱合成，分別調整不同原料之矽鋁比，並以鹼灰比 1.5 添加 NaOH 鹼活化劑，於 400°C 進行鹼熔反應 40 分鐘後，分別以不同水解液固比進行 105°C 水解反應 24 小時，最後再於 105°C 進行不同時間之水熱反應，待其生成白色沉澱物即為沸石，經烘乾與高溫煅燒(溫度 550°C，6hr)可得合成沸石產品。將各試程所產生沸石進行比表面積分析，其結果如表 5 所示，可發現焚化飛灰於不同操作條件下所合成沸石之比表面積介於 78.23~880.05 m²/g，變化範圍大，但大部分合成沸石之比表面積可大於 300 m²/g，與相關文獻比較可知，本實驗所合成沸石之與一般沸石之比表面積相近，具有進一步再利用作為吸附劑之可行性。

為探討不同操作條件對合成沸石比表面積的影響，以及尋求飛灰合成沸石之最佳操作條件，將上述實驗結果應用 Minitab 統計軟體分析比較，可由不同控制因子對合成沸石比表面積之影響 S/N 回應圖(圖 3)及回應值(表 6)得知，當提高原料之矽/鋁比、水解液固比

30 焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

及水熱時間，所合成沸石比表面積之 S/N 回應值亦隨之提高，顯示各控制因子對合成沸石比表面積大致呈現正相關的影響趨勢。由表 7 結果可歸納發現，不同操作條件對焚化飛灰水熱合成沸石之影響程度依序為：水熱時間>水解液/固比>原料矽鋁比。此外，綜合本次實驗之最佳化分析結果可知，若以沸石比表面積極大化為目標函數，焚化飛灰合成沸石之最佳操作條件為矽/鋁比=40、水熱時間=48hr、水解液/固比=200，最佳條件之實驗結果亦證實所合成沸石之比表面積具有最大值 880.05m²/g。

表 5 不同操作條件試程所合成沸石之比表面積

實驗試程編號	Si/Al	L/S	水熱時間(hr)	合成沸石代號	比表面積(m ² /g)
1	10	100	12	Zeolite 1	399.51
2	10	150	24	Zeolite 2	78.23
3	10	200	48	Zeolite 3	477.54
4	20	100	24	Zeolite 4	198.24
5	20	150	48	Zeolite 5	500.26
6	20	200	12	Zeolite 6	309.32
7	40	100	48	Zeolite 7	323.42
8	40	150	12	Zeolite 8	359.89
9	40	200	24	Zeolite 9	635.25
10	40	200	48	Zeolite 10	880.05

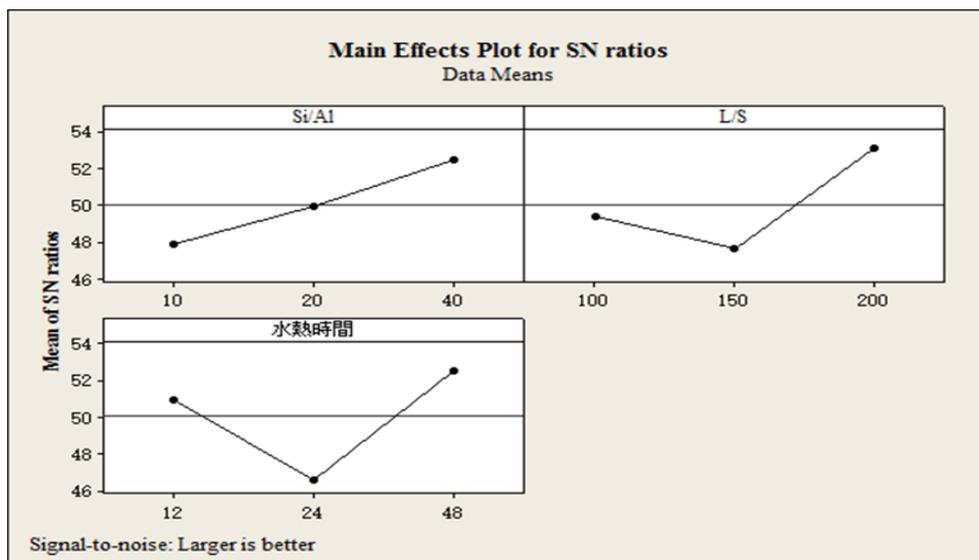


圖 3 不同實驗控制因子對合成沸石比表面積之影響 S/N 回應圖

表 6 不同實驗控制因子對合成沸石比表面積之 S/N 回應表

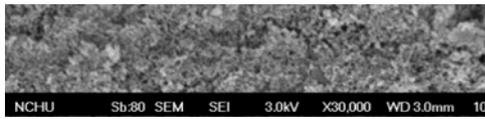
Level	Si/Al	水解 L/S	水熱時間(hr)
1	47.83	49.39	50.99
2	49.91	47.66	46.62
3	52.46	53.15	52.59
Delta	4.63	5.49	5.96
Rank	3	2	1

3.3 焚化飛灰合成沸石之特性分析

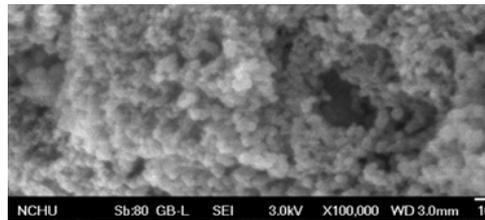
各實驗條件所合成沸石之特性，以 XRD 及 SEM/EDS 分析結果為依據，比較不同條

32 焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

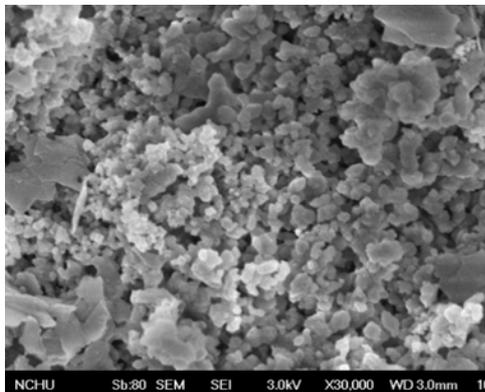
件對合成沸石型態與特性之影響。Zeolite 1 及 Zeolite 9 分別代表比表面積差異較大之 2 種合成沸石，以區分比較其特性差異性。由 Zeolite 1 與 Zeolite 9 之 SEM 表面特性顯微觀察可知 (如圖 4 所示)，相較於原始飛灰，2 種不同操作條件所合成沸石之表面有許多細小顆粒分布，而 Zeolite 9 合成沸石之表面顆粒較為均勻且分散，Zeolite 1 在 10 萬放大倍率下可看出顆粒與顆粒間團聚情形較為明顯。飛灰合成沸石之 EDS 分析結果如表 7、8 所示，Zeolite 1 之主要元素依序為氧、矽、鋁、鉛、鈣、鋅、硫、鈉，Zeolite 9 之主要元素依序為氧、矽、鈉、鋁、氯、硫，可發現合成沸石之矽鋁比值皆比原料來得高，表示矽鋁有進入合成沸石結構裡。



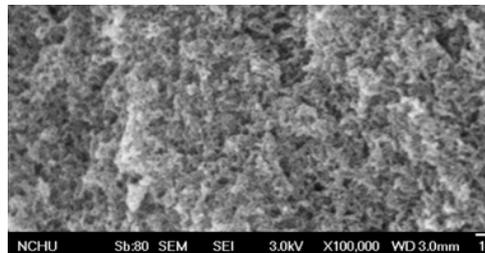
(A) Zeolite 1 (X30,000)



(B) Zeolite 1 (X100,000)



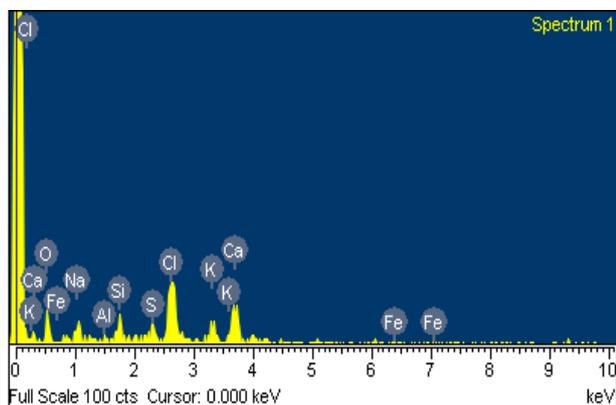
(C) Zeolite 9 (X30,000)



(D) Zeolite 9 (X100,000)

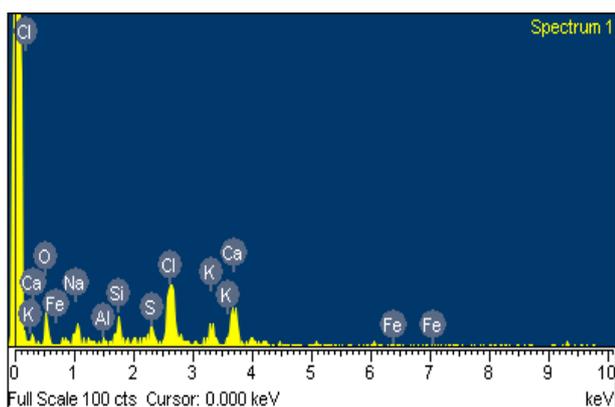
圖 4 不同試程焚化飛灰合成沸石之表面形態 SEM 圖

表 7 Zeolite 1 之 SEM/EDS 分析結果



Element	Weight%	Atomic%
O K	51.92	68.08
Na K	1.75	1.60
Al K	7.99	6.21
Si K	26.44	19.75
S K	2.36	1.55
Ca K	3.08	1.61
Zn L	2.69	0.86
Pb M	3.85	0.39
Totals	100	

表 8 Zeolite 9 之 SEM/EDS 分析結果



Element	Weight%	Atomic%
O K	58.58	70.97
Na K	3.50	2.95
Al K	2.79	2.01
Si K	33.88	23.38
S K	0.14	0.08
Cl K	1.11	0.61
Ca K	0.00	0.00
Totals	100	

此外，由於焚化飛灰屬於有害事業廢棄物，經 TCLP 溶出試驗發現原始焚化飛灰之鉛溶出量高於法規標準，將焚化飛灰合成沸石後是否仍屬有害廢棄物或其中有害成分之含量必會影響其再利用之接受度與可行性，有必要進行焚化飛灰合成沸石之成分特性分析，以消除民眾疑慮並確認其無害性。因此本研究亦將焚化飛灰所合成沸石進行重金屬含量分析與 TCLP 毒性特性溶出試驗，檢測結果如表 9 與表 10 所示，可證實透過鹼熔水熱合成法所製備出合成沸石，其中重金屬含量與溶出量皆可大幅降低，經 TCLP 溶出試驗已可符合法規標準，證明本研究所合成沸石已確實達無害化與資源化之效果。

表 9 焚化飛灰合成沸石金屬含量分析結果(%)

項目	Hg	Cd	Se	Pb	Cr	As	Ag	Cu	Ba
合成沸石	ND	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	0.02	ND
項目	Si	Al	Ca	Na	Fe	K	Mg	Zn	Cr ⁶⁺
合成沸石	55.2	3.84	ND	0.17	ND	ND	ND	ND	ND

表 10 焚化飛灰合成沸石 TCLP 溶出試驗結果(mg/L)

項目	Hg	Cd	Se	Pb	Cr	As	Ag	Cu	Ba	Cr ⁶⁺
合成沸石	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	0.24	ND	ND
法規值	0.2	1.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0	15.0	100	2.5

進一步探討焚化飛灰透過鹼熔水熱合成法製備沸石過程對戴奧辛之破壞分解能力，經檢測結果發現，焚化飛灰戴奧辛之質量濃度可從原始的 14.82 降低至 0.1968ng/g，破壞去除率達 98.65%，戴奧辛毒性當量濃度從原始的 0.63 大幅降低至 0.01ng I-TEQ/g，其原因與鹼熔水熱合成過程有關，首先經由高溫鹼熔反應可將焚化飛灰中之戴奧辛成分破壞，其後在密閉環境下進行水熱合成亦能進一步分解破壞戴奧辛，Xie et al. (2010)將飛灰以水熱法處理，結果指出戴奧辛分解率最高可達 90%，而 Hu et al. (2012)研究結果亦顯示水熱法對於分解戴奧辛有一定的效率，檢測結果發現飛灰中 PCDD/Fs 質量濃度物種以 2,3,4,7,8-P5CDF 為主，分析濃度總量為 0.0119ng-ITEQ/g。綜合上述分析結果顯示，焚化飛灰經由鹼熔水熱技術合成沸石過程中，有害重金屬溶出量以及戴奧辛含量均可有效降低，達到無害化目的。

3.4 焚化飛灰合成沸石之吸附特性分析

為了驗證焚化飛灰合成沸石具有吸附效果，因此參考文獻中常用以測試吸附劑之吸附能力實驗，採用碘、亞甲基藍及重金屬作為吸附實驗測試污染物，挑選本研究各種實驗條件組合中所合成沸石之比表面積最大者(Zeolite 9、Zeolite 10)進行吸附測試(合成沸石表面特性如表 11)，在碘吸附結果中可得知比表面積 $635.25\text{m}^2/\text{g}$ 之合成沸石(Zeolite 9)，其飽和吸附量為 $1,122\text{mg}/\text{g}$ ，而以最佳操作條件所合成之沸石，比表面積為 $880.05\text{m}^2/\text{g}$ (Zeolite 10)，對碘的吸附量可達 $1,522.80\text{mg}/\text{g}$ ，顯示合成沸石之吸附效果高於一般市售吸附劑。國內各焚化廠通常所使用的吸附劑為活性碳，碘值又為活性碳吸附能力指標之一，以吸附劑對碘吸附量角度來看，焚化飛灰合成沸石之碘值優於活性碳，具取代活性碳之潛力，可應用於焚化廠內再利用，且同時解決飛灰無處可去的問題。在亞甲基藍吸附實驗中，溶液之初始濃度為 $0.3\text{mmole}/\text{L}$ ，於室溫下以液固比 $20\text{ml}/40\text{mg}$ (亦即為溶液體積 20ml ，吸附劑重量 0.04 克)進行吸附實驗測試，結果顯示吸附量最高約為 $0.069\text{mmole}/\text{g}$ ，與其他同比表面積之吸附劑比較，其單位吸附量較低(劉綺樺，2010)，推測原因應是由於亞甲基藍之分子較大，難以被沸石表面上之微孔洞所吸附脫色。而重金屬溶液中鉛、銅、鎘之初始濃度皆為 $3\text{mmole}/\text{L}$ ，於室溫下以液固比 $10\text{ml}/20\text{mg}$ 進行吸附實驗，其吸附分析結果如圖 5 及表 12 所示，Zeolite 9 及 Zeolite 10 所合成沸石對鉛的吸附量分別為 446.05 及 $587.00\text{mg}/\text{g}$ ，對銅的吸附量分別為 241.10 及 $261.85\text{mg}/\text{g}$ ，而對鎘的吸附量分別為 60.30 及 $109.40\text{mg}/\text{g}$ 。由上述 5 種污染物之吸附結果發現，合成沸石的吸附效果皆與比表面積呈現正相關，其中較高比表面積的沸石皆具有較好的吸附效果。

表 11 焚化飛灰合成沸石表面特性分析結果

項目	BET Surface Area(m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Size (Å)
Zeolite 9	635.25	171,099.00	11.06
Zeolite 10	880.05	244,229.00	10.60

表 12 焚化飛灰合成沸石對不同吸附質之吸附實驗結果

吸附劑	吸附質	初始濃度 (mmole/L)	吸附量(mg/g)	吸附量(mmole/g)
Zeolite 9 Surface area: 635.25m ² /g	I ₂	0.10	1,122.06	8.84
	MB	0.30	19.68	0.06
	Pb ²⁺	3.00	446.05	2.15
	Cu ²⁺	3.00	241.10	3.79
	Cd ²⁺	3.00	60.30	0.54
Zeolite 10 Surface area: 880.05 m ² /g	I ₂	0.10	1,522.80	12.00
	MB	0.30	22.02	0.07
	Pb ²⁺	3.00	587.00	2.83
	Cu ²⁺	3.00	261.85	4.12
	Cd ²⁺	3.00	109.40	0.97

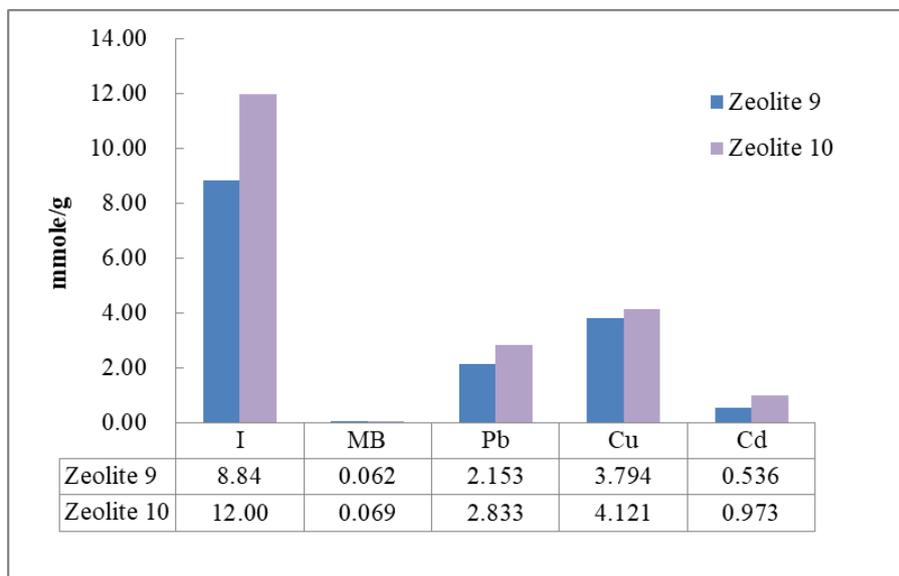


圖 5 焚化飛灰合成沸石對不同污染物之吸附量

四、結論

本研究選定某大型垃圾焚化廠所產生之飛灰作為起始原料，利用鹼熔水熱合成法製備沸石等綠色材料，並進行再利用吸附實驗，探討不同操作條件對合成沸石比表面積之影響，綜合實驗結果可歸納以下幾點結論：

1. 焚化飛灰之基本特性分析結果顯示，焚化飛灰之比表面積偏低(僅有 $8.59\text{m}^2/\text{g}$)、氯含量偏高，主要金屬氧化物成分為 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等，且焚化飛灰經由 TCLP 溶出試驗發現鉛金屬溶出量易高於法規標準，屬於有害事業廢棄物，其處理與再利用需注意管控。
2. 實驗結果證明焚化飛灰可利用鹼熔水熱法合成 ZSM-23 型沸石等綠色材料，其比表面積可由原始飛灰之 $8.59\text{m}^2/\text{g}$ 大幅提升至合成沸石之 $880.05\text{m}^2/\text{g}$ ，可再利用於污染物之吸附控制，達到資源循環再利用之目的。
3. 焚化飛灰合成沸石之最佳操作條件為矽/鋁比 40、鹼/灰比 1.5、以 NaOH 鹼熔 400°C 40 分鐘、水解液固比 200、以 105°C 水熱 48 小時。經田口式直交表法搭配 Minitab 分析結果顯示，不同操作條件對焚化飛灰合成沸石之影響程度依序為水熱時間、水解液/固比、矽/鋁比。
4. 焚化飛灰合成之沸石對碘吸附量最高可達 $1,522.80\text{mg}/\text{g}$ ，優於市售活性炭，而亞甲基藍最大吸附量為 $0.069\text{mmole}/\text{g}$ 。對於重金屬 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 之最大吸附量分別為 $587.00\text{mg}/\text{g}$ 、 $261.85\text{mg}/\text{g}$ 及 $109.40\text{mg}/\text{g}$ ，具有作為吸附劑之再利用潛力。
5. 焚化飛灰經由鹼熔水熱技術合成沸石過程中，有害重金屬溶出量以及戴奧辛含量均可有效降低，達到無害化目的。

參考文獻

- 王程勵 (2009)，利用水熱法合成 $Zn_2Ti_3O_8$ 奈米粉體及其相變化之研究，碩士論文，國立高雄應用科技大學機械與精密工程研究所，高雄。
- 石裕獎 (2014)，恆溫反應浴對水庫淤泥合成沸石礦物之影響，碩士論文，國立成功大學資源工程學系，台南。
- 行政院環境保護署焚化廠營運管理資訊系統，
https://swims.epa.gov.tw/swims/swims_net/index.aspx，2018。
- 吳榮宗 (1989)，工業觸媒概論，國興出版社。
- 李長益 (2009)， CeO_2/ZrO_2 觸媒催化異丙醚水解反應之研究，碩士論文，義守大學生物技術與化學工程研究所碩士班，高雄。
- 沈奕銘 (2013)，焚化飛灰無害後取代水泥熟料可行性之研究，碩士論文，國立臺北科技大學環境工程與管理研究所，台北。
- 林以潔 (2016)，焚化飛灰鹼熔水熱合成沸石與再利用研究，碩士論文，弘光科技大學環境工程研究所碩士論文，台中。
- 林孟祺 (2014)，焚化飛灰化學處理與合成沸石再利用，碩士論文，弘光科技大學環境工程研究所碩士論文，台中。
- 胡智豪 (2017)，MSWI飛灰無害化作為混凝土與玻璃之研究，碩士論文，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系，苗栗。
- 徐正一 (2017)，以水熱反應法製備沸石開發生質廢棄物木質燃料灰渣資源化技術之研究，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄。
- 高敬惟 (2016)，利用光電/半導體產業集塵灰製備人造沸石之特性鑑定及其應用之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學學系，桃園。
- 高憲明，國立中央大學化學系分子篩觸媒實驗室，
<http://www.chem.ncu.edu.tw/KaoHM/%E7%B6%B2%E9%A0%81/zeolite.htm>，2014。

- 張宏銘 (2016)，台灣南部某焚化廠之飛灰穩定化操作數據解析與特性分析研究，碩士論文，國立屏東科技大學環境工程與科學系所，屏東。
- 陳志成、林以潔、江金龍 (2015)，不同操作條件對焚化飛灰合成沸石之影響，2015廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會。
- 黃重福 (2016)，利用混合飛灰與稻殼灰生產鹼激發膠體與綠建築磚之研究，博士論文，國立臺灣科技大學營建工程系，台北。
- 黃子光 (2010)，下水污泥灰合成中孔徑分子篩及表面改質吸附重金屬之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，桃園。
- 楊景傑 (2017)，垃圾焚化飛灰機械化學穩定後廢水回用於水洗單元之可行性研究，碩士論文，淡江大學水資源及環境工程學系碩士班，台北。
- 劉真驛(2015)，開發精進處理程序達到MSWI飛灰無害化及氯鹽最小化之研究，碩士論文，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系，苗栗。
- 劉錡樺 (2010)，水處理污泥轉換活性碳-沸石複合吸附材料之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，桃園。
- 蔡兆展 (2004)，新型沸石MCM-22的合成與催化反應研究，博士論文，國立清華大學化學工程學系，新竹。
- Genieva S.D., Turmanova S.C., Dimitrova A.S. and Vlaev L.T. (2008), Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere, *Thermal Analysis and Calorimetry*, 93: p 387-396.
- Hollman G.G., Steenbruggen G. and Janssen-Jurkovicova M. (1999), A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel*, 78(10): p 1225-1230.
- Hu Y., Zhanga P., Chena D., Zhoua B., Li J. and Li X.W. (2012), Hydrothermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash for dioxin decomposition, *Journal of Hazardous Materials*, 207-208: p. 79-58.

40 焚化飛灰合成綠色材料之技術開發與應用研究

Inada M., Yukari E., Naoya E. and Junichi H. (2005), Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition, *Fuel*, 84: p 299-304.

Shigemoto N., Hayashi H. and Miyaura K. (1993), Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction, *Mineral Science*, 28(17): p 4781-4786.

Turmanova S.C., Dimitrova A.S. and Vlaev L.T. (2008), Study of polypropene composites filled with rice husks ash, *Oxidation Communications*, 31: p 465-481.

Wang C.F., Li J.S., Wang L.J. and Sun X.Y. (2008), Influence of NaOH concentration on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2): p 54-64.

Xie J., Hu Y., Chen D. and Zhou B. (2010), Hydrothermal treatment of MSWI fly ash for simultaneous dioxins decomposition and heavy metal stabilization, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 4: p 108-115.

綠色材料與永續物料專題

循環式流體化床(CFB)飛灰燒製再生骨材 應用於控制性低強度回填材料(CLSM)之 研究

林凱隆*、周士鈞**、羅康維***、鄭大偉****

摘 要

循環式流體化床(Circulating Fluidized Bed, CFB)燃燒技術為近 20 年發展的一種新型燃燒發電技術，具有燃料適應性廣、低污染及燃燒效率高等特點。流體化床鍋爐中可進行 2 種或多種不同廢棄物和燃料共同混燒，而經由靜電集塵器設備所收集之 CFB 飛灰具顆粒細小、水化反應速率快與高石膏含量等特性。本研究係針對 CFB 飛灰取代部分黏土原料，以燒結溫度為 850°C 燒製成磚體後，予以破碎作為環保骨材，再以水固比為 0.25、水灰比為 2，拌製成 CLSM 其 28 天之抗壓強度 < 90 kgf/cm² 及坍度為 15~ 20 cm，皆符合 ASTM D483 CLSM 之規範。基於資源循環再利用之觀點，故 CFB 飛灰燒製環保骨材具有應用於 CLSM 之潛力，並符合零廢棄、零掩埋及資源化之目標。

【關鍵字】循環式流體化床、飛灰、資源循環、CLSM、環保骨材

*國立宜蘭大學環境工程系	教授
**祐桑綠建材股份有限公司	技術長
***國立台北科技大學工程學院工程科技	博士生
****國立台北科技大學資源工程研究所	教授

一、前言

循環式流體化床(Circulating Fluidized Bed, CFB)燃燒技術為近 20 年發展的一種新燃燒發電技術，具有燃料適應性廣、低污染及燃燒效率高等特點。流體化床焚化爐中可進行 2 種或多種不同物質的混燒，因此可同時利用廢棄物和燃料作為進料，常見的混燒燃料，包括農業廢棄物、營建廢棄物、污泥、廢輪胎等。而由流體化床焚化爐中之廢氣經靜電集塵設備所收集之微粒，稱為 CFB 飛灰。CFB 飛灰具有顆粒細小、水化反應速率快與高石膏含量等特性。過去國外主要針對於燃煤飛灰研究與應用，且具相當成果、經驗與案例，如應用水泥製程、新型建材應用、道路基底層、工程填方材料及土壤改良等。而近年來 CFB 飛灰處置方式大多以掩埋處置為主，易造成環境之負荷，故需進一步研擬再利用對策。

另外，近年來管線地下化已發展成熟，道路管道開挖頻率提升，然而施工回填工程的不完善情形下，即予以回填，致使路面呈現龜裂與下陷等情況，不僅有礙市容觀瞻甚至危及行車安全。因此，國外研發取代傳統回填材料之新型水泥材料，具有縮短工期及降低成本之優點，以減少施工對交通流暢之影響，並有效提升填方工程之品質，稱之為控制性低強度材料(Controlled Low Strength Material, CLSM)。此外，因 CFB 飛灰主成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 及 CaO 等為主，具取代部分黏土之潛力。有鑑於此，本研究係利用 CFB 飛灰作為部分取代黏土原料並混拌後燒製成磚後，再藉由破碎方式經破碎後做為環保骨材，並以固定水灰比為 2、水固比為 0.25 之設計配比，以環保骨材 0~40% 取代天然骨材，並探討環保骨材與水泥混拌之 CLSM 其工作性、機械特性及微觀結構。

二、循環式流體化床焚化爐飛灰來源與特性

1. 循環式流體化床焚化爐燃燒原理(朱尚文, 2011)

循環式流體化床焚化爐係利用爐膛內空氣帶動流體化介質產生流體化現象，並將爐膛內燃料控制在流體化狀態下燃燒，細小的固體粒子會在一定的速率下輸送至爐膛內。由於爐膛內空氣流速較快，會將爐膛內固體粒子吹出燃燒室，離開爐膛的固體顆粒會經由旋風集塵器將氣體與粒子分離，未燃燒完全的固體粒子再送回爐膛內繼續燃燒，其餘固體粒子

由靜電集塵器收集，稱為飛灰(Fly Ash)。一般流體化床焚化爐之燃燒溫度操作在 800~900 °C 過剩空氣則為 20~50%，此是為提供較高的熱傳效率，使氣相及固相均有較高的紊流混合機會，讓腔內燃燒溫度較為均勻。循環式流體化床焚化爐依操作壓力可分為常壓式(Atmospheric Type)與增壓式(Pressurized Type)2 種，其所產生的副產物成分略有不同。常壓式的副產物主要為 CaO 與 CaSO₄，增壓式則為 CaCO₃與 CaSO₄。循環式流體化床焚化爐燃燒系統流程，如圖 1 所示。

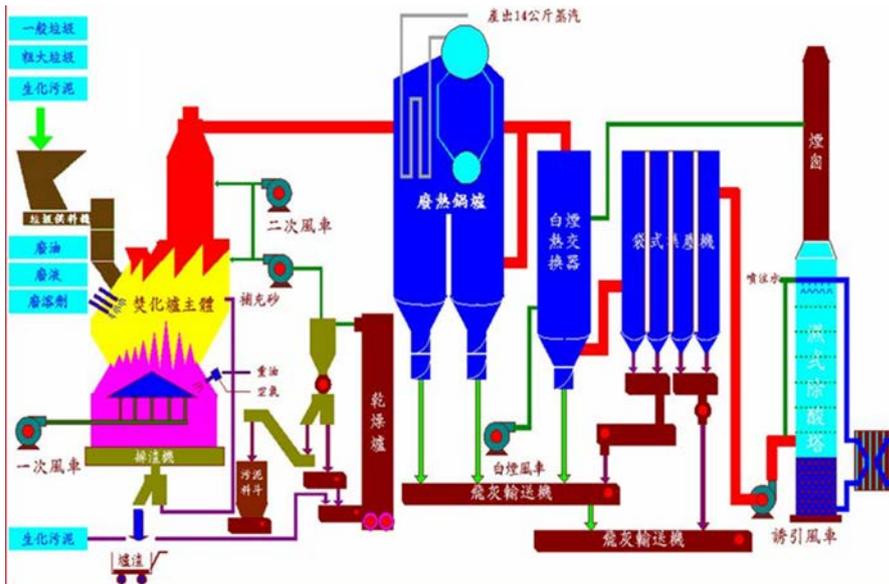


圖 1 循環式流體化床焚化爐系統(朱尚文, 2011)

2. 循環式流體化床焚化爐燃燒技術(朱學德, 2015)

由於循環式流體化床焚化爐具有燃料適應性強，可燃燒或混燒多種燃料及廢棄物的特點，因此可同時利用廢棄物和燃料作為燃料，以降低焚化爐運轉成本。循環式流體化床焚化爐其燃燒技術之優點如下：(1)達到廢棄物處理目標並減少廢棄物處理費用。(2)燃料中的硫，可降低燃燒廢棄物所產生的戴奧辛。(3)燃料中若含氧化鈣成分，則可降低脫硫劑的用量。(4)混燒物的加入，可減少燃料成本。

44 循環式流體化床(CFB)飛灰燒製再生骨材應用於控制性低強度回填材料(CLSM)之研究

循環式流體化床焚化爐混燒流程，主要分為 4 個階段進行：

(1) 混燒物前處理

主要是混燒物的破碎和分選，先把大型物破碎成特定尺寸後，經磁選或風選等物理分選方式將混燒物中不可燃物剔除。圖2為一般廢棄物前處理過程。

(2) 混燒物進料

主要是將燃料及廢棄物儲存在進料儲槽中，利用輸送裝置送入焚化爐中燃燒。

(3) 燃燒階段

此階段主要是將流體化狀態下燃燒產生的蒸汽，使燃料顆粒、砂礫、石灰石等在流體化床焚化爐的爐膛內和分離器間循環運轉，在燃料逐漸燃燒完全的過程中，石灰石會隨時間逐漸吸飽酸氣，若聚結成較大的顆粒則從爐膛底部排出；若磨蝕成粉塵，則由分離器頂端排出，進入後段熱交換系統。

(4) 污染防治階段

此階段目標為降低煙氣中的污染物含量。在爐出口於攝氏為850~900 區域噴入氨氣，讓氨和氮氧化物反應，把氮氧化物還原成氮氣，以降低煙氣中NO_x的排放濃度。

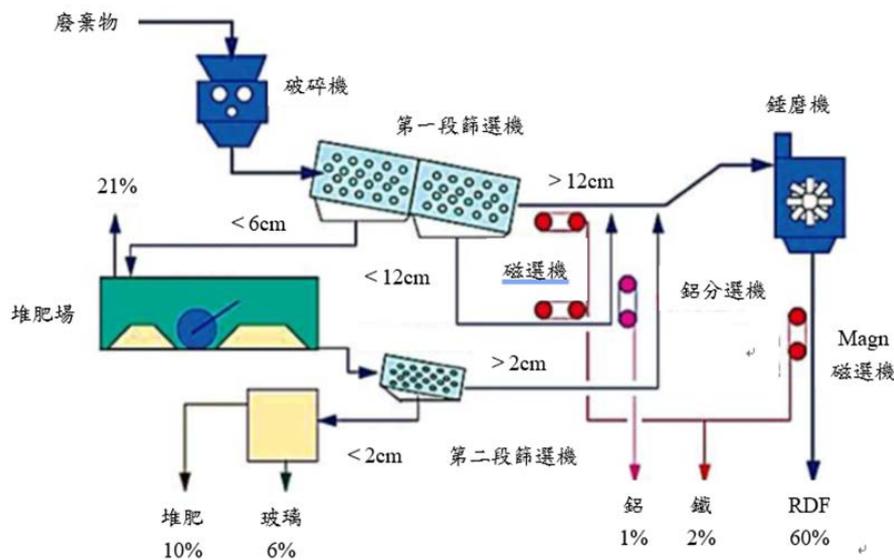


圖 2 一般廢棄物前處理過程(朱學德, 2015)

3. CFB 飛灰來源與特性(林剛, 2003)

循環式流體化床焚化爐一般會使用石灰石(Limestone)作為脫硫劑，且為提高脫硫效率，通常加入石灰石(CaCO_3)並同時產生幾乎等量的固體反應物，此固體反應物中主要成分為 CaCO_3 固硫後產生的 CaSO_4 、未與 SO_2 反應完全的 CaCO_3 與脫硫劑殘留下來的 CaO 。表 1 為粉煤飛灰與 CFB 飛灰之化學組成分析。CFB 飛灰特性具有 CaO 含量高、 SO_3 含量高及玻璃體少等特性，茲分述如下：

(1) CaO 含量高

為使循環式流體化床焚化爐燃燒時的脫硫率達到規定的數值，一般設計鈣硫莫爾比大於 2:1，導致其 CFB 飛灰含有大量未與 SO_2 反應的 CaO 。而 CFB 飛灰之 CaO 的水化反應時間通常與水泥中的物質反應時間不一致，因此，當 CFB 飛灰之 CaO 含量過高時，可能會造成體積膨脹現象，致使混凝土體積穩定性較差。

(2) SO_3 含量高

CFB 飛灰之石膏(CaSO_4)成分是由 SO_2 與 CaO 反應形成的。循環式流體化床混合燃燒技術中脫硫率為重要的評估指標，而脫硫率愈高，勢必造成 CFB 飛灰含有愈高的 SO_3 ，將造成體積膨脹現象產生，導致混凝土體積穩定性較差。

(3) 玻璃體少

由於循環式流體化床焚化爐燃燒溫度較低(約 800~900 °C) 導致其混合燃燒後的 CFB 飛灰之大部分的礦物成分未能達到熔點，故玻璃體少，與粉煤飛灰相較下其活性相對較差。

表 1 粉煤飛灰與 CFB 飛灰化學組成

飛灰種類 氧化物 (wt.%)	粉煤 飛灰		CFB 飛灰	
SiO ₂	52.00		26.40	
Al ₂ O ₃	24.50		13.90	
TiO ₂	-		0.69	
Fe ₂ O ₃	4.70		3.73	
CaO	11.50		37.80	
MgO	1.30		2.36	
Na ₂ O	1.98		-	
K ₂ O	-		0.54	
SO ₃	0.30		12.90	
其他	3.72		0.26	

資料來源：蔡孟原，2010；黃暉淇，2008

三、循環式流體化床焚化爐飛灰資源化技術

CFB 飛灰具有低強度的特性，可利用於強度要求不高的相關土木營造材料或產品，例如園藝花圃、路基填土工程等；在美國已將 CFB 飛灰用在農業上，用以改良酸性土壤或用於一般防火石膏板上；此外，CFB 飛灰可與軟質黏性土壤攪拌混合後，產生硝化反應、氫氧離子分解及化學反應等，此一連串的反應過程將因吸水、膨脹、放熱、離子交換、膠結及碳酸化等作用，改變土壤物理及化學性質，使土壤之構造改變、強度增加、含水量與壓縮性降低，而達到改良土壤之目的。目前開發 CFB 飛灰之多種用途，其各種用途說明如下：

1. 水泥製造時所添加之緩凝劑－取代部分天然石膏

將石灰石原料、矽質、黏土質原料及鐵質原料等礦物研磨後置於旋窯內燒結，在1,450℃燒時形成水泥熟料，再添加約3~5%的石膏，此時可以部份CFB飛灰取代石膏，經研磨後生產水泥製品，如圖3所示。

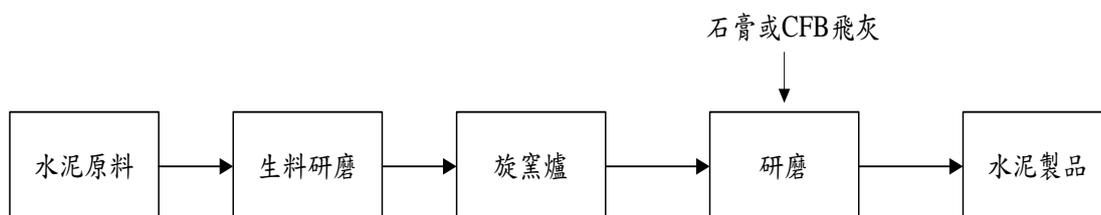


圖 3 水泥製造時添加緩凝劑(Sheng, 2007)

2. 道路路基填土工程

將CFB飛灰添加至水泥混凝土中分層填實至地面高。填方段內應事先整平，當地面坡度陡於1:5時，需修成台階形式，每層台階高度≤300mm，寬度≥1.0m。根據測量中心線樁和下坡腳樁，分層填土、壓實，碾壓需前檢查鋪築土層的寬度與厚度，合格後即可碾壓，碾壓「先輕後重」，最後碾壓應採用不小於12噸級的壓路機。填方高度內的管涵頂面填土500mm以上才能用壓路機碾壓，如圖4所示。

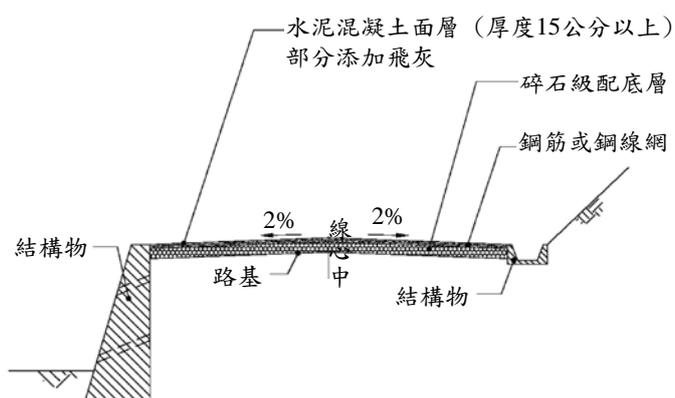


圖 4 道路路基填土工程(雷揚中, 2004)

3. 一般建築用石膏板

石膏板是一種板狀的建材，有各種厚度(通常從7 mm到25.4 mm)、寬度(通常從915 mm到1,220 mm)及長度(通常從1,830 mm到3,050 mm)。石膏板是以專用紙包覆石膏而成，石膏是一種對環境、人體無害的物質。為增加板的強度及防火性，有些石膏板會添加玻璃纖維、蛭石及部份CFB飛灰等，如圖5所示。

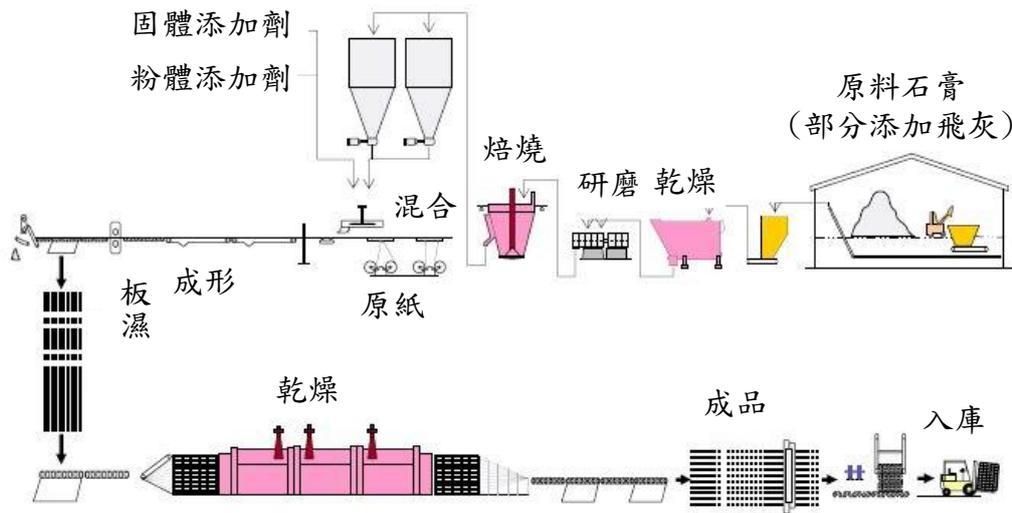


圖 5 石膏板製程(吳宗恆, 2011)

4. 低強度水泥混凝土製品(如花圃、人行磚、一般用磚、植草磚)

水泥、CFB飛灰、骨材、天然石粒料及水量之配比拌合後，由電腦自動測試給料，經高壓成型以震動方式脫模，並於表面施予洗石子處理而形成洗石子面磚，磚體表面呈洗石子面、石材面或平板面等種類，如圖6所示。

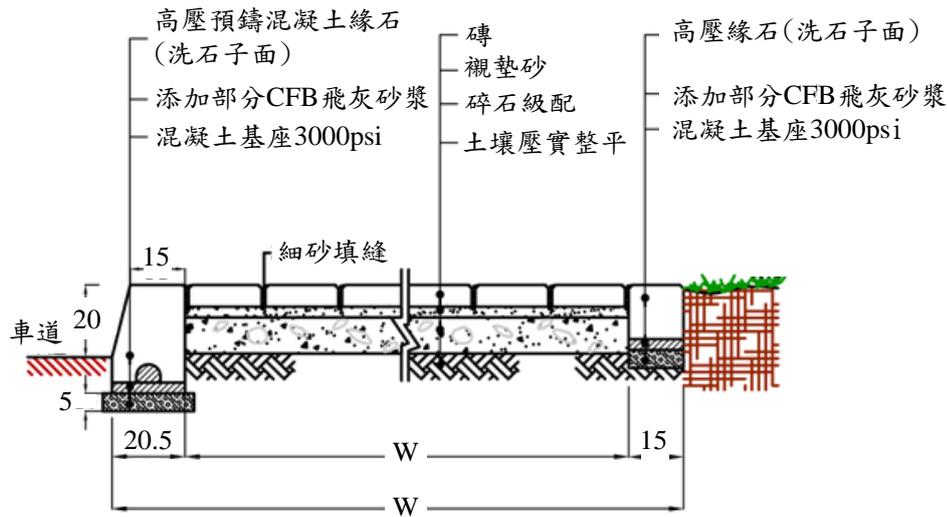


圖 6 低強度水泥混凝土製品(Wu, 2015)

5. 高分子材料之填充劑

將懸浮樹脂、增塑劑及CFB飛灰加熱攪拌經混煉、加壓及加熱形成黏狀混合物後，透過加熱、加壓等程序進行膠凝化再進行冷卻後成為PP、PVC、ABS等製品，如圖7所示。

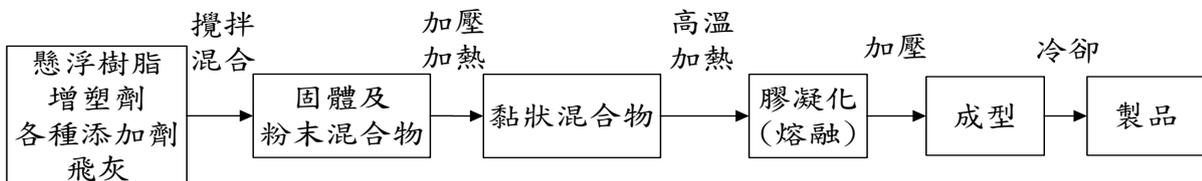


圖 7 高分子材料之填充劑製程(吳宗恆, 2011)

6. 軟弱黏性土壤地盤固化土質改良

將土壤進行開挖後，使用土壤、CFB飛灰、堆肥、腐植質土等，添加固化劑做硬化處理，形成堅硬的地盤，提高其地盤穩固性，如圖8所示。

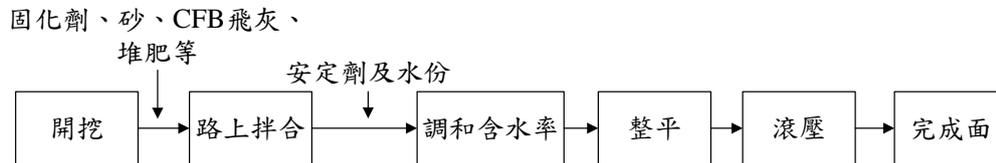


圖 8 軟弱黏性土壤地盤固化土質改良(Yue, 2010)

7. 土壤改良劑－改善酸化問題增加營養鹽

土壤改良劑是指能改善土壤結構和理化指標的製劑，施入土壤後能促進土壤形成穩定的團粒結構及土壤膠體複合體。將有機廢棄物及CFB飛灰進行破碎後，置於反應槽中添加調整材及酵素，再進行高溫發酵後，形成有機質土壤改良劑，如圖9所示。

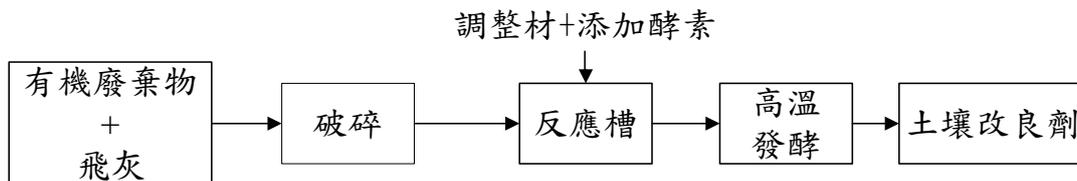


圖 9 土壤改良劑製程(吳宗恆, 2011)

四、實驗材料與方法

本研究探討 CFB 飛灰燒結再資源化之方法，以因應實際之要求及解決龐大數量 CFB 飛灰之處理處置問題。本研究利用 CFB 飛灰及黏土燒製再生粒料。再將再生粒料取代一般級配後之粗粒料，拌製成 CLSM 試體，並了解其工程性質，進而提供使用再生粒料之可行性及實廠化之參考。

1. 實驗原理

燒結(Sintering)定義為粉末間加熱至坯體內接近主要成分的熔點時，粉末間會以各種擴散方式促使顆粒間互相緊密黏在一起，達到堅固化、緻密化、再結晶化及結合等過程(林凱隆, 2005)，以產生高強度之燒結體，其原理如圖10所示。

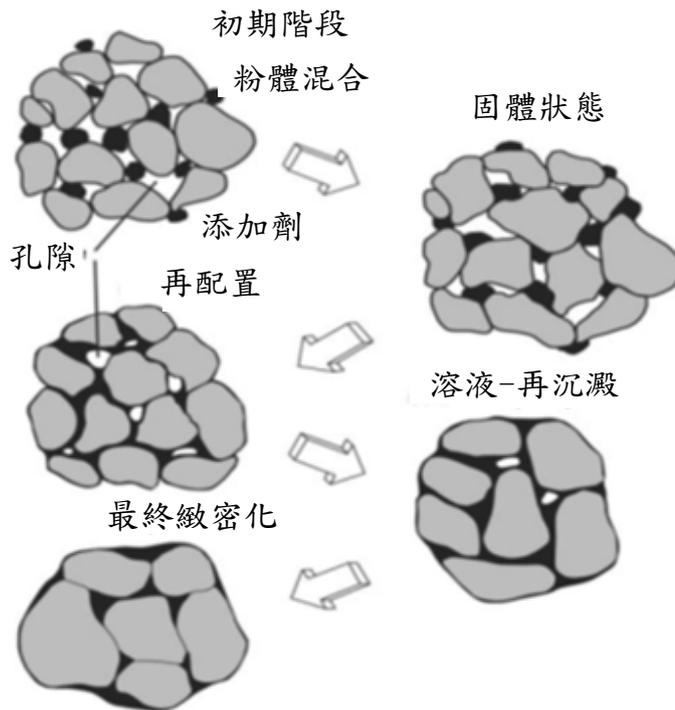


圖 10 燒結原理(Randall, 2009)

2. 實驗流程

本研究之試驗分為兩部份，首先將 CFB 飛灰(取代量為 10%、20%及 30%)與黏土均勻混合後，燒製成紅磚。再將紅磚破碎後，對其進行篩分析，採用#4 號篩之粒徑，用以取代標準 CLSM 之粗骨材，並設定水灰比為 0.45，製作成 5 cm(Ø)×10 cm(H)之圓柱試體，於齡期為 7、14 及 28 天時，分別進行抗壓強度試驗，藉以與一般 CLSM 試體進行比較，以探討環保骨材應用

於 CLSM 對力學性質之影響。實驗流程如圖 11 所示。

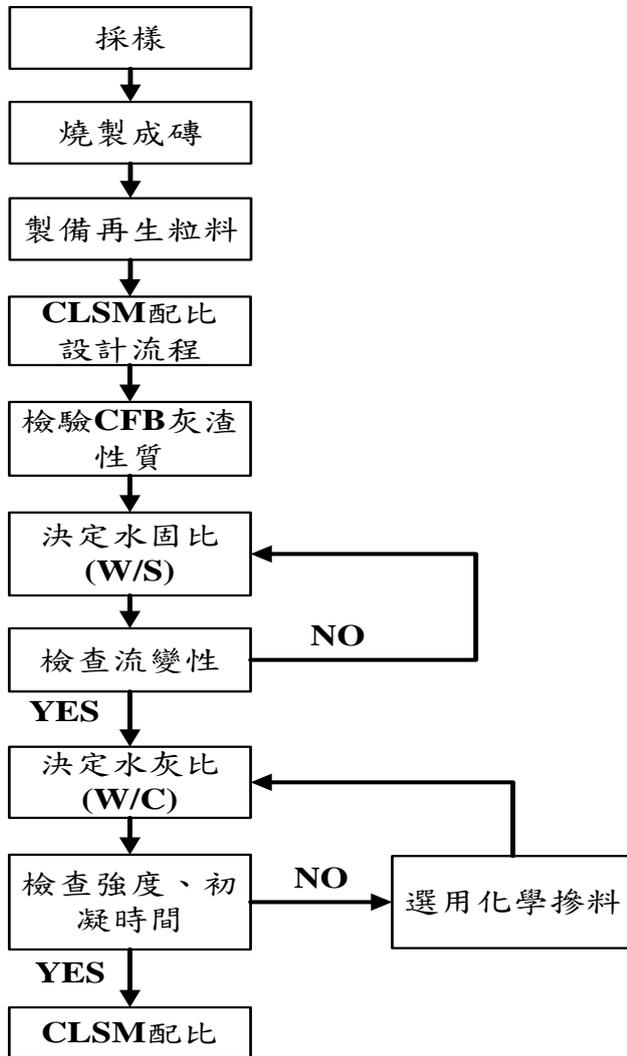


圖 11 CLSM 試拌配比設計法流程圖(陳俊升, 2008)

五、結果與討論

1. 基本材料特性

表 2 為本實驗所採用之材料其基本性質。材料之基本性質分析包括 pH 值測定、三成分分析及燒失量。在 pH 值方面，黏土之 pH 值為 7.24，呈中性；CFB 飛灰之 pH 值為 7.73，呈中性。在三成分與燒失量等實驗得知，黏土之水份為 21.18%；CFB 飛灰之水份為 1.70%；而黏土之灰份為 73.12%，CFB 飛灰為 97.63%；在可燃份方面，CFB 飛灰之可燃份分別為 0.67%。

表 2 材料基本性質分析結果

樣品	pH (1:20)	含水率(%)	灰份(%)	可燃物(%)	灼熱減量(%)
Clay	7.24	21.18	73.12	5.70	8.68
CFB Fly Ash	7.73	1.70	97.63	0.67	4.42

表 3 為材料之化學組成。表中顯示，黏土主要以 SiO_2 成分居多，為 66.6%， Al_2O_3 次之為 20.5%；CFB 飛灰主要以 SiO_2 及 Al_2O_3 為主，分別為 48.1% 及 21.9%，後續具有取代部分黏土之潛力。

表 3 材料之化學組成

樣品	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	SO_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
Clay	66.6	20.5	5.9	0.2	0.7	2.5	3.5
CFB Fly Ash	48.1	21.9	6.4	6.3	7.1	3.1	0.9

54 循環式流體化床(CFB)飛灰燒製再生骨材應用於控制性低強度回填材料(CLSM)之研究

本實驗原料之重金屬檢測主要以 Pb、Cr、Cr⁶⁺、Cu、Cd、As、Hg、Se 及 Ba 等 9 大重金屬為主。表 4 為原料之 9 大重金屬試驗結果。由表 4 得知，黏土中之重金屬以 Ba 含量為最高(1,000 mg/kg)，Pb 為 145 mg/kg 次之，而 Cu、Cr 等重金屬含量分別為 33 mg/kg 及 40 mg/kg。CFB 飛灰之 Ba 含量最高，其濃度為 1,536 mg/kg，Cu 為 5,534 mg/kg 次之，而 Pb、Cd 等重金屬含量分別為 482 mg/kg 及 10 mg/kg，根據行政院環保署「毒性化學物質管理」中所提到，環境土壤中的 Ba 含量背景值為 100~3,000 mg/kg (行政院環保署，2015)，因此本實驗所使用之原料並未高於環境背景值對環境無危害。此外，TCLP 之分析結果顯示，各重金屬溶出均符合法規值，具再利用之潛力。

表 4 原料之重金屬總量及溶出試驗結果

樣品	As	Hg	Cr ⁶⁺	Cr ^{**}	Cu [*]	Cd ^{***}	Pb	Ba	Se
Total Metal (mg/kg)									
Clay	N.D.	N.D.	N.D.	40.40	33.30	N.D.	145.20	1,000.00	N.D.
CFB Fly Ash	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	553.57	9.52	482.14	1,535.71	N.D.
TCLP (mg/L)									
Clay	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.14	N.D.	0.04	1.00	N.D.
CFB Fly Ash	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.31	0.12	0.02	1.30	N.D.
法規值	5.00	0.20	2.50	5.00	15.00	1.00	5.00	100.00	1.00

*Cu 之偵測極限<0.020 mg/Kg；**Cr 之偵測極限<0.016 mg/Kg；***Cd 之偵測極限<0.014 mg/Kg

2. 環保骨材之基本特性

表 5 為本研究所使用環保骨材的基本特性，本研究使用之河砂乾搗單位重為 $1,548 \text{ kg/m}^3$ ，與文獻相符。另外，含 10%CFB 飛灰之環保骨材其乾搗單位重為 966 kg/m^3 ，隨著 CFB 飛灰添加量增至 30%時之環保骨材其乾搗單位重則為 967 kg/m^3 ，由此可知乾搗單位重隨 CFB 飛灰添加量呈現正相關；而使用 CFB 飛灰製成之環保骨材其吸水率，呈大幅上升的趨勢，添加量 10%CFB 飛灰之環保骨材其吸水率為 18.18%；而添加量 30%CFB 飛灰之環保骨材其吸水率為 20.12%。添加 CFB 飛灰所燒製環保骨材空隙率亦合乎規範。

表 5 環保骨材基本性質

樣品	乾搗單位重 (kg/m^3)	吸水率 (%)	空隙率(%)	洛杉磯磨 耗率(%)	比重(SSD)
河砂	1,548	1.44	42.53	22.5	2.65
純黏土骨材	967	17.09	50.97	42.86	1.98
FA10 環保 骨材	966	18.18	51.03	68.75	1.98
FA20 環保 骨材	967	19.10	50.73	78.57	1.97
FA30 環保 骨材	967	20.12	49.70	76.56	1.93

3. CLSM之坍度

CLSM 坍度試驗，可判定其工作度是否合乎工程品質的要求。因工作度不佳的情形下，CLSM 將難保有其原來的形態，將發生潰裂、分離等現象。當輕質 CLSM 拌合時，若 CLSM 坍度過低，將使流動性不足，造成蜂巢，影響結構體強度(黃兆龍, 1997)；當坍度過高時，則會使得施工出現泌水、析離、輕質粒料上浮等問題，故當坍度過高或過低時，都會使 CLSM 產生不良之影響(Rao, 2007)。為避免輕質 CLSM 之硬固及耐久性質受其工作度影響。本研究使各 CLSM 配比避免泌水、析離及輕粒料上浮等異常現象，故各組 CLSM 之工作性如表 6 所示。由 FA10 環保骨材之坍度可觀察到隨著環保骨材取代量增加至 40%其坍度有逐漸增加之現象，是由其 FA10 環保骨材之孔隙率較大所致，當添加較多之 FA10 會導致其 CLSM 漿體有過多之孔隙使得水分得以流動而造成其坍度增加。

FA30 環保骨材之坍度試驗結果顯示，當取代量由 10%增加至 40%其坍度由 19 cm 下降至 15 cm，是由於 FA30 之環保骨材其吸水率較高所致，當 FA30 環保骨材取代量增加時受到其骨材吸水率較高的影響，進而使得其 CLSM 中的需水量受到 FA30 環保骨材吸收而導致其坍度值隨著取代量的增加而有下降的現象發生。

表 6 CFB 飛灰環保骨材 CLSM 之坍度試驗

樣品	環保骨材取代量(%)	坍度(cm)
控制組	0	2.0
FA10 環保骨材	10	12.0
	20	14.5
	40	16.0
FA20 環保骨材	10	13.0
	20	17.5
	40	12.0
FA30 環保骨材	10	19.0
	20	17.5
	40	15.0

4. CLSM之超音波試驗

CLSM 係由粗、細骨材與膠結料所組合而成之非均質複合材料，因此內部存在著界面與缺陷。超音波速的檢測係屬於非破壞性檢測，評估 CLSM 內部之均勻性與緻密性超音波速有時被用來檢核結構中 CLSM 的品質，當超音波速大於 4km/s 判定為品質良好，小於 3km/s 則為品質不良(Hobbs, 1998)。

添加 FA 環保骨材之 CLSM 其超音波速值在 1,480~2,510 m/s 之間；各齡期之超音波波速值雖接近，但可看出超音波波速隨著養護齡期越長，其波速越快當，齡期為 28 天後，則試驗值增加較為平緩。另根據翟慰宗(2011)研究指出，紅磚之超音波速約為 1,880 m/s (翟慰宗, 2011)，低於天然骨材，故再生粗骨材取代量越大時，CLSM 超音波波速值則有較低的趨勢，故本

研究之實驗結果與文獻相當。

表 7 環保骨材之 CLSM 之超音波速值

樣品	骨材 取代量 (%)	超音波速值 (m/s)			速值百分比 (%) (以全天然骨材 28 天之速值作基準)	
		7 天	14 天	28 天	14 天	28 天
河砂	100	2,120	2,150	2,480	87.00	100.00
FA10 環保骨材	10	2,100	2,220	2,510	89.51	101.21
	20	1,820	2,100	2,320	84.68	93.55
	40	1,810	2,060	2,270	83.06	91.53
FA20 環保骨材	10	1,980	2,060	2,220	83.06	89.52
	20	1,780	2,010	2,180	81.05	87.90
	40	1,520	1,640	1,860	66.13	75.00
FA30 環保骨材	10	1,480	1,490	1,650	60.08	66.53
	20	1,580	1,720	1,750	69.35	70.56
	40	1,770	1,900	1,940	76.61	78.23

5. CLSM之強度指標

本研究嘗試以強度指標量化方式，加以評估環保骨材替代天然骨材之強度貢獻。而強度指標(R)是指由 $R = f / q$ 。其中 f 為 CLSM 抗壓強度和 q 是天然粗骨材的所佔之比例。Rn 代表天然粗骨材強度貢獻，因此具體定義與天然骨材混凝土的強度比如下式所示：

$$R_r = R_b - R_n$$

Rb 表示單位天然骨材強度的貢獻。

$R_n = R_b$ ($q = 100\%$)， R_r 是環保骨材對強度貢獻量。

具體的強度比【 K 】，可以被定義為： $K = R_b/R_n$ ；當 k 大於 1 時，為強度降低，小於天然骨材。此外，骨材貢獻強度為 P ， $P = 100(R_r/R_b)$ ，表示環保骨材總量對於 CLSM 的強度貢獻和被定義為取代天然骨材時具一個積極貢獻度。

CFB 飛灰環保骨材之混凝土其抗壓強度在 14 及 28 天測試的具體定義指標的結果如表 8 所示。當添加 10%、20% 及 40% 之 FA10 環保骨材時對強度貢獻量 P_{28} 為 24.40、24.77 及 32.87；以添加 10%、20% 及 40% 之 FA20 環保骨材其強度貢獻量 P_{28} 為 -4.89、21.31 及 -28.60；以添加 10%、20% 及 40% 之 FA30 環保骨材其環保骨材對強度貢獻量 P_{56} 為 -116.63、-72.43 及 14.00。而從骨材強度貢獻 P_{28} 來看，可發現以配比 FA10A40、FA20A20 及 FA30A40 之 P 值分別為 32.87、21.31 及 25.64，顯示其骨材強度貢獻較佳。

表 8 環保骨材之混凝土其比強度分析

樣品	q	R_b	R_r	K	P_{14}	P_{28}
Blank	100	0.03	0.00	1.00	0.00	0.00
FA10A10	90	0.04	0.01	1.27	21.19	24.40
FA10A20	80	0.03	0.01	1.01	0.77	24.77
FA10A40	60	0.04	0.01	1.43	29.93	32.87
FA20A10	90	0.03	-0.01	0.93	-7.57	-4.89
FA20A20	80	0.04	0.01	1.25	20.28	21.31
FA20A40	60	0.03	-0.01	0.97	-3.00	-28.60
FA30A10	90	0.02	-0.01	0.59	-68.84	-116.63
FA30A20	80	0.02	-0.01	0.72	-38.22	-72.43
FA30A40	60	0.59	0.12	1.27	20.98	25.64

六、結論

1. CFB 飛灰主要以 SiO_2 及 Al_2O_3 為主，後續具有取代部分黏土之潛力。
2. 含 10% CFB 飛灰之環保骨材其乾搗單位重為 966 kg/m^3 ；添加量 10% CFB 飛灰之環保骨材其吸水率為 18.18%；而添加 CFB 飛灰所燒製環保骨材空隙率亦合乎規範。
3. 添加 CFB 飛灰環保骨材之 CLSM 其超音波速值在 $1,480\sim 2,510 \text{ m/s}$ 之間，CLSM 超音波波速值則有較低的趨勢，本研究之實驗結果與文獻相當。
4. 當齡期為 28 天時，骨材強度之 P 值為 14~33，顯示其骨材強度貢獻較佳。
5. 本實驗所燒製之環保骨材所灌製 CLSM，皆符合 ASTM D483 CLSM 之規定(齡期 28 天之抗壓強度 $< 90 \text{ kgf/cm}^2$ 及坍度為 $15\sim 20 \text{ cm}$) (經濟部標準檢驗局, 2007)，後續具有再利利用作為環保骨材之潛力。

參考文獻

- 行政院環保署(2015)，焚化底渣再生粒料應用於控制性低強度回填材料 (CLSM)使用手冊。
- 朱尚文(2011)，循環流化床固硫灰特性及做水泥混和材應用的研究，中國建築材料科學研究總院碩士論文。
- 朱學德(2015)，添加循環式流體化床混燒飛灰及粉煤飛灰對於水泥質複合材料性能影響之研究，國立臺灣海洋大學河海工程學系碩士論文。
- 吳宗恆(2011)，利用上流式反應器移除都市垃圾焚化爐底渣氯鹽之研究，朝陽科技大學環境工程與管理系碩士論文。
- 林剛、吳基球(2003)，CFB鍋爐燃燒高硫石油焦的灰渣綜合利用之研究，環境科學與技術。

- 林凱隆、林忠逸、湯奕華(2005)，工業區及印刷電路板業廢水污泥灰燒結製磚之研究，中華民國環境保護學會學刊，第二十八卷，第二期，p35-144。
- 陳俊升(2008)，廢液晶玻璃應用於控制性低強度混凝土 (CLSM) 配比及特性之研究，國立高雄應用科技大學土木工程與防災科技研究所碩士論文。
- 黃暉淇(2008)，循環式流化床燃燒飛灰運用於水泥質複合材料之機裡與特性研究，國立臺灣海洋大學材料工程研究所碩士論文。
- 黃兆龍(1997)，混凝土性質與行為，詹氏書局出版，台北市。
- 雷揚中(2004)，焚化爐底渣應用於道路工程之研究，國立中央大學土木工程研究所碩士論文。
- 經濟部標準檢驗局(2007)，中華民國國家標準-普通磚(CNS 382 R2002)。
- 翟慰宗(2011)，磚類再生粒料混凝土高溫受熱後對抗壓強度與超音波速之影響，中原大學土木工程研究所碩士論文。
- 蔡孟原(2010)，循環式流體化床鍋爐，科學發展，第450期，p26-32。
- Hobbs D.W. (1998), Alkali-Silica Reaction in Concrete, Thomas Telford, London.
- Rao A., Jha K.N., Misra S. (2007), Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete, Resources, Conservation and Recycling, 50(1): p. 71-81.
- Randall M., German P.S., Seong J.P. (2009), Review: liquid phase sintering, Journal of Materials Science, 44: p. 1-39.
- Sheng G. and Zhai J. (2007), Utilization of fly ash coming from a CFBC boiler co-firing coal and petroleum coke in Portland cement, Fuel, 86: p. 2625-2631.

62 循環式流體化床(CFB)飛灰燒製再生骨材應用於控制性低強度回填材料(CLSM)之研究

Wu Y.H., Huang R., Tsai J.C., Lin W.T. (2015), Utilizing residues of CFB co-combustion of coal, sludge and TDF as an alkali activator in eco-binder, *Construction and Building Materials*, 80: p. 69-75.

Yue G., Li W., Wu Y., Lu J., Che D. (2010), Structure and performance of a 600 MW supercritical CFB boiler with water cooled panels, *Proceedings of the 20th international conference on fluidized bed combustion*.

綠色材料與永續物料專題

四氯化碳廢棄物礦化回收鑽石材料

吳盈右^{*}、莫博任^{*}、林錕松^{**}、王鴻博^{***}

摘要

在超臨界四氯化碳(CCl_4)(SCCCl_4)中，加入適量 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，可促進 SCCCl_4 之 C-Cl 鍵分離，生成 NaCl 、 CO_2 及 C(s) 。在 623~673 K，反應 12~24 小時後， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 消耗量高達 87~100%，Raman 光譜分析顯示碳 sp^3 結構之含量隨反應溫度及時間增加而增加。在低介電常數之超臨界 H_2O (SCW) 中， CCl_4 也可被 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 礦化生成 NaCl ，電子從 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 轉移至 CCl_4 ， C(s) 保持 sp^3 結構，在 SCW 中生成鑽石碳。另外，添加觸媒(鐵粉及鎳粉)也可縮短反應時間並提高 sp^3 碳的生成量。 CCl_4 在超臨界流體中，鹼金屬離子可使 CCl_4 的 C-Cl 鍵分離形成鹽類沉澱；而 C 原子聚集，並維持 sp^3 結構而終形成鑽石。此種利用超臨界流體特性，將 CCl_4 廢棄物之氯礦化，並且生成高值化鑽石或類鑽石材料，可預期此種技術將在塗佈鑽石或類鑽石薄膜展現新的商業化應用。

【關鍵字】奈米鑽石、類鑽石、超臨界水、超臨界四氯化碳、四氯化碳廢棄物

^{*} 國立成功大學環境工程學系 碩士生

^{**} 元智大學化學工程與材料科學系 特聘教授

^{***} 國立成功大學環境工程學系 講座教授

一、前言

四氯化碳(CCl_4)是無色的揮發性液體，廣泛應用於製備氟氯碳化物(CFCs)冷媒、推進燃料、金屬除垢劑、乾洗劑及滅火器。由於 CCl_4 對碳氫自由基的反應性低，因此釋放至環境後，最終將留在於大氣對流層中，在對流層及平流層中的 CCl_4 ，生命週期為 45~50 年。當 CCl_4 被短波長(190~220 nm) UV 光照射時，形成氯原子及三氯甲基(trichloromethyl) 自由基，這 2 種光降解的產物會消耗平流層中的臭氧，並且持續導致臭氧層破壞。自蒙特婁破壞臭氧層物質管制議定書(1987 年)及修正案(1990 及 1992 年)之實施，除非在某些狀況下允許，自 1996 年起， CCl_4 禁止大量使用。近年來， CCl_4 造成的環境問題亦是各國關注的焦點(Johnston et al., 2016; Liang et al., 2016)。

CCl_4 具高揮發性，容易在室溫下形成高濃度蒸氣，具毒性，可能會造成吸入性的危害。 CCl_4 也是一種中樞神經系統抑制劑，可能造成頭暈、噁心與嘔吐，短期暴露也可能造成腎臟及肝臟的危害，並且具有致癌風險。含 CCl_4 廢棄物通常焚化處理，但燃燒不完全時，可能產生毒性污染物例如：戴奧辛及呔喃(PCDD/DFs)。雖然透過觸媒氧化，可能減少毒性物質的生成潛力，但觸媒的穩定性通常不易維持。

由於碳鹵化物中的 C-X 鍵結較弱，因此，碳鹵化物可取代烴類做為合成奈米碳管或鑽石的前驅物， CCl_4 之 C-Cl 具最小鍵長，在超臨界 CO_2 中，將 CCl_4 作為成長多層壁奈米碳管(MWCNTs)的碳源，在 448 K 合成奈米碳管(Vojs et al., 2004)。

工業奈米鑽石大都以炸藥爆炸衝擊合成，奈米鑽石在高溫、高壓下快速成長(10^{-6} 秒)，平均晶粒大小為 4~10 nm。奈米鑽石被廣泛應用於生醫材料、SARS 抗病毒藥物，甚至應用於癌症治療(Hiraki, 2000; Aversa et al., 2017; Gupta et al., 2017)。由於奈米鑽石具大表面積，因此大幅降低燒結溫度，燒結奈米鑽石具優異抗裂性，因為容易破裂的平面可被鄰近的晶體阻止，以至於晶體不會朝不利的方向成長(Gruen, 1999)。最近，發現使用微波化學氣象沉積法，在低溫、低壓下，可合成鑽石薄膜(Antonin et al., 2018)。

以 2 莫耳鈉與 2 莫耳烷基鹵化物反應進行偶聯 2 種烷基分子($\text{R}^1\text{X} + \text{R}^2\text{X} + 2\text{Na} \rightarrow \text{R}^1\text{-R}^2 + 2\text{NaX}$ (Wurtz 反應)，在適當溫度及壓力下也可使 CCl_4 與鈉反應，碳原子可形成 sp^3 混成的三維網狀結構。利用 CCl_4 作為碳源，鈉元素為還原劑及助熔劑合成鑽石，透過還原-熱解-催化的途徑，在溫度 973 K 下，使用鎳及鈷作為觸媒合成鑽石，鑽石的產率約 2%

(Kumar et al., 2000)。

Burdeniuc 在 1996 年發現，在 543 K，將 CFCs 注入含草酸鈉($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)粉末的填充床，能將 CFCs 礦化及破壞(Burdeniuc & Crabtree, 1996)，反應產物為穩定且能回收再利用之鹼金屬鹵化物。此種簡單、習知化學反應啟發 CCl_4 廢棄物中氯之礦化及保留碳 sp^3 結構之化學途徑，若能在適當介質中誘發碳之自組能力或調適反應機構，特殊碳材料例如：鑽石、石墨烯或 C_{60} 等可能生成。在水熱條件下合成鑽石已經發展很長時間，在超臨界 H_2O (SCW) 或 CO_2 (SCCO₂) 與高溫、高壓的鑽石穩定區內，即使沒有晶種，也能合成鑽石(Zhang et al., 2018)。

當水在臨界溫度與臨界壓力以上，相界並不存在，稱之為超臨界水(SCW) ($T_c=647.2$ K、 $P_c=22.05$ Mpa、 ρ_c (密度)= 0.32 g/cm³)，與液態水或水蒸氣的物化性質明顯不同。SCW 具單一相例如：密度、黏度、擴散係數及其他性質等，都介於液態及氣態之間，具有足夠低的密度而能有顯著的溶解能力(Clifford, 1999)。因此，SCW 可視為非極性稠密氣體，並且具有優異的傳輸特性及對大多數氣體或有機化合物具高溶解力 (Eckert & Chandler, 1998)。

水的介電常數(ϵ)從 298 K 的 78.5 下降到臨界點的 6 左右，水對有機物的溶解能力與 ϵ 的變化相關，例如在 298 K，苯在水中幾乎不溶(0.07 wt %)；但在 SCW 中幾乎可以溶解。在超臨界狀態下，水的離子積 K_w 從 10^{-14} 下降至 10^{-20} ，原因取決於密度與溫度，因此可以優化水的酸/鹼性質。水的比熱容(C_p)也在超臨界區域內有明顯的上升，藉由改變溫度及壓力， C_p 可做連續的變化。SCW 也是熱能載體，對於會產生高放熱反應的物質例如軍事廢棄物，可以減少處理時爆炸等風險。水的動態黏度 η 在高密度時，隨著溫度升高而降低；在低密度時，則隨著溫度升高而增加，在超臨界區域內時，其黏度僅為正常條件下的 20% 或低至 5%，大幅降低動態黏度，低黏度的超臨界水能增加擴散係數，因此透過改變溫度及壓力，受質傳限制的反應，速率可加速，此外，由於相界消失，因此能讓許多非勻相反應也能均勻進行(Eckert & Chandler, 1998)。近年，能源貯存材料的發展漸漸受到重視，例如 LiMPO_4 (其中 M 為 $M = \text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 或 Ni)，在 672 K 下， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 與 H_3PO_4 透過超臨界水合/溶劑熱反應合成 LiMPO_4 (Ye et al., 2017)。

在 SCW 中，由於金屬鹽類具極低溶解度的特性，陽離子吸引 2-氯苯酚的氯，形成中間產物($(\text{OH})\text{PhCl}^{\delta-} \cdots \text{M}^{\delta+}$)，而大幅提升 2-氯苯酚的破壞去除率(Lin & Wang, 1999)。類似反

66 四氯化碳廢棄物礦化回收鑽石材料

應在 SCW 中進行，可藉陽離子吸引 CCl_4 之 Cl 形成低溶解度鹽類。 CCl_4 的化學結構為 sp^3 混成，與鑽石的結構相似，並在 Cl 與鈉形成鍵結後， sp^3 結構碳在低介電常數 SCW 中，保持 sp^3 的結構而有利於鑽石碳之生成。這些奈米級鑽石可應用於超硬模具、表面塗佈、生醫材料及抗病毒藥物。除此之外，將 CCl_4 廢棄物之氯礦化，並且回收高值奈米鑽石碳，兼具環保及經濟誘因之優勢。

在 SCW 中，可在短暫的接觸時間內分解有害廢棄物，並生成氫氣燃料(Casademont et al., 2017; Correa, & Kruse, 2018)，也適合處理人類代謝廢物，應用於長時間太空飛行的生命週期系統。對於很多有機反應而言，以 SCW 為介質不僅能提升反應的效率，也能減少污染性副產物的生成。

在溫度 673 K 或以上及高壓約 25 MPa 可進行超臨界水氧化(SCWO)反應，水、氧氣及有機物在均勻的單相流體中反應，在 1 分鐘或更短的接觸時間內，有機物就快速分解，轉化率大於 99.999% (Tester et al., 1993)。碳氫化合物之 SCWO 主要產物是 CO_2 與 H_2O ，相對於廢棄物焚化，操作溫度較低，因此不產生氮氧化物(NO_x)。在 SCWO 中，可處理有機物含量 1~20% 的廢棄物，比焚化或碳吸附的方法更具經濟優勢(Tester et al., 1993; Casademont et al., 2017; Correa & Kruse, 2018)。SCWO 處理系統包括 7 個單元：(1)進料配製與加壓、(2)進料預熱、(3)反應、(4)鹽類生成及分離、(5)冷卻與能源/熱回收、(6)壓力降低與相分離、及(7)廢水處理。第一座商業化 SCWO 的污泥處理廠在德克薩斯州的哈林根，每天可處理乾重 9.8 噸的污泥 (Griffith & Raymond, 2002)。HydroSolids®被運用於 SCWO 處理程序，COD 破壞率(DRE)達 99.9% 以上。以生命週期評估(LCA) SCWO 對環境的影響(Svanstrom et al., 2004)，在不同的排放量、廢棄物與資源消耗對抑制全球暖化與衍生光氧化物均有貢獻。

阻礙 SCWO 技術商業化發展的關鍵問題包括：鹽類沉積、反應速率、碳化及材料腐蝕等(Tester et al., 1999)，在 SCW 中，鹽類例如： NaCl 、 Na_2SO_4 及 Na_2CO_3 等相當黏稠、不具溶解性，易於黏附在反應器壁或下游管線，導致堵塞(Barner et al., 1992; Tester et al., 1999)。催化 SCWO 是以催化劑加強破壞有機物之有效方法，可增加反應速率、降低停留時間及溫度，並優化反應途徑。例如在 SCWO 中未使用催化劑，則需要高於 873 K 才能達到 99.99 % 以上的有機污染物破壞率；若使用催化劑，則可在較低的溫度下達到相同的結果。在 SCW 中，甲烷可重組轉化生成合成氣($\text{CO} + \text{H}_2$)，天然氣或沼氣可作為合成燃料

的碳源，鹼金屬鹽類可增加 CH_4 轉化為 H_2 與 CO_2 效率；單獨鎳催化劑僅導致反應重整($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) (Kruse & Dinjus, 2003)。

二、實驗方法與步驟

5.0 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 與 0.2~0.8 g/mL CCl_4 在溫度 523~673 K，在高壓反應器(如圖 1)內進行 SCCl_4 反應 0.08~24 小時。另在 598~773 K、壓力 25~27 MPa，進行 SCW 反應 1 小時，以氧化鋁陶瓷坩堝(96% Al_2O_3) 作為襯層(liner)，每一個氧化鋁陶瓷坩堝加入 1 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 與 0.5 mL CCl_4 ，在反應進行前，先將 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶於水中。反應結束後，分別收集固體與液體的樣品，在從固體樣品分離 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物，並以 TEM/EDS、XRD、XPS 及 Raman 光譜等儀器分析其化學結構。

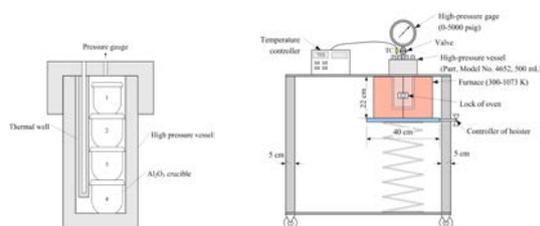


圖 1 CCl_4 在 SCCl_4 及 SCW 中合成奈米鑽石所使用之高壓反應器(Wu, 2005)

三、結果與討論

3.1 CCl_4 在 SCCl_4 中合成奈米鑽石

圖 2 顯示在 523~673 K 反應 0.08~24 小時之 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 轉化率(%)，當反應溫度(573~623 K)超過 CCl_4 的臨界溫度(556 K)時， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的轉化率從 20% 驟升至 80%。在 623~673 K 與密度 0.56 g/mL 的 SCCl_4 中反應 12~24 小時，發現 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的轉化率增加至 87~100%。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 SCCl_4 之主要的反應產物是 $\text{C}_{(s)}$ 、 CO_2 及 $\text{NaCl}_{(s)}$ (化學反應式： $2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CCl}_4 \rightarrow 4\text{NaCl}_{(s)} + 3\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$)， $\text{C}_{(s)}$ 產物之量也隨之增加。以 TEM (穿透式電子顯微鏡) 及 SAD (選區繞射) 分析 523~673 K 反應生成之 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物，顯示 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物中含大量 DLCs 及少量的鑽石與石墨。

在溫度 623 K、密度 0.56 g/mL 下反應 1 小時，碳產物的 XPS C 1s 能階光譜，可以看出，C 1s 的特徵線形是不對稱的，表明存在多於一種的鍵結狀態。藉由高斯擬合進行曲線

68 四氯化碳廢棄物礦化回收鑽石材料

解積(de-convolution)來確定其化學鍵合， sp^2 與 sp^3 的 C-C 鍵分別在 284.5 eV (FWHM = 1.6 eV)與 285.5 eV (FWHM = 1.9 eV)， sp^3/sp^2 比值為 0.45，透過 XPS 與 SAD，皆發現 $C_{(s)}$ 碳產物中的 sp^3 物種。

Raman 光譜被廣泛運用於研究類鑽碳中的 sp^2/sp^3 比值，在可見光 Raman 光譜中， sp^2 比 sp^3 物種敏感 50~250 倍。圖 2 顯示在溫度 673 K、密度 0.56 g/mL 進行 $SCCl_4$ 反應 1 小時，生成 $C_{(s)}$ 碳產物之 Raman 光譜圖，可明顯看出，兩個寬帶分別位於 $1,360\text{ cm}^{-1}$ (D band) 與 $1,580\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ (C band)，以高斯線模擬曲線後，獲積分強度比(I_D/I_G)拉曼參數，可比較 $C_{(s)}$ 碳產物之 sp^3 與 sp^2 物種比例。增加反應時間(12~24 小時)導致 I_D/I_G 比值上升。在高溫(623~673 K)與較長的反應時間(12~24 小時)，大多為石墨化碳產物。雖然 $Na_2C_2O_4$ 在 623~673 K 反應 12~24 小時具高轉化率，但在 $C_{(s)}$ 碳產物之 sp^2 物種含量會上升。

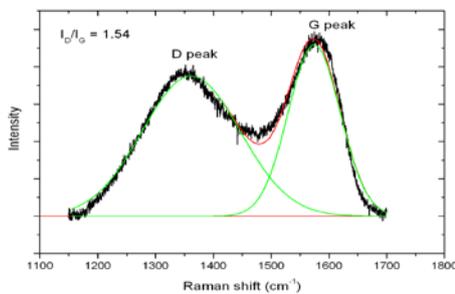


圖 2 CCl_4 在溫度 673 K、密度 0.56 g/mL 進行 $SCCl_4$ 反應 1 小時，生成之 $C_{(s)}$ 碳產物之 Raman 光譜圖譜(Wu, 2005)

實驗結果發現 sp^2 物種在長反應時間下生成，碳產物中 sp^2 物種的含量相對較高(在石墨熱穩定區域內)。但密度(即壓力效應)對 $C_{(s)}$ 碳產物之 I_D/I_G 比值的影響不明顯。因此，在 $SCCl_4$ 中的最初反應可能是 Na^+ 與 Cl^- 之吸引力，增加 CCl_4 之 C-Cl 鍵結的解離，並導致 $NaCl$ 與 $NCDs$ 沉積，可能反應途徑： $Cl_3C \cdots Cl \cdots Na \cdots C_2O_4Na \rightarrow NaCl_{(s)} + 2CO_{2(g)} + C_{(s)}$ 。在 603 K，以 CuO 礦化 CCl_4 (Chien et al., 2001)，發現礦化固體產物 $CuCl_2$ 。在 $SCCl_4$ 中，由於 $Na_2C_2O_4$ 表面的重構，使得 $Na_2C_2O_4$ 與 CCl_4 能夠進行反應， CO_2 是主要的產物。在高密度(0.8 g/mL)或高壓之 $SCCl_4$ 並不利於初始反應， $Na_2C_2O_4$ 的轉化率較低(25%)；在低密度(0.2 g/mL)的 $SCCl_4$ 中，減少 CCl_4 與 $Na_2C_2O_4$ 反應速率， $Na_2C_2O_4$ 轉化率也較低

(35%)。

另使用 Na_2CO_3 替換 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，發現少量的 NaCl 在 SCCCl_4 產物中，但無碳產物，可能因為 CCl_4 的碳之氧化數為 +4，所以需要電子供給以形成碳產物。草酸鹽是還原劑，失去兩個電子被氧化成 CO_2 ，而電子可能從 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 轉移到 CCl_4 上。因此，NCDs 或 DCLs 可能會在 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 表面上生長。

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 與 CaC_2O_4 也應用於 SCCCl_4 之氯礦化 (KCl 與 CaCl_2) 及生成 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物，說明在 SCCCl_4 中，不同金屬陽離子 (Na^+ 、 K^+ 或 Ca^{2+}) 以類似途徑使 C-Cl 解離，形成氯鹽礦化，但其反應速率則是： $\text{CaC}_2\text{O}_4 > \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，可能與吸引氯的陽離子半徑有關 ($\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$) (David, 2004)。以 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 與 CaC_2O_4 反應產生的 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物具較低 I_D/I_G 比值，指出 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 SCCCl_4 反應偏向生成石墨碳產物。

在 SCCCl_4 中，由於參與反應之 CCl_4 過量，因此假設 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的消耗是一階反應。在 523~673 K， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的消耗一階反應常數為 $0.009\sim 0.262 \text{ hr}^{-1}$ 。藉由線性回歸反應常數的資料，阿瑞尼斯指數因子 (Arrhenius pre-exponential factor) 與活化能 (E_a) 分別為 36,461 與 67.3 kJ/mole。

雖然 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 SCCCl_4 中 CCl_4 反應可生成奈米鑽 (NCDs) 或類鑽石碳 (DLCs)，但 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反應 (87~100%) 需要較長的反應時間 (12~24 小時)，也會產生氯碳副產物，例如： C_2Cl_6 與 C_6Cl_6 。為減少反應時間，在 SCCCl_4 中加入催化劑 (鐵粉或鎳粉)，以加速 NCDs 或 DLCs 的生成。先將催化劑與 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合，當溫度超過 CCl_4 的臨界點 (556 K)，以鐵粉作為催化劑， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 轉化率明顯提升 (51~95%)；鎳粉催化劑也有助於 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 SCCCl_4 之轉化率 (18~44%)。以微 Raman 光譜儀分析催化 SCCCl_4 反應生成的碳產物，與沒有使用催化劑的數據比較，有 I_D/I_G 比值較高，代表碳產物中 sp^3 鍵結含量較高。

總結，在 523~673 K、密度 0.2~0.8 g/mL 的 SCCCl_4 中反應 1~24 小時，能生成 NCDs 與 DLCs (如圖 3)，NCDs 的晶體大小約為 1~2 nm。雖然在高溫 (623~673 K)、較長反應時間 (12~24 小時) 的 SCCCl_4 中， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的轉化率 (87~100%) 可提升，但也提高碳產物中 sp^2 物種的比率。初始反應路徑可能是透過 CCl_4 與 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之鈉發生礦化，也使 NCDs 或 DCLs 在 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 表面生成。不同的草酸鹽類 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 與 CaC_2O_4) 也可促進 CCl 之 C-Cl 鍵結的解離，礦化生成金屬鹵化物。在 623~673 K 之 SCCCl_4 中使用催化劑 (鐵粉或鎳粉) 反應 1 小時後， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 具高轉化率 (92~95%)，且也生成富含 sp^3 物種的碳產物。

70 四氯化碳廢棄物礦化回收鑽石材料

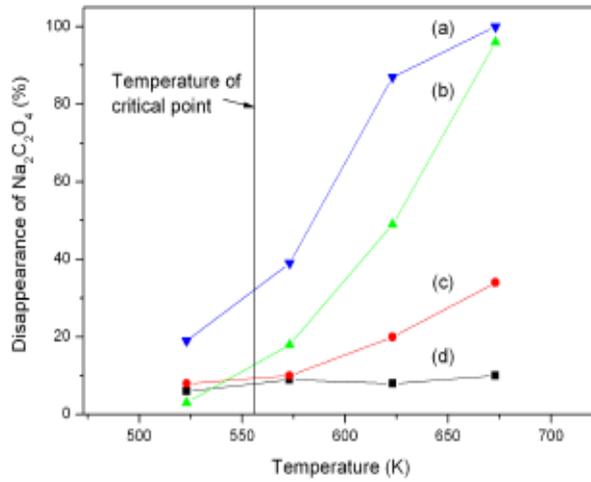


圖 3 在 523~673 K 及 0.56 g/mL 之 SCCl_4 中 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之轉化率(%)，反應時間(a) 24、(b) 12、(c) 1、及(d) 0.08 小時(Wu, 2005)

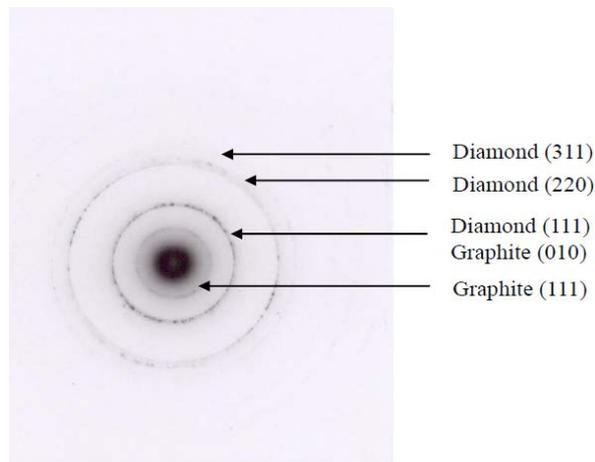


圖 4 在 623 K, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 SCCl_4 中反應 24 小時之碳生成物之 SAD 圖譜(Wu, 2005)

3.2 在超臨界水中合成奈米鑽石碳

在 SCW(溫度 673~773 K)中, CCl_4 生成 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物含大量 DLCs、少量 NCDs 或石墨；在次臨界 $\text{S}_{\text{sub}}\text{CW}$ 中(溫度 598 K), DLCs 為主要的 $\text{C}_{(s)}$ 碳產物。在定壓(25.5~27.1 MPa)下, 當溫度從 598 K 上升至 773 K, 介電常數從 18.3 下降至 1.7。在 SCW 的低介電常數(1.7~2.8)中, 又由於 SCW 相界的消失, 使 CCl_4 與 Na^+ 在單一均勻相中, 部分帶負電荷的氯離子(Cl^-)可能被 Na^+ 吸引, 而形成 NaCl 沉澱。在 $\text{S}_{\text{sub}}\text{CW}$ 與 SCW 中, NaCl 之 XRD 訊號的強度隨著反應溫度從 598 K 提高至 773 K 而增加, 可能是因為介電常數的變小, 導致 Na^+ 與 Cl-CCl_3 間的吸引力增加。另外, 在低反應溫度時(598~723 K), 少量 Na_2CO_3 在沉澱鹽類中, 可能因 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的水解生成。隨著溫度上升, 氫氣(H_2)生成, 同時發現不鏽鋼容器嚴重腐蝕, 在 SCW 中的腐蝕可能是電化學反應造成, 金屬原子因為失去電子而造成腐蝕之氧化反應, 導致催化 H_2O 的分解, 生成 H_2 。此外, CO_2 、微量 CO 及 CH_4 也生成, 其中, 草酸鹽作為還原劑, 失去 2 個電子, 氧化生成 CO_2 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$), 但非如化學計量, 是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.029 mole) 的 2 倍, 可能是部分 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水解生成 Na_2CO_3 與 CO 。

綜合實驗數據顯示在 SCW 中合成鑽石的可能反應途徑如圖 4, 在低密度(0.1~0.2 g/mL)的 SCW 中, 水分子之間的作用力變弱, 減少強氫鍵鍵結。由於 SCW 的低介電常數(1.7~2.8), 鈉與 CCl_4 反應, 生成 NaCl 。主要的氣體產物(CO_2)則源自草酸在 SCW 中失去 2 個電子氧化而生成。電子從 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 轉移至 CCl_4 上, $\text{C}_{(s)}$ 保持 sp^3 結構, 在 SCW 中累積生成鑽石碳。在 CVD 製程中, 氯可以促進鑽石的生成、增加晶核密度及降低生成的溫度。在 SCW 中氯氣及高濃度氫氣有助於 C 原子的累積並形成鑽石或 DLCs。

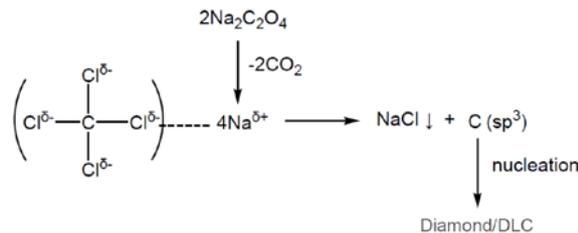


圖 5、在 SCW 中 CCl_4 之氯礦化及碳生成奈米鑽石(diamond)或類鑽石碳(DLC)

四、結論

1. CCl_4 廢棄物在超臨界 CCl_4 (SCCCl_4)之氯礦化及保留碳 sp^3 結構之化學途徑，能誘發碳之自組能力或調適反應機構，特殊碳結構材料例如：鑽石、石墨烯或 C_{60} 等可能生成。
2. 添加觸媒(鐵粉及鎳粉)也可縮短 SCCCl_4 反應時間，並提高 sp^3 碳的生成量。
3. 在低介電常數 SCW (超臨界 H_2O)中， CCl_4 礦化生成 NaCl ，電子從 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 轉移至 CCl_4 ， $\text{C}_{(s)}$ 具 sp^3 結構，在 SCW 中生成鑽石碳。
4. 利用超臨界流體(SCCCl_4 及 SCW)之低介電常數造成鹽類溶解度大幅降低， CCl_4 具與鑽石碳相同的 sp^3 結構，在超臨界流體中，鹼金屬離子可使 CCl_4 的 C-Cl 鍵分離礦化形成鹽類沉澱；而 C 原子聚集，並維持 sp^3 結構而終形成鑽石，此種化學可行技術可成為難處理廢棄物(例如： CFCs)之回收高值化材料之方法，也可應用於塗佈鑽石或類鑽石薄膜，以開發新的商業應用。

參考文獻

- Aki, S. N., Ding, Z. Y., and Abraham, M. A. (1996), Catalytic supercritical water oxidation: stability of Cr_2O_3 catalyst, *AIChE journal*, 42(7): p 1995-2004.
- Antonin, O., Schoepner, R., Gabureac, M., Pethö, L., Michler, J., Raynaud, P., and Nelis, T. (2018), Nano crystalline diamond MicroWave Chemical Vapor Deposition growth on three dimension structured silicon substrates at low temperature, *Diamond and Related Materials*, 83: p 67-74.
- Aversa, R., Petrescu, R. V., Apicella, A., and Petrescu, F. I. (2017), Nano-diamond hybrid materials for structural biomedical application, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 13(1): p 34-41.
- Barner, H. E., Huang, C. Y., Johnson, T., Jacobs, G., Martch, M. A., and Killilea, W. R. (1992), Supercritical water oxidation: an emerging technology, *Journal of Hazardous Materials*, 31(1): p 1-17.
- Burdeniuc, J. and Crabtree, R. H. (1996), Mineralization of chlorofluorocarbons and aromatization of saturated fluorocarbons by a convenient thermal process, *Science*, 271(5247):

p 340-341.

Casademont, P., García-Jarana, M. B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J. R., and de la Ossa, E. J. M. (2017), Supercritical water gasification: a patents review, *Reviews in Chemical Engineering*, 33(3): p 237-261.

Jinyang, C., Haifei, Z., and Yishan, Z. (2002), Recent progress in supercritical water theoretical research, *Progress in Chemistry*, 14(6): p 409-414.

Chien, Y. C., Wang, H. P., and Yang, Y. W. (2001), Mineralization of CCl_4 with copper oxide, *Environmental Science and Technology*, 35(15): p 3259-3262.

Correa, C. R. and Kruse, A. (2018), Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production-review, *The Journal of Supercritical Fluids*, 133 (Part II): p 573-590.

"Molecular Structure and Spectroscopy". in: *CRC Handbook Chemistry and Physics*, David R. Lide, Ed., pp. 9-52-9-71, CRC Press, 2004.

Ding, Z. Y., Aki, S. N., and Abraham, M. A. (1995), Catalytic supercritical water oxidation: phenol conversion and product selectivity, *Environmental Science and Technology*, 29(11): p 2748-2753.

Eckert, C. A. and Chandler, K. (1998), Tuning fluid solvents for chemical reactions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 13(1-3), p 187-195.

Foy, B. R., Waldthausen, K., Sedillo, M. A., and Buelow, S. J. (1996), Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor, *Environmental Science and Technology*, 30(9): p 2790-2799.

Gordillo, M. C. and Marti, J. (2001), Hydrogen bonding in supercritical water confined in carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 341(3-4): p 250-254.

Griffith, J. W. and Raymond, D. H. (2002), The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant, *Waste Management*, 22(4): p 453-459.

Gruen, D. M. (1999), Nanocrystalline diamond films, *Annual Review of Materials Science*, 29(1): p 211-259.

Gupta, C., Prakash, D., and Gupta, S. (2017), Cancer treatment with nano-diamonds, *Frontiers*

in Bioscience, 9: p 62-70.

Johnston, C., Milman, O., and Vidal, J. (2016), Climate change: Global deal reached to limit use of hydrofluorocarbons. The Guardian. (website: <https://www.theguardian.com/environment/2016/oct/15/climate-change-environmentalists-hail-deal-to-limit-use-of-hydrofluorocarbons>).

Krajnc, M. and Levec, J. (1994), Catalytic oxidation of toxic organics in supercritical water, Applied Catalysis B: Environmental, 3(2-3): p L101-L107.

Kruse, A. and Dinjus, E. (2003), Hydrogen from methane and supercritical water, Angewandte Chemie International Edition, 42(8): p 909-911.

Kumar, M. S., Akaishi, M., and Yamaoka, S. (2000), Formation of diamond from supercritical H₂O-CO₂ fluid at high pressure and high temperature, Journal of Crystal Growth, 213(1-2): p 203-206.

Lin, K. S. and Wang, H. P. (1999), Rate enhancement by cations in supercritical water oxidation of 2-chlorophenol, Environmental Science and Technology, 33(18): p 3278-3280.

Liang, Q., Newman, P. A., & Reimann, S. (2016). SPARC Report on the Mystery of Carbon tetrachloride. ETH Zurich.

Lou, Z., Chen, Q., Zhang, Y., Wang, W., and Qian, Y. (2003), Diamond formation by reduction of carbon dioxide at low temperatures, Journal of the American Chemical Society, 125(31): p 9302-9303.

Sigoli, F. A., Kawano, Y., Davolos, M. R., and Jafelicci Jr, M. (2001), Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: evidence from micro-Raman spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, 284(1-3): p 49-54.

Svanström, M., Fröling, M., Modell, M., Peters, W. A., and Tester, J. (2004), Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge, Resources, Conservation and Recycling, 41(4): p 321-338.

Tester, J. W., Holgate, H. R., Armellini, F. J., Webley, P. A., Killilea, W. R., Hong, G. T., and Barner, H. E. (1993), Supercritical water oxidation technology: process development and fundamental research, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symposium Series, Vol. 518, Chapter 3, p 35-76.

- Tester, J. W. (1999), Hydrolysis and oxidation in subcritical and supercritical water: connecting process engineering science to molecular interactions, *Corrosion*, 55(11): p 1088-1100.
- Vohs, J. K., Brege, J. J., Raymond, J. E., Brown, A. E., Williams, G. L., and Fahlman, B. D. (2004), Low-temperature growth of carbon nanotubes from the catalytic decomposition of carbon tetrachloride, *Journal of the American Chemical Society*, 126(32): p 9936-9937.
- Wu, I.-Y. (2005), Synthesis of nano-crystalline diamonds with chlorinated wastes in supercritical fluids, MS thesis (National Cheng Kung University).
- Wu, I.-Y., Wang, S.-P., and Wang, H. P. (2018), CFC wastes to diamonds, *Energy and Environmental Science*. (to be submitted)
- Ye, N., Yan, T., Jiang, Z., Wu, W., and Fang, T. (2018), A review: Conventional and supercritical hydro/solvothermal synthesis of ultrafine particles as cathode in lithium battery, *Ceramics International*, 44(5): p 4521-4537.
- Zhao, X. Z., Roy, R., Cherian, K. A., and Badzian, A. (1997), Hydrothermal growth of diamond in metal-C-H₂O systems, *Nature*, 385(6616): p 513.
- Zhang, Y., Rhee, K. Y., Hui, D., and Park, S. J. (2018), A critical review of nanodiamond based nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Composites Part B: Engineering*, 143: p 19-27.

綠色材料與永續物料專題

泥渣類廢棄物製備綠色輕質化材料之 技術回顧與評析

江康鈺*、呂承翰**、顏慧茹***、陳雅馨****

摘 要

有鑑於泥渣類廢棄物永續利用之整合規劃概念，應用泥渣類廢棄資材取代原物料，進行綠色材料技術研發與應用之相關研究，已是國內近年來積極研究與發展之重要課題。其中建立輕質化建築材料之研發，以及應用於綠建築之多元化應用發展，逐漸受到產官學研各界之重視。輕質化材料之製備技術發展重點，在於如何製備兼具有多孔隙及高抗壓強度之特性材料，近年來相關研究多著重於應用不同類型之有機或礦物型膨化劑，藉由高溫燒結過程，使其內含之有機物或化學組成受熱分解產生氣泡，並包封於燒結產物之內部，產生多孔隙及輕質化之產物特性。然而，如何能兼顧綠色材料之產品特性與產品應用之環境安全性評估，同時規劃低能源衝擊或發展自給自足能源系統之處理技術等，亦是在綠色輕質化材料發展過程，亟待突破的重要議題。本文試蒐集國內外相關研究文獻，分別針對傳統燒結技術之應用成果，以及一種較為新穎的高壓蒸氣技術應用實績進行彙整比較，期藉由技術成果與應用實績的說明，提供國內未來推廣泥渣類廢棄資源之再利用，以及發展綠色輕質化材料相關技術之參考。

【關鍵字】 高壓蒸氣技術、輕質化材料、燒結處理、泥渣類廢棄物

- | | |
|--------------------|--------|
| * 國立中央大學環境工程研究所 | 教授兼所長 |
| **國立中央大學環境工程研究所 | 博士後研究員 |
| ***逢甲大學綠色能源發展中心 | 研究助理 |
| ****財團法人台灣綠色生產力基金會 | 副工程師 |

一、前言

國內污泥及灰渣類廢棄物(以下簡稱泥渣類廢棄物)來源種類及數量繁多,性質複雜且變化差異大,不同產源事業所衍生出之有機污泥、無機污泥或是灰渣等廢棄物,其後續之處理、處置或資源再利用之技術規劃與應用途徑,受限於性質與有害特性之差異而有所不同,致使近年來有關泥渣類廢棄物不當處置之問題偶有發生。此外,過去泥渣類廢棄物之處理系統規劃,大多受限於使用單一處理程序或技術,較無法有效兼顧達成環境(Environment)、經濟(Economic)及能源(Energy)等各面向之不同要求,致使泥渣類廢棄物之處理或永續利用性仍有待加強。為有效達成泥渣類廢棄物之整合性處理或資源化技術規劃,以達到其永續利用目的,近年來國際間大多朝向利用現行技術發展出最佳可行之應用技術、開發創新及新穎之處理或資源化技術,以及規劃低能源衝擊或發展自給自足能源系統之處理技術等方向著手進行,以期有效推廣永續利用技術,並提升技術之應用實績(江氏等, 2012)。

傳統輕質化材料的製備係以高溫燒結技術,藉由不同類型之有機或礦物型膨化劑,藉由高溫燒結過程,使其內含之有機物或化學組成受熱分解產生氣泡,並包封於燒結產物之內部,產生多孔隙及輕質化之產物特性(Abali et al., 2007; Chiang et. al., 2009; Pimraksa and Chindaprasirt, 2009; Baspinar et al., 2010)。同時輕質化材料須同時兼具多孔隙及高抗壓強度之特性材料。高壓蒸氣之處理程序,則亦可利用添加適當之膨化劑,增加灰砂磚之孔隙,加速高溫蒸氣進入孔隙中,使灰砂磚形成兼具有高強度及多孔隙之材料特性(HESS, 2013)。在講求零廢棄與全資源化之發展策略下,如何有效降低泥渣類廢棄物處置對環境的衝擊,以及增進泥渣類廢棄物之全資源化應用,已是現階段極為重要之研究課題。其中廣泛被選用之泥渣類廢棄資材,包括淨水污泥、下水污泥及其灰渣、水庫淤泥、河川底泥、排煙脫硫污泥、都市垃圾焚化飛灰及底渣、事業廢棄物焚化集塵灰或底渣等。面對逐年增加之泥渣類廢棄物數量,如何有效處理處置與資源再利用,遂成為一項重要之環境研究議題。

輕質化材料燒製過程,因需利用較高溫度,以達成其產物燒結緻密化之目的,因此,大量之能源需求與消耗,亦是有待克服之重要關鍵問題。基於面對處理數量龐大且種類多元之泥渣類廢棄資材,以及開發研究兼具有節能及輕質化特性之資材轉化技術,本文彙整傳統高溫燒結技術及新穎的高壓蒸氣技術等相關研究文獻與應用實績,期提供未來國內相

關綠色輕質化材料應用技術選擇之參考。

二、傳統高溫燒結技術之應用

泥渣類等無機廢棄物資源化之研究與技術開發，經過多年的研究與發展，已逐漸呈現多元化發展，舉凡化學穩定化、固化、燒結及熔融等技術，均已成為主要處理及資源化技術。至於資源化物之應用用途，則以土木營建等建築用材料為主要方向。燒結處理技術普遍應用於陶瓷及材料工業，係一種發展成熟之材料工程技術，其應用原理主要係以粉體為原料，在低於主成分熔點溫度條件，進行粉體之熱處理。在熱處理反應過程，原料顆粒重新排列堆積，形成較為緻密及高強度之燒結產物。根據文獻研究成果顯示，應用燒結處理技術，轉換灰渣及無機污泥類廢棄物資源為衍生材料之技術已趨成熟，且具市場應用之價值，然現階段受限於市場規模與民眾接受度等問題，未來如何積極擴展多元市場與開發應用途徑，以及有效解決民眾對綠色建築材料之環境安全疑慮等，將是亟待突破之研究課題。本節彙整過去國內外灰渣及無機污泥類廢棄物，以傳統燒結技術製成建築材料之相關研究成果，依廢棄物不同之化學組成特性進行彙整與比較，期提供未來相關產業之技術選擇與產品應用之參考。

矽為陶瓷燒結工業原料中之主成分，一般來說，矽若與其他元素結合形成矽酸鹽，將可在 800~900 °C 形成液態相，具有黏性，可促進燒結反應。然而，若原料含有過多的 SiO_2 ，在燒結冷卻過程中，石英的轉化作用，將易造成產物碎裂，進而降低產物的機械強度 (Chandra, et al., 2008)。矽酸鹽類廢棄物之 SiO_2 含量約在 40~70%，且部分矽酸鹽廢棄物亦含有高量之 Al_2O_3 ，其可提升產物之化學與熱穩定性，並可促進產物的機械強度。然而， Al_2O_3 將提高燒結溫度，增加能源的消耗。一般來說，燒結磚原料之 SiO_2 與 Al_2O_3 含量分別約在 55~70% 與 10~20% 之間。

燃煤飛灰為常見之矽酸鹽廢棄物，根據文獻之分析結果顯示，燃煤飛灰約含有 40~70% 之 SiO_2 ，10~30% 之 Al_2O_3 ，與黏土性質相似，因此，應用燒結技術將燃煤飛灰轉換為建築用材料之研究相當廣泛，並已有相當之應用實績。Baspinar et al. (2010) 利用含硫之燃煤飛灰作為磚材燒結之原料，研究結果顯示，燃煤飛灰之硫含量在高溫燒結過程，會分解形成氣泡，造成燒結磚材之多孔性脆弱結構，在 1,000 °C 燒結溫度條件下之磚體抗壓強

度約為 0.32 MPa；然當以 5% 硼酸及 10% 黏土進行原料調質後，燒結磚材之抗壓強度則增加至 8.65 MPa。Cultrone and Sebastian (2009) 利用燃煤飛灰作為修復古蹟之磚材原料，研究結果顯示，添加小於 10% 飛灰所製備之燒結產物，不僅具有良好之材料特性與強度，外觀顏色亦與古蹟顏色相似。Chandra et al. (2008) 利用燃煤飛灰與葉蠟石(pyrophyllite) 共同燒結製造陶瓷，研究結果發現葉蠟石添加率超過 30% 時，產物之耐衝擊強度增加。Dong et al. (2008) 利用燃煤飛灰與鋁氧石進行莫來石陶瓷之製備，試驗結果指出，當燒結溫度由 1,400 °C 增加 1,600 °C 部分原料受溫度作用而形成液態相，產物相對密度提升，孔隙率下降，機械強度由 70.85 MPa 增加至 189.19 MPa。

Zhao et al. (2010) 將燃煤飛灰與玻璃板粉末，添加氫氧化鈉溶液與表面活性劑溶液混合成型後，以 1,050 °C 燒結製備多孔性之吸水產物。Anagnostopoulos and Stivanakis (2009) 探討燃煤灰渣作為輕質骨材原料之可行性，研究結果發現高溫(1,200~1,250 °C) 過程，灰渣所含之殘餘碳將以 CO₂ 形式釋放，造成產物之多孔結構產生，燒結產物之密度及熱傳導係數，則分別降低至 0.83 g/cm³ 及 0.25 W/m.K，抗壓強度亦仍能符合相關之標準。陳氏等(2003) 利用燃煤底灰添加 40% 碳酸鎂，探討製備玻璃陶瓷結晶行為之研究，其中含 40% 碳酸鎂之產物，未經成核熱處理所獲得之活化能為 499.9 kJ/mol，而經最佳成核溫度 780 °C 最佳成核時間 4h 熱處理之產物，所獲得之活化能可降低至 343.7 kJ/mol，並且研究亦指出，添加碳酸鎂可降低玻璃黏性，提升產物密度及硬度。

水庫淤泥與淨水污泥係河川冲刷砂土礦砂之沉澱物，故含有高量之 SiO₂，組成成分亦與黏土相似，現階段亦已廣泛作為燒結原料之黏土替代物。Chiang et al. (2008) 研究利用水庫淤泥與黏土共同燒結製造建築用磚材，研究使用高配比之水庫淤泥(0~80%) 取代天然黏土，其燒製之磚材仍具有高密度及強度之特性，符合建築用磚之標準。Chiang et al. (2010) 進一步使用淨水污泥與碎玻璃燒結製磚，試驗結果證實淨水污泥作為黏土替代物之可行性，並且產物材料特性顯示，磚材之密度與抗壓強度隨燒結溫度增加而增加，隨玻璃添加率增加而減少。此外，Chiang et al. (2009) 研究則利用淨水污泥與稻殼共同燒結製造輕質磚材，研究結果顯示，純淨水污泥燒結磚有最高之密度與強度，而添加稻殼燒製之磚材，已具有輕質化多孔結構特性，在特定燒結條件下，輕質磚機械強度可符合台灣一般建築用磚之規範標準。黃氏等(2004) 研究利用淨水污泥與營建廢棄土共同燒結製造綠色磚材，研究結果

82 泥渣類廢棄物製備綠色輕質化材料之技術回顧與評析

顯示，淨水污泥添加比例愈高，會使燒結體比重下降，在考慮能源使用效益之條件下，燒結溫度控制在 950 °C則淨水污泥添加比例可降至 25% 以下，並符合磚體緻密化及強度之標準要求。

Zou et al. (2009)利用淨水污泥與下水污泥共同燒結製造陶粒骨材，並探討原料中鹼性氧化物(Fe_2O_3 、 CaO 與 MgO)含量對產物特性之影響，研究結果顯示， Fe_2O_3 於 820 °C會形成高黏性、低熔點之 FeO ，可能造成孔隙結構產生，並且過多之 Fe_2O_3 ，會導致產物強度降低，複雜結晶相形成，研究指出 Fe_2O_3 最佳含量範圍為 5~8%。此外，若原料中含有過多的 CaO 含量，將產生高於電中性所需之離子，因此造成產物孔隙增加，抗壓強度減弱，研究指出 CaO 最佳含量範圍為 2.75~7%。當溫度超過 850 °C，較高 MgO 含量將產生複雜鎂矽晶體，產生劇烈的吸熱變化，然而 MgO 含量增加，較不會對產物強度造成明顯影響，研究指出 MgO 最佳含量範圍為 1.6~4%。Loryuenyong et al. (2009)研究利用建築廢棄玻璃與黏土共同燒結製備磚材，研究結果發現，控制廢棄玻璃添加率為 15~30% 時，產物抗壓強度可達 26-40 MPa，符合 ASTM 規範之鋪路磚最小抗壓強度要求。李氏等 (2009)利用廢棄玻璃作為主要原料，添加鹿沼土(Kanuma soil)或火山灰(Volcanic ash)進行低溫陶瓷的製造，研究結果指出，廢棄玻璃中含有高量之 Na_2O (14.29%)及少量之 K_2O (0.96%)可作為助熔劑降低燒結溫度，因此，在較低之燒結溫度(800~830 °C)燒結產物可符合面磚之應用規範。

此外，Pimraksa and Chindaprasirt (2009)研究利用矽藻土(Diatomaceous)混合熟石灰與石膏製造輕質磚材，研究指出矽藻土具有高孔隙特性，有利於產生輕質化產物，而石膏的添加亦可使產物密度明顯下降；Topcu and Isikdag (2007)研究則利用珍珠岩(Perlite)孔隙結構之特性燒結製造輕質磚，研究結果顯示，燒結磚重量隨著珍珠岩添加比例增加而減少，當添加比例達到 30% 時，燒結產物整體重量約減少 54%，並且機械強度可符合該國(土耳其)之法規標準；Menezes et al. (2009)進一步利用黏土、長石、紅土、碳酸鈣、高嶺土與花崗岩製程廢棄物，燒結製造陶瓷瓷磚與莫來石體，研究指出長石-黏土-石英三相共熔點約在 990 °C長石液化溫度為 1,140 °C因此，當燒結溫度超過 1,100 °C，產物玻璃相數量增加，吸水率明顯下降，此外吸水率亦受到高嶺土不易結塊特性之影響，隨著高嶺土廢棄物添加比例提升，產物吸水率有增加之趨勢，此外，隨著高嶺土廢棄物添加比例的增加，

燒結溫度將增加至 1,180~1,600 °C(Karamanov and Karamanov (2009)針對凝灰岩(Tuff)粉末添加 7.5%聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol)進行陶瓷材料製造之可行性評估，研究結果顯示，燒結溫度 1,100 °C獲得之產物具有 20%的結晶相，顯示凝灰岩具有高結晶化的趨勢，並且產物特性優於傳統陶瓷，與建築玻璃陶瓷之性質極為接近。

CaO 為燒結原料中常見之主要組成，在燒結反應過程中， Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代， Ca^{2+} 能夠作為平衡電中性之離子(Zou et al., 2009)，因此當試體中若含有適量之 CaO，能夠提高產物之熱穩定性及強度。一般製磚原料 CaO 含量約在 0~15%之間，過多的 CaO，將導致燒結體產生碎裂。表 2 為文獻中含鈣鹽廢棄物之化學組成分析，其中 CaO 含量皆超過 15%，約介於 16.8~43.13%。Casa et al. (2007)利用廢棄物焚化飛灰，經水洗和研磨後，進行燒結製成陶瓷材料，研究結果發現，以 1,140 °C 60min 燒結條件進行試驗，可獲得抗壓強度為 500 N/mm²，密度為 2.8 g/cm³之產物，並且產物之重金屬毒性溶出結果皆符合法規標準。Karamanov et al. (2003)研究利用焚化飛灰、廢玻璃與石英砂共同燒結製備玻璃材料，經過 1,020 °C 燒結溫度作用後，燒結產物特性分別為密度 2.61~2.65 g/cm³、抗壓強度 220~360 MPa、抗彎強度 48~69 MPa、彈性模數 84~85.5 GPa、維氏硬度 5,572 MPa~5,876 MPa，以及熱膨脹係數 $68.1\sim 88.1\times 10^{-7}\text{deg}^{-1}$ 。Zhang (2007)則利用都市垃圾焚化飛灰及黏土以 900~1,020°C 進行燒結，得到吸水率為 5.7-10%，抗壓強度為 132.6~203.9 kgf/cm²的陶瓷磚材。由於飛灰組成主要為玻璃相、矽酸鹽、鋁矽酸鹽及石英，當燒結溫度超過 900°C，重金屬可被穩定化於產物的晶格之中，使得 Hg、Pb、Zn 和 Cd 的毒性溶出有明顯的降低。劉氏等(2007)利用水洗後都市焚化飛灰先以磷酸穩定，再添加淨水污泥及黏土，以 1,000-1,200 °C 燒結 3 小時，獲得之產物抗壓強度為 2.45~24.5 MPa。研究同時發現水洗灰及磷酸穩定程序可有效降低重金屬溶出，並且燒結體抗壓強度隨磷酸濃度增加而有略為增加之趨勢。

Christogerou et al. (2009)探討硼酸廢棄物再利用作為陶瓷原料之可行性，研究結果指出添加硼酸可作為助熔劑，增加玻璃化作用，對產物特性產生正面影響，然而過量的添加或者過高的燒結溫度則會導致產物裂化，研究同時發現含硼酸廢棄物有助於燒結體之孔隙發展。Abali et al. (2007)研究磷石膏製備為輕質磚材之材料特性分析，結果顯示添加磷石膏將使產物燒失量及吸水率增加，收縮率下降，顯示磷石膏可作為輕質化綠色資材之潛力。

Furlani et al. (2008)研究指出造紙污泥主要組成元素為 Al、Mg、Si 及 Ca，適合用於陶瓷工業作為原料，因此使用燃煤飛灰與造紙污泥共同燒結進行研究，研究結果顯示，單純以造紙污泥作為原料，產物在燒結溫度 1,350 °C 會產生碎裂之情形，此主要是受到污泥中 CaO 與 SiO₂ 含量的影響，CaO 與 SiO₂ 在高溫下會反應形成 2CaO · SiO₂ 一種多相化合物，冷卻時會轉變成較大體積之晶相，故造成燒結體的碎裂，而添加燃煤飛灰則有利於燒結體緻密化，降低結構孔隙，提升產物品質，而最佳之摻配比例為 75% 造紙污泥與 25% 燃煤飛灰，所製成之陶瓷具有高密度(2.51g/cm³)、高硬度(6.3 MPa)及高強度(67 MPa)之特性；Sutcu and Akkurt (2009)指出建築物有一半以上之能源消耗由牆壁所損失，因此作者利用廢紙排渣與磚原料以溫度 1,100 °C 共同燒結，由於廢紙排渣含有高量之方解石(CaCO₃)，易於熱處理期間產生氣體釋放，形成多孔性細微網絡結構，阻礙了熱傳導，當添加量由 0% 增加至 30%，產物孔隙率由 30.8% 明顯增加至 52.0%，熱傳導係數則由 0.83 W/m.K 下降至 0.42 W/m.K。

三、新穎高壓蒸氣化技術之應用

高壓蒸氣技術(autoclaving)係在一含有高溫之蒸氣環境下，控制溫度約介於 105~200°C，使含有鈣、矽之原料產生反應，產生高強度灰砂磚(sand/lime brick)或矽灰磚之技術(Cicek and Tranriverdi, 2007)。整體反應中主要係透過氧化鈣、二氧化矽及水之化學反應(CaO-SiO₂-H₂O formation, C-S-H formation)，反應會從氧化鈣與水反應產生氫氧化鈣後，產生富含石灰之雪矽鈣石膠體(lime-rich Tobermorite gel)開始，而此膠體之分子式約為 C₇S₄H_n。之後原料中剩餘之矽則與此相態下之膠體繼續反應，反應過程中會生成 C₅S₄H_n 之中間產物，反應最終產物會逐漸轉為穩定且低石灰量之 C₂S₃H₂ 相態(Cicek and Tranriverdi, 2007; Al-Wakeel et al., 1999)。然而，若原料中含有氧化鋁類之化合物，氧化鋁亦會與氧化鈣、二氧化矽及水產生反應，反應過程中會產生鈣、矽及鋁之水合物(CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O)，為水石榴石(Hydrogarnet) (Klimesch and Ray, 1998; Goñi et al., 2003)。

目前高壓蒸氣技術製造建築材料之研究中，原料多以含鈣矽之廢棄資材為主，錢氏等(2012)應用建築廢棄物與長江淤沙，控制生胚含水率 6~12%，成型壓力 20 MPa，而蒸氣試驗壓力為 1.0 MPa，反應時間包含升溫 1~2 小時、持溫 8 小時及降溫 2 小時。而建築廢棄物中包含以紅磚為主之破碎房屋裝修垃圾與混凝土及砂漿為主之破碎建材，試驗過程中使用之粒徑範圍均小於 2.36 mm。為增加反應中之鈣成分，試驗過程添加生石灰，並控制不同之反應溫度與時間，評估灰砂磚試體之體積安定性。試驗結果顯示，生胚含水率 6%時，當溫度為 50°C 及持溫 1 天之條件下，灰砂磚之抗壓強度為 12.51 MPa，而當溫度增加至 80°C 時，其抗壓強度降至 10.94 MPa。另提高生胚之含水率至 8~9%，且改變不同之反應溫度及時間後，結果顯示雖增加反應時間有助於抗壓強度之增加，但也會因增加反應溫度而使灰砂磚試體之抗壓強度下降(錢氏等，2012)。

此外，錢氏等(2012)更進一步評估建築廢棄物種類及其摻配量，對灰砂磚抗壓強度之影響，結果顯示在摻配比例介於 0~100%，生胚含水率控制介於 8.15~13.26%之條件下，以紅磚為主之建築廢棄物，其抗壓強度隨其添加量增加而增加，即從未添加之 12 MPa，增加至添加量 100%之 19.6 MPa。至於以混凝土及砂漿建築廢棄物，卻有顯著不同之變化，當添加量從 0%增加為 60%時，抗壓強度由 12.0 MPa 增加至 17.7 MPa，然當添加量達 80% 以上時，灰砂磚試體產生膨脹破壞之現象。因此，以混凝土及砂漿之建築廢棄物最大添加量，為 60%，而紅磚為主之建築廢棄物，則可添加至 100%，亦即若以紅磚之建築廢棄物為原料時，已不需添加長江淤沙作為矽之來源，且抗壓強度可達 19.6 MPa (錢氏等，2012)。進一步探究混凝土及砂漿建築廢棄物之摻配比例，除研究中提及破碎混凝土中可能含有會使灰砂磚試體產生不良之成分(如氧化鎂)外，還可能因其內部大部分之氧化鈣，已於過去之建造過程形成矽酸鈣水合物，對額外之高壓蒸氣環境下，僅能提供少量氧化鈣產生水化反應，致使反應過程中形成之矽酸鈣水合物不足，無法提供試體足夠之強度。

其他以廢棄物作為高壓蒸氣技術原料之研究中，吳氏等(2011)以劣質煤礦石及鋼鐵公司之水淬高爐礦渣作為原料，試驗過程中為彌補鈣成分之不足以及後續產品之特性，另外添加市售之水泥與促進劑，試驗過程生胚控制 78%之煤礦石、12%之礦渣、10%之水泥及 0.01~0.05%之促進劑，生胚含水率控制 21~25%，於反應前先養護 24 小時，高壓蒸氣過程控制蒸氣溫度 120°C，持溫時間 12 小時。試驗結果顯示，生胚含水率控制為 23%時，

抗壓強度達到最高，為 16.0 MPa，而進一步以 XRD 觀察灰砂磚試體之晶相物種，顯示樣品中含有矽酸鈣水合物(C-S-H)、鈣礬石(ettringite)、雪矽鈣石(tobermorite)及氫氧化鈣。因此不論水淬高爐渣及礦渣均為具有潛在水化活性之廢棄物，當其發生水合反應時，內部之矽、鋁及鐵皆可形成水合產物，有助於增加灰砂磚試體之強度，且根據其表面微觀結構之分析結果，灰砂磚試體表面形成之絮狀、板狀水化矽酸鈣及雪矽鈣石等水化產物，將試體內部之顆粒緊密連結，形成緻密結晶體，另針狀鈣礬石亦會填充於試體之孔洞，促使內部結構越趨緻密，增加試體的結構強度(吳氏等，2011)。

其他以礦物類型廢棄資材作為原料之高壓蒸氣技術研究中，Zhao et al. (2012)以赤鐵礦尾礦混合石灰及石英砂製造高強度磚材之試驗中，發現最佳之赤鐵礦、石灰及石英砂之混合比例為 70:15:15，而最佳之壓力及時間條件為 1.2 MPa 及 6 小時，抗壓強度最高可得 21.20 MPa，而抗折強度可達 4.21 MPa，可符合高壓蒸氣灰砂磚標準(Autoclave Lime-Sand Standard, GB11945-1999)。至於晶相結構，主要由赤鐵礦、石英、方解石(calcite)、水石榴石(hydrogarnet)及 tobermorite 所構成，而微觀結構中，亦發現薄片狀 tobermorite 及纖維狀之 I 型矽酸鈣水合物，以及未完全分解之水石榴石。此係高壓蒸氣之環境中，生胚內部之赤鐵礦與黃沙中之 SiO_2 溶解，與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 發生水化反應，形成 I 型矽酸鈣水合物、雪矽鈣石(tobermorite)及水石榴石，產生之物種填充於基材之孔隙中，增加灰砂磚之強度。即水合反應時先形成水石榴石相(hydrogarnet)之結構，之後再產生雪矽鈣石相(tobermorite)，最後反應階段則由雪矽鈣石之礦物相轉為硬矽鈣石相(xonotlite) (Zhao et al., 2012)。此外，灰砂磚試體中若含有雪矽鈣石(tobermorite)之存在，將可大大增加灰砂磚試體之強度(Brunauer, 1962)。

過去其他應用高壓蒸氣技術之研究中，Pytel and Malolepszy (2000)利用燃煤飛灰、焚化飛灰、高爐渣與二氧化矽混合，並控制混合砂漿中含 6~8% 石灰物質之比例，以 20 MPa 之最終反應壓力及 190°C、13 MPa 之飽和蒸氣處理 16 小時，評估其產物特性。試驗結果顯示，反應過程中除生成矽酸鈣之水合物外，亦有生成其他鋁矽酸鹽之水合物，此 2 類物種之形成皆可有效增加灰砂磚之強度及耐久度。此外，強度試驗中，應用飛灰及高爐渣之強度最高。然而，若將石灰比例從 8% 降至 6%，在特性上並無顯著差異，但當添加石膏活化劑，控制飛灰含量為 30%，而石灰添加比例為 6% 時，製成之灰砂磚等級為最高，

而孔隙最小。其他灰砂磚之應用研究中，Russ et al. (2006)利用矽藻土污泥與石灰以 1:2 之質量比混合，成型之壓力及時間分別為 10 MPa 及 3 秒，之後以溫度 200°C 及壓力 16 bar 之環境下處理 3.5 小時，並與控制組對照，控制組之石英砂與石灰之比例為 10:1，成型壓力為 190 bar，控制含水率 8%，飽和蒸氣環境為 6~24 bar 及 160~220°C。試驗結果顯示，以矽藻土污泥製成之灰砂磚，其磚材之表面積及孔隙體積分別為 15.4 m²/g 及 78 mm³/g，皆較控制組之 8.4 m²/g 及 51 mm³/g 為高。而應用矽藻土製成之灰砂磚，其密度介於 1.7~1.81 g/cm³之間，而抗壓強度平均約為 18.2 N/mm²，亦較控制組之 15.5 N/mm²為高。根據該研究中實驗室規模之試驗成果，應用矽藻土污泥已可成功製造矽酸鈣磚。此外，由於脫水石灰之 pH 值大於 11.5，在貯存過程中可抑制微生物之生長，同時也可有效使得矽酸鈣水合物生成，未來工業製程之應用上，或許可將原本灰砂磚所使用之矽砂以矽藻土污泥取代 (Russ et al., 2006)。

至於其他泥渣類廢棄資材再利用之研究中，Zhang et al. (2012)利用循環式流體化床後端之燃煤飛灰及熔渣作為原料，以高硫分(SO₃ ~5wt. %)特性之灰渣類廢棄物製成灰砂磚，比較一般水泥養護與高壓蒸氣養護磚材之特性。其中生胚之製成，飛灰與熔渣比例以 4:1 混合，控制生胚含水率為 24~29%，並添加 3% 之石灰，生胚之成型壓力控制介於 10~30 MPa，之後於常溫下且相對濕度 90% 之環境下養護 6~48 小時，產生初期強度後，再以 0.5~2.0 MPa 之蒸氣壓力，持溫 3~8 小時。試驗結果顯示，蒸氣壓力控制於 0.5~2.0 MPa 時，增加蒸氣壓力有助於抗壓強度之提升，即當蒸氣壓力從 0.5 MPa 增加為 2.0 MPa 時，抗壓強度從原本之 6.4 MPa 增加至 17.9 MPa。同時，成型壓力及預養護時間之增加亦增加灰砂磚試體之抗壓強度。然而，初始含水率之控制，介於 20~30%，當生胚含水率為 26% 時，灰砂磚試體之抗壓強度達到最大，約 16 MPa。

然而，進一步比較灰砂磚與一般黏土磚之特性，Zhang et al. (2012)利用不同之養護條件製成之黏土磚與灰砂磚，指出一般黏土磚養護過程中會生成石膏及鈣礬石之物種，係一般卜作蘭(pozzolanic reaction)反應中，燃煤飛灰及熔渣中之氫氧化鈣，會與矽-鋁物質反應，生成矽酸鈣及鋁酸鈣水合物，之後此兩種水合物進一步與硫酸鈣反應而生成鈣礬石。同時，脫水石膏亦進一步水合產生石膏物種。然而，在高壓蒸氣之反應條件，可抑制鈣礬石與石膏之生成，主要係矽酸鈣水合膠體在低鹼度之條件下，與 SiO₂ 反應後，會生成低鹼度之

矽酸鈣水合膠體，而原本生成之石膏與鈣礬石則會分解成水鈣石榴石(hibschite)與雪矽鈣石(Zhang et al., 2012)。因此，以高壓蒸氣技術製造建築材料，對於燃煤飛灰及熔渣之處理而言，不僅可有效解決廢棄物之最終處置問題，還可製造出高強度之綠色建築材料。

高壓蒸氣之環境中，主要透過鈣與矽之間之水化反應，產生高強度之矽酸鈣類物質，然而為進一步探討鈣與矽之間之反應特性，其他研究便探討不同鈣矽比與反應溫度對產物形成之影響。Shaw et al. (2000)以水熱法探討矽酸鈣類物種之研究中，常溫至 300°C 之反應溫度中，以及鈣矽比介於 0.6~1.2，繪製不同溫度及不同鈣矽比條件下生成之矽酸鈣物種，如圖 1 所示。其中當鈣矽比介於 0.6~0.8 時，約 100°C 以下之反應溫度，生成之水化矽酸鈣產物為 Z-phase 之矽酸鈣，其分子式為 $\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ，然當反應溫度增加為約 200°C 時，水化矽酸鈣之晶相轉為白鈣沸石(gyrolite)，其分子式為 $\text{NaCa}_{16}\text{Si}_{23}\text{AlO}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

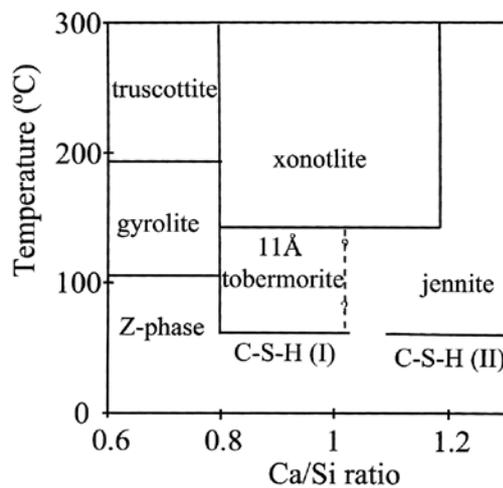


圖 1 溫度及鈣矽比對矽酸鈣水合物變化之關係(Shaw et al., 2000)

四、高壓蒸氣技術之應用實績

目前將高壓蒸氣技術之商業化應用中，以歐洲之企業發展最具規模，其中 Masa 為服務據點遍及歐洲、亞洲及北美洲之製磚企業，Masa (2013)將主要製程分為原物料端、成型端、養護端及倉儲端，整廠均已自動化控制。Masa 之高壓蒸氣製磚廠中，原料端包含原物料之貯存及調勻。當石灰及砂材運至廠內時，石灰會先輸送至儲槽備用，而砂材則先於篩分機選擇特定粒徑範圍，之後進入調勻槽，將其與石灰及水共同混和，經由充分之攪動後，再由輸送帶送至反應器中，而原料於反應器停留 2 小時，此時原料內部之氧化鈣會於反應器中轉為氫氧化鈣，之後再將其送入二次混鍊槽均勻混合。經均勻混合後之生胚漿，經由管線輸送至成型端後，以油壓成型，而成型尺寸共有 3 種，而使每小時可成型磚材數量有所不同，主要視磚體大小而決定成型速度，以最大尺寸之磚材而言，每小時之成型量介於 1,100~1,900 塊，而最小尺寸之磚材，成型量則介於 5,890~8,500 塊/hr。生胚完成後，經由輸送帶及台車將胚體送至養護端，養護端為蒸氣控制系統及數個高壓蒸氣反應器所構成，如圖 2。

高壓蒸氣反應過程中，控制蒸氣溫度約 200°C，壓力為 16 bar，經換算後其蒸氣壓力約為 16.3 kg/cm²，而此養護條件可使含矽之生胚產生高硬度之特性。至於最後之倉儲端，包含測量、輸送、包裝及暫存，而測量部分係為確認產品達到客戶之要求所設計，達到品質管制與品質保證之要求。此外，Masa 考量磚體之品質與完整性，設計一套穩定度高之輸送設備，以防止磚體輸送過程產生之碰撞。此外，磚材運輸至顧客手中前，會先於廠內暫存，依尺寸及其他需求而分類堆疊，最後則以船運將磚材成品運送至客戶端(Masa, 2013)。然而，Masa 團隊更指出其生產線可依客戶需求訂製，磚材尺寸亦因此不同，且該團隊更設計不同類型之液壓模組，期提供未來不同灰砂磚製成之需求。

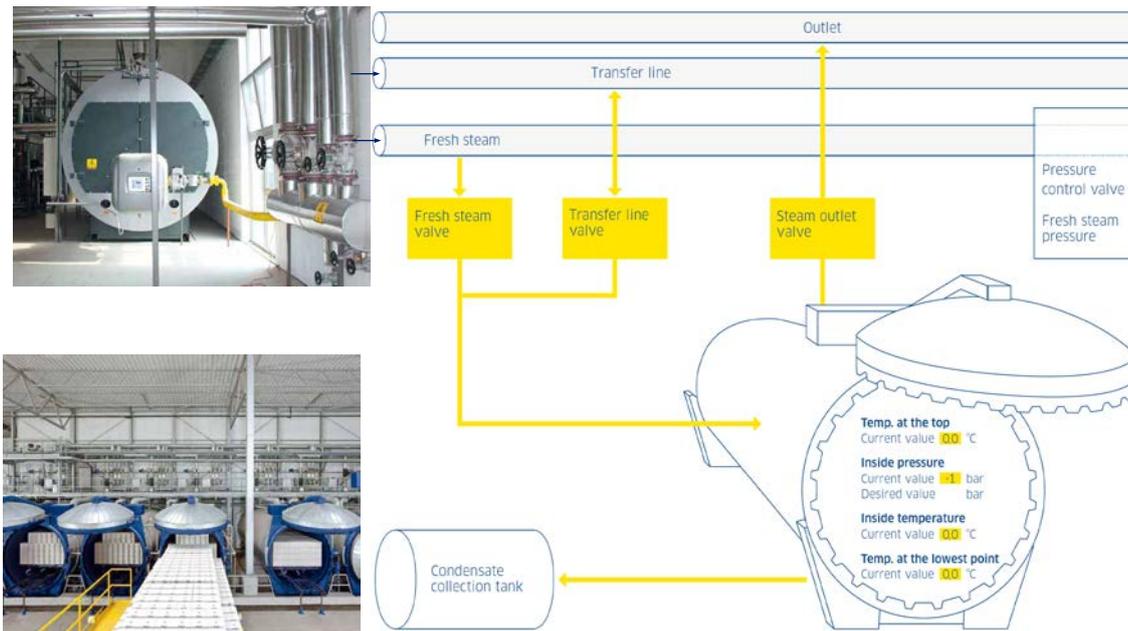


圖 2 Masa 灰砂磚製造廠之高壓蒸氣製程(Masa, 2013)

另一方面，HESS AAC Systems B.V.亦有利用燃煤飛灰製造灰砂磚之實績，其以燃煤飛灰石英砂或破碎石英岩，其中更加入氧化鈣作為鈣基之來源，並以少量之石膏/脫水石膏作為催化劑，與鋁粉做為延展劑(expanding agent)，均勻混合後，先將泥漿狀之混合原料置入槽體中，預養護約 2~3 小時，自然成型為母胚體，之後將母胚體依客戶之要求裁切為不同大小之磚材。之後即為高壓蒸氣反應過程，過程中控制蒸氣溫度及壓力為 190°C 及 12 bar (12.2 kg/cm²)，反應時間約 10~12 小時，最後灰砂磚成品經由後端產品輸送及暫存，再透過經銷而販賣產品。另一方面，為評估產品及原物料之特性，以及嘗試以最經濟之方式生產灰砂磚，因此，HESS 於廠內成立一先進實驗室，期提供未來產品之經濟效益(HESS, 2013)。此外，DOMAPOR WHONNBETON (2013)以符合 DIN V 4166 及 4165 規範製造其灰砂磚成品(如圖 3)，而該廠製成之灰砂磚，目前已具有良好之隔熱特性，其熱傳導係數約介於 0.09~0.21 W/mK，且該企業亦設計多種類型之灰砂磚建材，期提供客戶不同類型之建築需求。



**圖 3 DOMAPOR WHONNBETON 灰砂磚製造廠
(DOMAPOR WHONNBETON, 2013)**

至於其他灰砂磚製造廠，WKB Systems GmbH (2014)亦利用燃煤飛灰摻混石灰及砂材，製造具有高強度、耐火及具有環境友善度之灰砂磚。圖 4 為該廠之灰砂磚製造流程，其將原物料均勻混合及調理後，經加壓成型，其最大加壓可達 315 bar (~321 kg/cm²)，且根據不同磚材尺寸及生產機種，每小時可生產約 5,760~9,360 塊灰砂磚。至於其高壓蒸氣過程，其反應系統內包含輸水單元、蒸氣產生單元、蒸氣控制單元、反應及脫水單元及循環水單元，而為達到良好之反應效率及使矽酸鈣水合物形成，控制蒸氣溫度約 200°C，飽和蒸氣壓力約 16 bar (~16.3 kg/cm²)，並持溫時間 8 小時。此外，由於該製程中會耗費能源，因此，為降低能源之消耗，該廠更進一步回收廢熱、蒸氣及循環水，以增加技術之經濟效益(WKB Systems GmbH, 2014)。

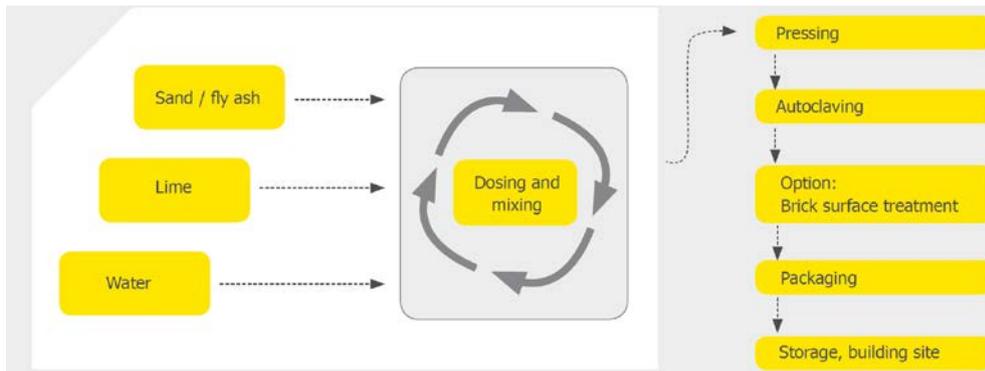


圖 4 WKB 灰砂磚製造廠製磚流程(WKB Systems GmbH, 2014)

92 泥渣類廢棄物製備綠色輕質化材料之技術回顧與評析

而其他磚材製造廠中，SEMET Maschinenbau GmbH & Co. KG 對灰砂磚產業之貢獻，主要以技術輸出為主，然而其流程與其他企業類似，一般灰砂磚之流程，係原物料經調勻後，以特定之成型壓力成型後，再將生胚送入高壓蒸氣反應器中，控制溫度、反應時間及蒸氣壓力後，便可獲得灰砂磚成品，至於該公司之蒸壓式加氣混凝土磚，製造流程則與 HESS AAC Systems B.V.之流程相似(SEMET, 2014)。此外，根據其他企業之研究報告，目前每年在全球售出之灰砂磚類建築材料之產值約占 3%，亦即每年灰砂磚售出金額達 8,000 萬歐元，且未來應仍會增加，顯示目前國際間對灰砂磚材料之需求仍具空間，因此發展相關之灰砂磚製造技術，未來應具有相當之經濟潛力。

而其他相關產業中，APITCO Limited 亦對灰砂磚之商業化有所貢獻，其利用 80%之燃煤飛灰、10%之石灰及 10%之砂材，成型後先於室溫下自然養護 24~48 小時，之後再以 10~12 kg/cm²之蒸氣壓力進行蒸氣養護，製造尺寸 225×112×75 mm 之磚材，每天約可製造 60,000 塊灰砂磚，而該公司製造之灰砂磚較一般實心灰砂磚有所不同，為蜂巢式灰砂磚，係其磚材設計上具有類似蜂巢形狀之孔洞而得名，因此而具有下列特性：(1)具載重能力，(2)外觀與水泥磚相同，但比水泥磚消耗之資源量更少，(3)較一般黏土磚材輕，(4)可依客戶需求設計不同顏色之磚材。然而，APITCO Limited 除評估磚體之特性外，更進一步評估建造灰砂磚廠所需要之成本，其中規劃之產量為每天生產 250 噸灰砂磚、130 噸之蜂巢式磚材及 120 噸之灰砂磚，每年之營運時間為 300 天，以 6 年攤提初設成本。表 1 為該廠之成本分析結果，其中土地及建物約占總金額之 10%，廠房及設備為 41.67%，至於其他雜項建物及緊急預備金，則分別為 7.50%及 2.32%，試運轉過程之費用則為 14%，而營運過程之保證金則約 24%。另一方面，根據該研究報告中之市場及財務分析結果，每公斤之蜂巢式磚材可以 6 盧布(約新臺幣 2.98 元)賣出，一般灰砂磚之灰砂磚每公斤之售價為 2 盧布(約新臺幣 0.99 元)，而以 6 年攤提初設成本，建議整體之資金來源 33%由資金提供者獲得，而 67%由借貸取得，在第 6 年年末即可開始獲利，最終之內部報酬率為 32%(APITCO Limited, 2013)。因此，灰砂磚應用之經濟性，目前以國外之相關評估資料而言，已具有實廠發展之價值。

表 1 灰砂磚製造廠之營運成本分布(APITO Limited, 2013)

項目	金額比例(%)
1. 土地及其他	5.17
2. 建物及土木工程	5.0
3. 廠房及設備	41.67
4. 雜項建物	7.50
5. 緊急預備金	2.32
6. 試運轉費用	14.17
7. 營運過程保證金	24.17
總計	100

根據未來泥渣類廢棄資材轉換技術，如高溫燒結及高壓蒸氣技術等，在未來技術發展之強弱機危(Strengths, weaknesses, opportunities, and threats, SWOT)之綜合分析結果(如表 2)，整體而言，參考先進國家對廢棄資材選用與未來市場性之發展歷程，未來國內發展相關資材轉換技術之同時，亟需發展出本土化之政策與技術，以作為未來綠色再生材料發展之參考。就台灣地狹人稠之環境特性，發展兼具處理處置廢棄物及產生綠色再利用產品之重要發展技術，實有其必要性。

表 2 傳統及新穎節能型輕質化技術之強弱機危分析(江氏等，2012)

技術種類	高壓蒸氣技術 (autoclaving)	高溫燒結技術 (sintering)
強勢(strength)	<ul style="list-style-type: none"> • 原料接受度高 • 能源耗用低(~200 °C) • 技術複雜度低 • 產品具市場性 	<ul style="list-style-type: none"> • 國內已有商業化規模 • 可處理有害物質 • 產品具市場性
弱勢(weak)	<ul style="list-style-type: none"> • 原料需前處理 • 操作壓力較高 • 需專業訓練人員 • 國內商業化發展較少 	<ul style="list-style-type: none"> • 原料需前處理 • 能源耗用高(>900 °C) • 技術複雜度高 • 需污染防制計畫 • 初設成本高 • 占地面積較大 • 需專業訓練人員
機會(opportunity)	<ul style="list-style-type: none"> • 可以廢棄物為原料 • 含鈣廢棄物產量大 • 國內商業化發展較少 • 屬廢棄物資源化技術 	<ul style="list-style-type: none"> • 可以廢棄物為原料 • 國內研究發展眾多 • 屬廢棄物資源化技術
威脅(threat)	<ul style="list-style-type: none"> • 其他資源化技術競爭 • 國外技術較純熟 	<ul style="list-style-type: none"> • 其他資源化技術競爭 • 國內外技術純熟

五、結論與建議

1. 為有效達成泥渣類廢棄物整合性之資源再利用技術規劃，除強調評估衍生之綠色材料產品特性外，對於產品應用之環境安全性評估、現有技術最佳可行之操作評估，以及規劃設計低能源需求之處理技術等，均是未來綠色材料技術發展過程之重要方向。
2. 建立輕質化建築材料之研發，以及應用於綠建築之多元化應用發展，逐漸受到產官學研各界之重視。由於輕質化材料具有質輕、低密度及多孔隙等特性，應用於建築物內牆或隔間材料，不僅能有效改善建築物之熱傳導功能，達到兼具隔熱與節能之雙重效能。此外，近年來研究針對輕質化材料的多孔隙特性，亦廣泛應用作為吸音與調濕材料，以增進吸音與自動調整室內空氣中溼度之功能。因此，輕質化材料製備技術之發展，已成為近年來相關產業之重要研究課題，同時，輕質化材料之實際應用，亦為現今綠建築設計中，兼具節能減碳目的之重要的應用材料之一。
3. 泥渣類廢棄物之資材轉化技術目前已有多種不同之商轉實績，國內常見之泥渣類廢棄物資材轉化技術以高溫燒結技術為主，其中高溫燒結技術具有技術層次較低、應用之廣泛度高、原料取得容易，且較不受地區及特殊氣候所影響，未來應仍為國內常見之發展技術之一。然而高壓蒸氣技術亦屬資材轉化技術之範疇，且高溫燒結技術於其他國家已逐漸受到相對低耗能之高壓蒸氣技術所取代，相對於高溫燒結技術之高度能源需求，高壓蒸氣技術遂成為目前許多國家或企業之資材化重點發展方向，且近年應用對環境衝擊相對較低之再利用/處理技術，儼然成為未來推動綠色永續之潮流趨勢。
4. 泥渣類廢棄物之高壓蒸氣資材轉化技術，係藉由氣態之水蒸氣進入原料孔隙內部，與含有鈣及矽之原料反應產生水合產物，形成高強度之材料。目前高壓蒸氣技術以廣泛應用能源缺乏、技術密集及廢棄物產生量較大之地區。因此，未來國內發展泥渣類廢棄物之高壓蒸氣資材轉化技術，將是一項重要且具發展潛力之廢棄物再利用技術。
5. 泥渣類廢棄資材之高壓蒸氣轉換技術，不僅具有降低高能源需求及有效提升能源利用效率之重要貢獻外，同時因高壓蒸氣技術相對於高溫燒結技術之操作特性有所不同，對於高溫過程產生之二次污染物，將可有效抑制其釋出。其中泥渣類廢棄資材中所含

96 泥渣類廢棄物製備綠色輕質化材料之技術回顧與評析

之揮發性金屬物質將於高溫燒結過程中轉為氣態，而高壓蒸氣反應特性反應溫度僅 105~200 °C 防止氣相污染物之產生。

6. 高壓蒸氣技術主要操作於相對低溫之條件，其反應過程中主要透過相對低溫之高壓蒸氣，使其迅速進入材料內部產生反應，因此，泥渣類廢棄資材以高壓蒸氣技術處理所需之能源，明顯較高溫燒結技術所耗費之能源為低，亦即高壓蒸氣製程所貢獻之二氧化碳排放量較低。在全球重視暖化與環境變遷之議題貢獻方面，高壓蒸氣技術的確具有未來應用之前瞻性。
7. 提升高壓蒸氣技術之產能效率，以及拓展其輕質化產品之多元利用途徑，為未來推動高壓蒸氣技術與提升技術競爭力之重要關鍵。以經濟效益觀點而言，高壓蒸氣技術所需要之能源成本，較其他傳統技術之能源成本為低，則可獲得合理之利潤，且製成之輕質化材料不僅可與傳統材料競爭現有市場，更可開發其他如隔熱、調濕及防音等多功能用途。因此提升產能效率及增加產品應用途徑等，均能有效增加未來高壓蒸氣轉化技術之經濟可行性。

致謝

本文承蒙科技部及行政院環境保護署提供相關綠色輕質化材料開發與試驗之經費補助，特此致謝。

參考文獻

江康鈺、葛家賢、童翔新、吳志超，污泥類廢棄物轉換能源技術之實廠應用可行性評估，行政院環境保護署委託研究計畫，EPA-101-U1U4-04-004，2012。

李雙安、王鯤生、陳凱原、吳天輝、劉錡樺，廢棄玻璃低溫燒結陶瓷建材，第二十四屆廢棄物處理技術研討會，雲林，2009。

吳紅、孔德順、李志，劣質煤矸石製備免燒磚，矽酸鹽通報，30(4)，pp.895-898，2011。

黃志彬，淨水污泥混合營建廢棄土製磚與燒結人造骨材的研究，工程科技通訊，73，125-129，2004。

- 錢耀麗、趙立群、陳寧，建築廢棄物在長江淤砂蒸壓灰砂磚中的應用研究，建築砌塊與砌塊建築，6，pp.46-49，2012。
- 劉豪、邱建榮、徐朝芬、成斌、謝長生，煤灰氧化物與鈣基固硫產物的高溫多相反應機理，中國電機工程學報，27(32)，2007。
- Abali, Y., Yurdusev, M.A., Zeybek, M.S., Kumanlioğlu, A. A., 2007. Using phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick reduction, *Construction and Building Materials*. 21, 52-56.
- Anagnostopoulos, I. M., Stivanakis, V. E., 2009. Utilization of lignite power generation residues for the production of lightweight aggregates, *Journal of Hazardous Materials*. 163, 329-336.
- Al-Wakeel, EI., El-Korashy, SA., Uossef, HN., 1999. Promotion effect of C-S-H phase nuclei on building calcium silicate hydrate phase. *Cem. Concr. Res.* 21, 173-180.
- APITCO, Cellular light weight (CLC) & sand lime brick. 8TH FLOOR, PARISHRAMA BHAVANAM, BASHEERBAGH, HYDERABAD. Website: <http://apitco.org/>. 2014.
- Baspinar, M.S., Kahraman, E., Gorhan, G., Demir, I., 2010. Production of fired construction from high sulfate-containing fly ash with boric acid addition, *Waste Management & Research*. 28, 4-10.
- Biernacki, J. J., Vazrala, A.K., Leimer, H. W., 2008. Sintering of a Class F Ash, *Fuel*, 87, 782-792.
- Brunauer, S., 1962. Tobermorite gel - The heart of concrete. *American Scientist*, 50, 210-229.
- Casa, G. D., Mangialardi, T., Paolini, A.E., Piga, L., 2007. Physical Mechanical and Environmental Properties of Sintered Municipal Incinerator Fly Ash. *Waste Management*, 27, 238-247.
- Chandra, N., Sharma, P., Pashkov, G.L., Voskresenskaya, E.N., Amritphale, S.S., Baghel, N.S., 2008. Coal fly ash utilization: Low temperature sintering of wall tiles, *Waste Management*. 28, 1993-2002.

- Chiang, K. Y., Chien, K. L., Hwang, S. J., 2008, Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment, *Journal of Hazardous Materials*. 159, 499-504.
- Chiang, K. Y., Chen, Y. C., Chien, K. L., 2010. Scrap glass effect on building materials characteristics manufactured from water treatment plant sludge, *Environmental Engineering Science*. 27(2), 137-145.
- Chiang, K.Y., Chou, P.H., Hua, C.R., Chien, K. L., Cheeseman, C., 2009. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, *Journal of Hazardous Materials* 171, 76-82.
- Christogerou, A., Kavasb, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., Angelopoulos, G.N., 2009. Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceramics International*. 35, 447-452.
- Cicek, T., Tanriverdi, M., 2007. Lime based steam autoclaved fly ash bricks. *Construction and Building Materials* 21, 1295-1300. DOMAPOR WOHNBEON, Produktprogramm Porenbeton und Kalksandstein. Website: <http://domapor.de>. 2014.
- Cultrone, G., Sebastian,E., 2009. Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks, *Construction and Building Materials*. 23, 1178- 1184.
- DOMAPOR WOHNBEON, Produktprogramm Porenbeton und Kalksandstein. Website: <http://domapor.de>. 2014.
- Furlani, E., Brückner, S., Minichelli, D., Maschio, S., 2008. Synthesis and characterization of ceramics from coal fly ash and incinerated paper mill sludge, *Ceramics International*. 34, 2137-2142.
- Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F., 2007. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production, *Journal of the European Ceramic Society*. 27, 4657–4663
- Goñi, S., Guerrero, A., Luxán, MP., Macías, A., 2003. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* 33, 1399-1405.

- HESS, AAC technology - plant and systems. Website : <http://www.hessgroup.com/>,
- HESS Group GmbH, 2014. Huang, X.Y., Ni, W., Cui, W.H., Wang, Z.J., Zhu, L.P., 2012. Preparation of autoclaved aerated concrete using copper tailings and blast furnace slag. *Construction and Building Materials* 27, 1-5.
- Karamanov, A., Pisciella, P., Cantalini, C., Pelino, M., 2000a. Influence of Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio on the crystallization of iron-rich glass made with industrial wastes, *Journal of the American Ceramic Society*. 83(12), 3153-3157.
- Karamanov, A., Pisciella, P., Pelino, M., 2000b. The crystallisation kinetics of iron rich glass in different atmospheres, *Journal of the European Ceramic Society*. 20, 2233-2237.
- Karamanov, A., Pelino, M., Hreglich, A., 2003. Sintered Glass-Ceramics from Municipal Solid Waste-Incinerator Fly Ashes. Part I. The Influence of the Heating Rate on the Sinter-Crystallisation. *Journal of the European Ceramic Society* 23, 827-832.
- Karamanova, E., Karamanov, A., 2009. Glass-ceramic frits from fly ash in terracotta production, *Waste Management & Research*. 27, 87-92.
- Klimesch, D.S., Ray, A., 1998. Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. *Cement and Concrete Research* 28, 1309-1316.
- Loryuenyong, V., Panyachai, T., Kaewsimork, K., Siritai, C., 2009. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks, *Waste Management*. 29, 2717-2721.
- Masa, Production of sand lime brick and fitting piexe: Purpose built using proven technology. Website: www.masa-group.com, 2013.
- Menezes, R. R., Farias, F. F., Oliveira, M. F., Santana, L. N. L., Neves, G. A., Lira, H. L., Ferreira, H. C., 2009. Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies, *Waste Management & Research*. 27, 78-86.

- Pimraksa, K., Chindaprasirt, P., 2009. Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceramics International* 35, 471-478.
- Pytel, Z., Malolepszy, J., Effect of Metakaolinite on strength and chemical resistance of cement mortars. SP-192: 2000 Canmet/ACI (American Concrete Institute) conference on Durability of Concrete, 189-204.
- Russ, W., Mörtel, H., Meyer-Pittroff, R., Babeck, A., 2006. Kieselguhr sludge from the deep bed filtration of beverages as a source for silicon in the production of calcium silicate bricks. *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2547-2559.
- SEMET, Automatisierung und Conveyance. Website: www.semet-gmbh.de. 2014 SEMET Maschinenbau GmbH & Co. KG. 2014.
- Shaw, S., Clark, S.M., Henderson, C.M.B., 2000. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrate, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): and in situ synchrotron study. *Chemical Geology* 167, 129-140.
- Sutcu, M., Akkurt, S., 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity, *Ceramics International*. 35, 2625-2631.
- Topcu, I. B., Isikdag, B., 2007. Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite, *Building and Environment*. 42, 3540-3546.
- WKB Systems GmbH, Expertise in sand lime bricks. Website: wkb-systems.com. 2014.
- Xu, G. R., Zou, J. L., Li, G. B., 2009. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, *Water Research*. 43, 2885-2893.
- Zhang, Z., Qian, J., You, C., Hu, C., 2012. Use of circulating fluidized bed combustion fly ash and slag in autoclaved brick. *Construction and Building Materials* 35, 109-116.
- Zhang, H., Zhao, Y., Qi, J., 2007. Study on Use of MSWI Fly Ash in Ceramic Tile. *Journal of Hazardous Materials* 141, 106-114.

Zhao, F., Zhao, J., Liu, H., 2009. Autoclaved brick from low-silicon tailings. *Construction and Building Materials* 23, 538-541.

Zou, J. L., Xu, G. R., Li, G. B., 2009. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe_2O_3 , CaO, MgO, *Journal of Hazardous Materials*. 165, 995-1001.

綠色材料與永續物料專題

利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱傳導效率之研究

林錕松^{*}、賴逸凡^{**}、林祐生^{**}、鄭瑞慶^{**}、王鴻博^{***}

摘 要

印刷電路板廠每年排放約 6,000 萬公升含 10~15%的銅蝕刻廢液，目前於業界中大都使用分流或儲存委外處理方式；本研究主要係利用印刷電路板業中的酸性含氯化銅蝕刻液，研析使用微乳化法將其製備成奈米銅微粒，並進一步應用於奈米熱流，提升熱媒的熱傳導能力，以達廢棄物資源再利用之永續經營目標。使用微乳化法合成奈米銅微粒，鹽類前驅物分為氯化銅溶液及氯化銅蝕刻廢液 2 種，將奈米銅微粒以月桂酸鈉為分散劑，分散於純水中加上 10 min 超音波的震盪後靜置，懸浮的效果可達 7 hr 以上。並進行熱傳導度的實驗，可得知隨著奈米銅微粒添加的體積百分率增加，溫度比率(T/T_0)有上升的趨勢。本文可以提供印刷電路板業產業由氯化銅蝕刻廢液中回收高附加價值的奈米銅粉，以達到廢棄物資源回收再利用之循環經濟的永續經營理念。

【關鍵字】氯化銅蝕刻液、微乳化法、奈米銅微粒、奈米流體、X 光吸收邊緣結構、延伸 X 光吸收精細結構

*元智大學化學材料與工程學系 教授暨研發長

**元智大學化學材料與工程學系 碩士生

***國立成功大學環境工程學系 講座教授

一、文獻回顧

1.1 印刷電路板

1.1.1 污染物來源

電路板製程一般可區分為乾式製程(dry process)及濕式製程(wet process)，以典型多層板製程而言，乾式製程包含裁板、乾膜壓合、疊板層壓、鑽孔、成型裁邊等。乾式製程所產生的污染物主要為空氣污染物及固體廢棄物，主要的空氣污染源及污染物為裁板及鑽孔過程所排放的粗粒徑($> 10 \mu\text{m}$)之粒狀污染物；固體廢棄物則包括廢邊料、廢銅箔、護膜、鑽孔屑、廢墊板、廢蓋板及報廢板等。濕式製程包含內層刷磨、內層顯像、內層蝕刻、內層去墨或剝膜、黑/棕氧化、去毛邊、除膠渣、鍍通孔、全板鍍銅、外層刷磨、外層顯像、線路鍍銅、鍍錫鉛、外層剝膜、外層蝕刻、剝錫鉛、防焊綠漆、前處理刷磨、防焊綠漆顯像、鍍鎳鍍金、噴錫前處理、噴錫、噴錫後處理、成型清洗及綠漆褪洗等。各濕式製程所產之污染物包括廢水、廢氣及廢棄物 3 類。在廢水方面，由於各濕式製程單元在生產過程使用各類化學原料，因此在生產操作過程中會間歇或連續性的排出各類無機性或有機性之高濃度廢棄槽液及低濃度清洗廢水。在廢氣方面，濕式製程之主要空氣污染源及污染物包括：製程酸性或鹼性槽液成份揮發逸散所排出之酸鹼廢氣，其中以硫酸、硝酸、鹽酸及氨氣等酸鹼煙霧為主；噴錫過程所排放之小粒徑($< 10 \mu\text{m}$)油霧及金屬煙煙；防焊綠漆、文字與線路印刷過程因油墨溶劑揮發所排放之有機性污染物等。在廢棄物方面，濕式製程之主要廢棄物包括：廠外回收處理之高濃度廢棄槽液及油墨、乾膜等光阻劑廢棄物。

1.1.2 污染物特性

印刷電路板製程廢水、廢液的污染特性隨產品層次的提升而趨於複雜，並且與其製程使用材料有直接的關係，由各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性以及典型電路板製造業原廢水污染濃度，便可瞭解單面板工廠排放廢水有 pH、COD 及銅離子(Cu^{2+})等污染物，雙面板及多層板工廠則有 pH、COD、銅離子(Cu^{2+})、鉛離子(Pb^{2+})、鎳離子(Ni^{2+})、六價鉻(Cr^{6+})及氟化物等污染物(牟中原、陳家俊，2000)。

廠內部份高濃度廢棄槽液由於特性偏強酸性或強鹼性，廢液中含有高濃度的重金屬成份或含有高量之 COD 污染成份，產業界大多將之歸納為廢棄物進行處理處置，其中部份高濃度廢液，例如蝕刻廢液、剝掛架廢液等，由於銅含量極高，其回收價值，國內早已成立多家之廢液回收處理工廠，專門進行此等廢液之回收處理工作(劉祥麟，2001)。

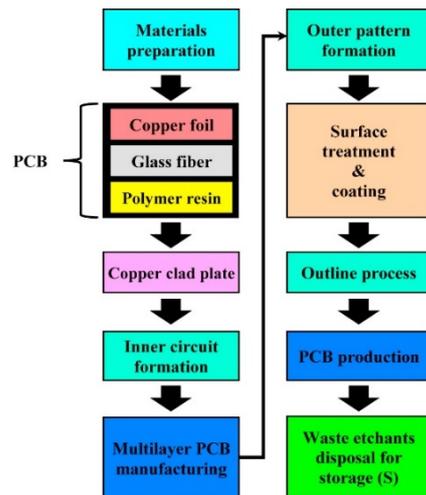


圖 1 典型的 PCB 製造過程流程圖(Liu *et al.*, 2014)

1.1.3 酸性蝕刻液簡介

酸性蝕刻液中，氯化銅及氯化鐵仍為業界普遍使用，只是在蝕刻時，其要求的蝕刻品質不高，業者也較少評估其成本效益，事實上只使用單純的氯化銅、氯化鐵原料型配方，不但效果不佳，而且在蝕刻成本上也頗不划算。氯化鐵尚可使用，但蝕銅容易超過 50 g/L 時，蝕刻速率即會降低，計算其蝕刻每克銅之單位成本，約為市面鹼性蝕刻液的 2 倍以上，若再考慮蝕刻品質與蝕刻速度，則尚不僅此數；氯化銅則以雙氧水循環再生，由於雙氧水本身容易分解，加上會逐漸增加的氯化銅液之排放，其蝕刻每克銅的單位成本，更高達市售鹼性蝕刻液 4 倍以上，當然使用氯氣再生者其成本雖較低，但仍較目前鹼性蝕刻液成本

高，而且氯氣劇毒，有公害及操作安全性的問題，業者較不願採用。成本及品質的觀點上，酸性蝕刻液配方，理應值得研究，而國外確實有許多這方面的研究，有改良蝕刻因子者，有增進蝕刻速率的，也有提高蝕銅容量，有的提供良好再生回收或控制流程者，就如同鹼性蝕刻液的研究，所有商品都難免依市場導向，國內欲發展酸性蝕刻液，甚至中性蝕銅液，都端賴 PCB 業者的需求(經濟部工業局，2000)。

1.1.4 氯化銅蝕刻液

歷史上，氯化亞鐵(FeCl_2)首先用於 PCB 製造，對小型生產線來說仍是一種常見的蝕刻劑。然而，在過去的 20 年中，各種新的蝕刻劑已被用於銅蝕刻，其中最常見的蝕刻劑是 CuCl_2 蝕刻溶液。目前，由於 CuCl_2 具有較高的蝕刻速率和天然再生性能， CuCl_2 一直是最受歡迎的蝕刻劑。由於其穩定的特性和較低的加工成本，這亦是相當具有吸引力的因素。從 20 世紀 80 年代末開始，酸蝕刻液開始應用於 PCB 製造。它可以使 CuCl 被過氧化氫氧化成可再生和可回收的。該蝕刻液的主要成分是氯化銅二水合物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：5%，鹽酸(HCl)：10%，過氧化氫(H_2O_2)：25%，水(H_2O)：60%。蝕刻溫度為 30~40°C， CuCl_2 的化學反應機理如式(1-1)所示。

上述為使用氯化銅、鹽酸、氯化鈉或氯化銨配成，以氯氣或氯酸鈉或雙氧水連續再生而成，成本較氯化鐵蝕刻液便宜，廢液亦有回收價值。民國 64 年左右在我國開始使用，它有良好的蝕刻因子，再生控制適當的蝕刻速率及蝕刻能量俱佳。但若氯化不足，則蝕刻速率降低，水洗會產生白色氯化亞銅沉澱；若氯化過量，則會產生游離氯氣，極易侵蝕蝕刻機的金屬零件。冷卻時，噴嘴又常因結晶被堵塞，需要常常清洗。對一般金屬，亦有侵蝕作用，故耐蝕膜也只能採用耐酸油墨或乾膜，僅適用於單面板及內層板的蝕刻。氯化銅之蝕刻與再生反應機制如下：



在銅剝離裝置中，含銅溶液和有機剝離劑在萃取階段之間循環流動。每個階段活性有機剝離劑會選擇性地從溶液中剝離出銅，產生負載銅的有機相和從中除去銅的剝離殘餘溶液。在第一剝離單元中，銅由氯化銅剝離劑以氯化銅的形式剝離。剝離劑溶於惰性

有機溶劑如煤油中。剝離後，負載的有機剝離劑被輸送到第一個剝離單元，在那裡與合適的剝離液接觸，該剝離溶液主動從負載的剝離劑中去除氯化銅。將剝離的萃取劑回收回到第一銅剝離裝置中，將含有氯化銅的孕育剝離溶液輸送到第二銅剝離裝置中。在該單元中，溶液與氫離子交換萃取劑接觸，其選擇性萃取銅。羥基肟、叔胺和 β 二酮是活性和選擇性有機萃取劑的實例。由於萃取劑通過氫離子交換從反萃取溶液中選擇性剝離銅，也形成鹽酸。酸可以通過加入合適的鹼來中和。由此產生的廢剝離液，可以回收到第一個剝銅裝置中。負載的氫離子交換萃取劑被輸送到第二銅剝離階段，其中負載的萃取劑與含水酸性剝離溶液如硫酸接觸。銅可以通過電解剝離作為金屬銅或通過硫酸銅結晶從剝離溶液中回收(江德馨，1988)。

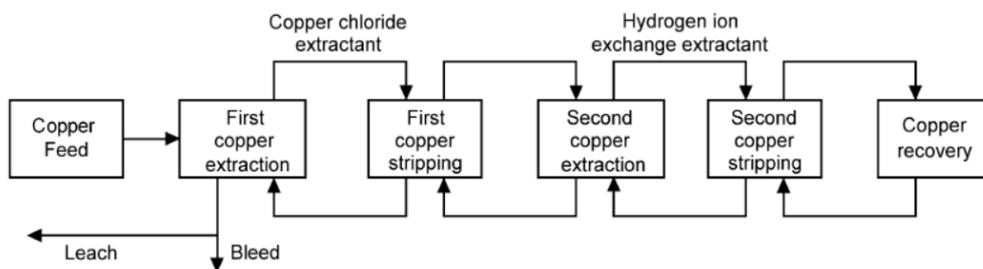


圖 2 銅回收裝置中含銅溶液和有機剝離劑在回收階段間循環流動以提高效率(Keskitalo *et al.*, 2007)

1.1.5 銅奈米微粒之應用

在許多化工製程及觸媒應用上，銅具有相當重要的角色。例如，轉換合成氣(syngas)為甲醇之氫化反應程序(ICI process)、乙醇脫氫反應、 NO_x 之還原處理、CO 還原反應及廢水濕式氧化反應等，銅觸媒均具有良好之反應性。若能進一步將銅觸媒奈米化，可預期其觸媒活性必會隨尺寸變小而大幅提升。此外，銅奈米粒子具有極低電阻值($1.8 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$)，且相較於其他良導體(Au 及 Ag)，成本較低，可廣泛運用在導電膠或導電性複合材料，藉由奈米粒子極大表面積之效果，可有效減少銅之添加量。在光學應用上，可藉由控制粒徑大小及形狀，將銅奈米粒子散佈於玻璃中，製成著色玻璃或光學開關、光學交換器等非線性光學材料。

再者，室溫下的銅，由表 1 可得知其熱傳($k = 369$)就比水($k = 0.56$)大了將近 700 倍，也比機油的熱傳大了將近 3,000 倍，而且金屬液體的熱傳也比非金屬液體的熱傳大得多(楊儒傑、李亮三，2002)。但在以前的研究及實驗中，我們所加入的粒子幾乎都以毫米或微米來計算，這些大小的粒子在流體中移動得非常快，並且會腐蝕或阻塞流體所流經的管子，造成壓力的下降。這些缺點限制一般固液混合流體在工業上的應用，所以近年來發展出一套新方法，亦即我們所謂之「奈米流體」。因為奈米流體其優越的特性，並且克服了上述的許多缺點，所以廣泛的被應用在增加熱傳的研究上，預期奈米流體將會變成未來工業應用上熱傳物體的主流。

表 1 金屬熱傳係數對照表(楊儒傑、李亮三，2002)

金屬	Cu	W	Ag	Mo	Al	Ta	Pt	Fe	Ni
熱傳係數	369	146	405	144	206	69	87	80	41

1.2 奈米流體發展現況

熱能(heat energy)傳遞在能源利用、系統效率及產品體積扮演著一重要角色。雖然已有多種熱傳機構改進之設計，然而改善工作流體之熱傳特性卻是最根本之問題。一般說來，金屬或是陶瓷物質具有比常見之工作流體如水、引擎油或是冷媒為高之熱傳導係數。另一種改良之方法則是將金屬或是非金屬粉末摻雜入工作流體，形成泥漿(slurry)以改善熱傳性質。由於傳統上，粉末之大小約在 mm 或 μm 尺度，粉末形成之泥漿常會造成系統磨損、壓力降增大及粒子團聚(aggregation)與沉澱(precipitation)等問題。因此美國 Argonne 國家實驗室近幾年來已開始從事奈米流體之研究，利用奈米混成技術將奈米尺度之粒子，與工作流體混合形成奈米流體。奈米流體(nanofluid)是一項創新之熱傳應用技術，主要是將小於 40 nm 之奈米粒子分散於傳統之熱傳工作流體，產生優於原本工作流體之熱傳特性。一般說來，固相粒子比液相之工作流體有較大之熱傳導係數，分散相固體粒子由毫米或是微米進入奈米尺度，不但解決傳統固液混合相流動所造成之壓阻上升、碰撞侵蝕及粒子結塊等問題，同時可以提升較理論預測達 10 倍之熱傳導效應。目前國內外針對奈米流

體應用於熱能傳遞之研究尚不多見，主要以美國 Argonne 國家實驗室之能源技術組和材料科學組研究團隊有較完整之研究。大陸南京理工大學也有少許之探討。然而，目前大多著重於水相、引擎油及乙二醇之研究，相關資訊尚不完整，對於其他工作流體也未探討分析。奈米流體最佳化設計也未有明確之定論。研究之分析大多著重於熱傳導係數之分析，奈米粉體對於流體黏滯力之影響、熱含量、熱傳導係數之變化及摩擦阻力等皆未有分析之結果。但詳細之傳遞機制至今尚未明瞭，故目前文獻資料之初步歸納為奈米粒子對流體之影響，包括：Brownian motion、interface layer、nature of nanoparticle 及 nanoparticle clustering 等效應(Choi and Eastman, 2001; Keblinski et al., 2002)。

1.2.1 奈米流體製備

近年奈米流體在專利有 TW101103046 及 TW094131041，工作流體則限於低蒸氣壓之 ethylene glycol 及 pump oil (楊儒傑、李亮三，2002)。從專利分析上，奈米流體之合成製作技術可以分為一階合成(one-step)和二階合成(two-step)。其中一階合成為直接形成奈米微粒於工作流體中，一階合成技術主要著重於物理汽相合成法於低蒸氣壓之工作流體；二階合成為先形成奈米微粒然後再分散於工作流體中，二階合成技術則著重於低濃度之陶瓷奈米粉末溶液，二階合成法較為單純，可以購買或是自行合成奈米粉體，然而需能控制粉體之品質，各種合成方法形成之奈米粉體對於奈米流體之性質影響很大。二階合成法為了達到穩定、持久的懸浮、低團聚現象及不具化學變化等特性，其有效影響方法有下列 3 點：

1. 改變懸浮顆粒的 pH 酸鹼值。
2. 使用表面催化劑/分散劑(如 thiol, oleic acid or laurate salts)。
3. 使用超音波震盪。

1.2.2 奈米流體熱輸送機制

根據 Keblinski 等人在 2002 年發表的文獻中指出，固體奈米粒子的振動(及晶粒的振動，其因次約為 10~40 nm)是極穩定的，而且在靜態下，即使幾週或幾個月後也無明顯的沉降。此奈米流體之熱輸送性質增強大於粗粒材料的懸浮液性質，因此可推論熱導度會隨

110 利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱交換器性能之研究

晶粒縮減而不尋常的增加。若用巨觀理論的連續現象公式來推論對成分和混合物的有效熱傳導係數時，由於只合併固相粒子形態和體積分率的變數，沒有固/液界面的效應或粒子遷移率被考慮。所以此種方式僅能適用於描述微米或較大尺寸粒子系統，並無法適用於敘述奈米流體的熱輸送機制。所以針對巨觀理論無法敘述奈米流體的可能因素，Kebinski 等人做了以下的探討：討論粒子布朗運動的熱傳導係數增加的可能性。分析熱傳導係數的增加可從液體在液體/粒子界面的分子及堆積成層著手。驗證巨觀理論對奈米流體內的熱輸送本性、粒子與液體母體內的熱擴散傳播所做的關鍵假設之不充分處。考慮奈米粒子的簇集效應(effect of nanoparticle clustering)，包括以直接固-固途徑和以粒子間液體為介質的途徑所形成可能的叢集效應。同時也證明瞭解奈米流體熱性質的關鍵是提供快速熱輸送途徑的聲子彈道軌跡，甚至以擴散、熱在奈米粒子內輸送的本質及直接的或用液體為介質的叢集效應為觀點。以下對上述的 4 點做詳細的說明：

(1) 奈米粒子的布朗運動

奈米粉末在液體可能會因布朗運動而互相碰撞，使熱直接固-固傳導從一個傳到另一個，所以預測熱傳導會增加。然而，這無法以假設成分原料為靜態的 Hamilton 和 Crosser 的理論解釋。布朗運動粒子擴散常數以 D 來特徵化，由 Stokes-Einstein 公式來計算：

$$D = \frac{k_b T}{3\pi\eta d} \quad (2-1)$$

其中 k 是 Boltzmann 常數， η 是液體黏度，而 d 是粒子直徑。

由式(2-1)，比較粒子運動與熱在液體中擴散的時間長短，可估算布朗運動在熱傳導係數上的效應。同樣地，可以比較一個粒子移動相當於其大小的距離所需的時間 τ_D 與熱在液體中移動相同距離所需的時間 τ_H 其中 τ_D 與 τ_H 分別為以下二式：

$$\tau_D = \frac{d^2}{6D} = \frac{3\pi\eta d^3}{6k_B T} \quad (2-2)$$

$$\tau_H = \frac{d^2}{6x} = \frac{d^3 c_p \rho}{6k_f} \quad (2-3)$$

當粒子尺寸是原子尺寸時(≈ 0.5)， τ_D / τ_H 的比值從 ≈ 500 縮減至 ≈ 25 ，此一縮減表示即使有極小奈米粒子的限制，熱擴散仍比布朗運動快很多。粒子會因為布朗運動造成運動太慢，所以熱能量並非主要藉由布朗擴散來輸送。但布朗運動可作為一個重要的間接角色來引起粒子的聚集，而使熱傳導明顯的增加。

(2) 液體在液體/粒子界面的堆積成層

許多文獻提出熱傳導係數的界面阻力效應是由微弱界面接觸的形成所引起。這並非是奈米流體的理論與實驗間之矛盾的起源，然而，由 Hamilton 和 Crosser 的理論，此 Kapitza 阻力將導致熱傳導係數過高的估算，並且熱傳導係數隨粒子尺寸縮減降低，與實驗結果完全相反。相形之下，另一個可增加熱傳導係數的界面效應是液體在固體表面的堆積成層，藉此效應，液體層的原子結構明顯的比液體整體整齊。由固體比液體具有較佳之熱傳性質，而如此在界面的液體堆積成層被預估為導致奈米流體具有高導熱度之原因。

若對此效應估計一個的上限，即假設此液體界面的熱傳導係數與固體相同。則「粒子-層疊-液體」結構所造成的較大有效體積將增強熱傳導係數(Kebblinski *et al.*, 2002)。例如，為了增加粒徑為 10 nm 的奈米粒子之有效體積，需要一個 2.5 nm 層疊液體的厚度。然而，一個典型的界面寬度只有幾個原子直徑的等級，即約 1 nm。因此，雖然界面層的存在可能扮演熱輸送的角色，但並非是熱傳導係數增強的唯一理由。

(3) 奈米粒子的熱輸送本性

巨觀理論假設熱以擴散的方式輸送。在結晶體中(如奈米粉末)，熱則是由晶格震動產生的聲子(phonons)所攜帶進行傳播。這樣的聲子隨機產生的，且在晶格間或晶格缺陷內以隨機方向擴散，證明熱輸送的巨觀理論是正確的。對於金屬而言，熱主要是由電子所攜帶，表現微觀的擴散運動。

根據 Debye 提出的定理，聲子的平均自由路徑為：

$$l = \frac{10\alpha T_m}{\gamma T} \quad (2-4)$$

其中 T 是熔點， α 是晶格常數(0.5nm)， γ 是 Gmneisen 參數(≈ 1)。如三氧化二鋁 (Al_2O_3)，在室溫下 T_M/T 約等於 7，會導致 l 約為 35 nm。因此聲子不能在 10 nm 的粒子中擴散，而必須以彈道軌跡移動來通過粒子(Kebllinski *et al.*,2002)：

以上的分析說明在擴散熱輸送的假設對奈米粒子是無效的，因此，巨觀的定理並不適用於分析奈米粒子的熱傳輸，而必須用聲子以彈道軌跡輸送的理論來分析。假如熱在低熱傳導係數液體中流動時有相同的邊界條件，則不論對聲子彈道或快速擴散聲子輸送，固體粒子的溫度將是重要參數。然而，彈道軌道聲子效應卻會導致熱傳導係數較明顯的增加，特別是假如起始於單顆粒子的彈道聲子軌跡可以存留在液體中，並且會碰撞到附近的粒子，則可以預期熱傳導係數會增加。因為聲子的平均自由路徑在液體中是比在粒子中短很多，若粒子距離很短，這樣的效應可能只適合操作在液體層厚度的等級(約為 1~2 nm)。即使在低體積百分比時，奈米流體中的粒子也會意外的團聚在一起，例如平均 10 nm 的奈水流體在濃度體積百分比為 5%時，奈米粒子表面只被 5 nm 所分離。此外，因為粒子藉布朗運動而不斷地在附近移動，可能發生團聚而增強干涉聲子在粒子間的熱流動。

(4) 奈米粒子的簇集效應

當奈米粉末聚集到可過濾的程度，會建立一個低熱阻的路徑，此為有效導熱度的主要效應。但聚集到成為固體團塊的程度是不太可能，因為大的塊狀固體必然會從流體上沉澱下來。雖然如何控制聚集至可過濾的程度還無法確定，在實驗上已觀察到區域性的簇集，一個團塊的有效體積(即排除其他塊狀體之體積)比粒子的物理體積大很多，因此增加高傳導相的體積百分比。由 Hamilton 和 Crosser 的理論，這樣的聚集可以明顯的增加熱傳導係數。簇集效應(Kebllinski *et al.*,2002)其表示熱傳導係數的增加為一個團聚塊狀體填充分率 ψ (固體粒子在團塊中的體積對團塊總體積之比值)的函數。藉由減少填充分率，進而團塊的有效體積會增加(高傳導相的體積分率隨之增加)，因此增強熱傳導係數。這種簇集效應理論能夠解釋在實驗上熱傳導係數不尋常的增強。但必

須注意的是當粒子從液體沉降出來及產生具高熱阻的「無粒子」大範圍液體時。通常簇集效應可能會在熱輸送增強上表現反效果，特別在低體積分率時(楊儒傑、李亮三，2002；魏維瑋，2003)。

1.3 微乳化法

金屬奈米粒子有許多不同的製備方法，主要可以分為物理方法與化學方法。物理方法是經由物理變化，將塊材金屬之尺寸縮小至奈米等級；而化學方法則是利用化學反應，自前驅物中還原析出金屬原子，再經由成核(nucleation)、晶體成長(crystal growth)及沈澱(precipitation)等步驟製備金屬奈米粒子。2 種方式之差異在於物理方法為由大到小之方式(top-down method)，而化學方法為由小到大大之方式(bottom-up method)。

化學法之中的微乳化法是利用添加界面活性劑(如 AOT、CATB 及 TX-100 等)，形成 O/W 或 W/O 型態溶液，反應控制在微胞區域內，易於獲得粒徑分佈均一之金屬粒子，其缺點在於製程放大不易；化學還原法係在金屬前驅物溶液中，添加還原劑以進行氧化還原反應，將金屬離子還原並析出而得金屬奈米粒子；化學還原法常需添加適當之保護劑(protecting agent)以避免粒子聚集；多元醇法乃以醇類為反應之溶劑兼還原劑，將金屬離子還原析出，由於溶劑與還原劑均為醇類，反應物種較為單純，但反應溫度較高為其缺點；電化學法係利用外加電流來提供電子來源，使金屬析出；聲化學法是利用超音波作為能量來源，以激發水合電子或自由基，進行還原反應；光化學法與放射線化學法與聲化學法相似，其中差異在於光化學法使用紫外光，放射線法使用放射線來激發水合電子或自由基。

新興的乳液膜法(ELM)使用水油混合方法(W/O/W)的方法配合超聲波法加強從水溶液中去除 Cu^{2+} 的能力也受到關注(Yang and Pal, 2004)。通過將萃取劑，如 2-乙基己基磷酸(D_2EHPA)，和疏水表面活性劑(醇酞單油酸酯)，溶解在稀釋劑(己烷)中來製備膜，液相由硫酸水溶液組成。通過超聲波，W/O 乳液的使用壽命理論上高於傳統的機械式攪拌，也發現載體和 Cu(II) 初始濃度對萃取動力學的影響，適合的載體最快在幾分鐘內使大部分存在於混合相中的 Cu^{2+} 都被提取出來，但 ELM 技術至今還沒有被廣泛使用於工程設計之中。這種技術的工業化進程緩慢主要是由於與乳液相關的穩定性問題，即乳液保持分散趨勢和抗聚結，以及其發生溶脹的傾向。影響乳液穩定性的主要因素包括膜製劑，乳液製備技術以及乳液與外相接觸的條件。必須提供能源來生產這種亞穩定的混合物。能量可以通

114 利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱交換器性能之研究

過各種方式提供，包括機械攪拌(攪拌器、膠體磨、混合器或均化器)和超聲波發生。在水/油系統中，當達到空化閾值時，由超聲輔助的乳化過程開始，超聲波可以為新的界面形成提供多餘的能量；因此即使少量的表面活性劑(乳化劑)也可以獲得乳液。

超聲波是可能用於在 ELM 技術中產生穩定的 W/O 乳液，因為界面處或界面附近的空化塌陷破壞了它，並促使一種液體流進入另一液體形成乳液。與庚烷和十二烷相比，己烷具有低粘度，這有利於超聲空化並確保良好的乳化(Keskitalo et al., 2007)。超聲處理產生的 W/O 乳液的使用壽命高於以前機械攪拌製備的 W/O 乳液的使用壽命。由超聲波引起液滴破裂效應的確切機制尚未完全被找尋出來，特別由於空穴效應造成的破裂。

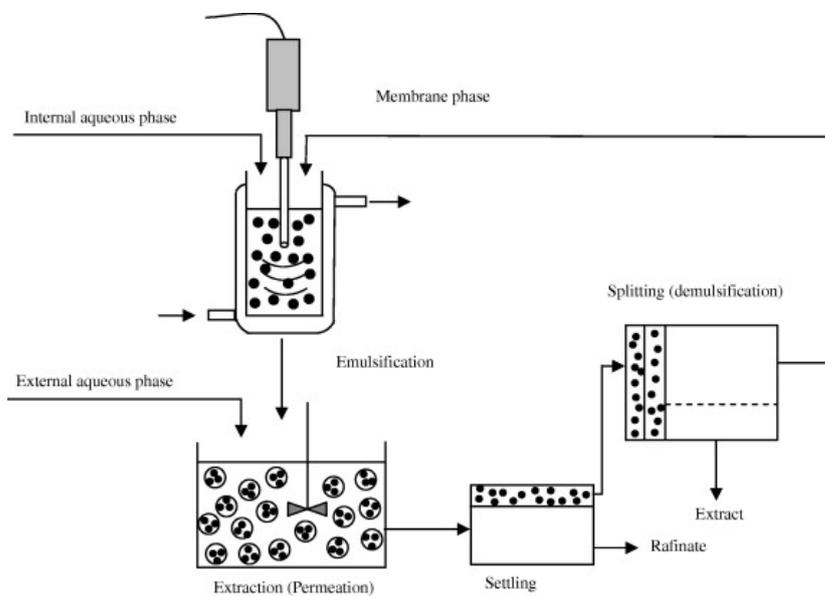


圖 3 乳液液膜法示意(Keskitalo et al., 2007)

Zheng 等人在 2013 年報導中空纖維負載乳狀液膜法回收廢水中的銅離子，LI984N 為載體，煤油為稀釋劑，硫酸溶液為剝離相，採用中空纖維支撐乳液膜(HFSELM)對廢水中的銅離子進行回收。研究進料和乳液相的組成，膜兩側的流速以及中空纖維模塊參數的影

響；還評估不含表面活性劑的乳液相的穩定性以及進料相中的緩衝液對萃取率的影響，發現沒有表面活性劑的乳液相的穩定性差。較高的流速使管側乳化液相的停留時間較短，減少顆粒聚結對分離過程的影響。提取率隨著進料相 pH 值，載體濃度的增加而增加，汽提階段的氫離子濃度以及有效的中空纖維面積，乳液相中的相比對提取率有負面影響。兩側的流量對 HFSELM 的萃取性能幾乎沒有影響，而添加緩衝液可以提高萃取效率。由此可知，微乳化法近年來在銅廢液回收被視為具有改良潛力與被應用於工程上，以下將詳細介紹本研究用於從廢氯化銅蝕刻液回收奈米銅的方法。

二、研究方法

2.1 實驗架構設計

本研究主要目的是探討如何運用微乳化的技術將氯化銅蝕刻廢液中的有價金屬銅回收，同時將其奈米化並資源回收。然後進一步探討所製備的奈米銅微粒添加於流體時對流體的導熱性及導電性有何影響。希望這一項技術能運用於化工業熱交換器之上，增加熱交換器傳熱的效率，如此不僅能節省能源成本更能將熱交換器的尺寸縮小節省空間。

2.2 實驗方法設計

將 TX-100 與己醇溶液以 4 : 1 比例混合，水相與油相莫耳比為 7，並配製 NaBH_4 0.4 M 混合溶液，其中含有 TX-100/正己醇/環己烷/水與以蝕刻液配製的混合溶液。將 2 杯溶液於攪拌器中快速混合均勻，持續攪拌 1 hr 後靜置 1 hr 用分液漏斗分離油相及水相，取油相產物以酒精清洗數次並以離心機收集，通氮氣以燈照法烘乾。

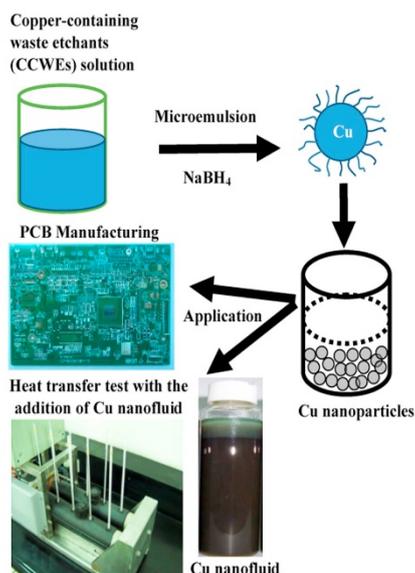


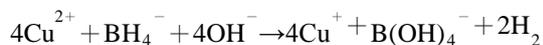
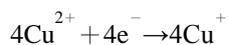
圖 4 微乳化法利用 NaBH₄形成銅奈米流體(Mdlovu *et al.*, 2018)

三、結果與討論

3.1 利用微乳化法製備奈米銅微粒

本實驗使用印刷電路業中之酸性蝕刻液以微乳化法的方式進行實驗，實驗最主要的目的為製備成為奈米銅微粒，並對於所生成之奈米銅微粉進行儀器的測試。以下為利用微乳化法並使用硼氫化鈉當還原劑合成奈米銅微粒之反應機制：

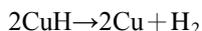
步驟 1：



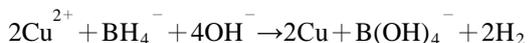
步驟 2：



步驟 3：



總反應為：



由上述方程式可得知在加入硼氫化鈉行還原反應時，所產生的劇烈發泡現象可推斷為氫氣的生成，而且因為放熱反應而產生高熱所以有水蒸氣的產生。

3.1.1 蝕刻液中重金屬含量

本實驗是使用由某廠所提供之酸性氯化銅蝕刻廢液，蝕刻液中主要成分為氯化銅 (CuCl_2) 及鹽酸 (HCl) 於水中稀釋而成；本研究為使用同一批次之蝕刻廢液。對氯化銅蝕刻液作初步之金屬離子含量測試，先以去離子水各將蝕刻液各別稀釋成 10% 及 20% 後，以 $0.2 \mu\text{m}$ 濾紙過濾後經由 ICP/AES 量測廢液中重金屬含量。因稀釋比例不同而可看出其中 Cu 離子各占 87.98 及 88.97%，而 Na 所占 11.41 及 10.53% 含量略高外，尚含有 Zn 占 0.55 及 0.45%，還有 Pb 及其他微量金屬，可能對後續所合成出之奈米銅微粒在應用上造成困擾，但在此分析結果可了解在蝕刻液中銅的含量極高，且含有少量之 Zn、Pb 等重金屬。此外，在印刷電路板業中氯化銅蝕刻液屬於高含銅量之廢液，如能先將氯化銅蝕刻廢液以分流方式進行處理，不但能減少污泥使用量，更能製備成為奈米銅粉末以利於回收再利用，增加其附加價值。

3.1.2 蝕刻液在不同 pH 及反應溫度下之變化

本實驗控制反應溫度由 $30\sim 60^\circ\text{C}$ ，在反應溫度無法到達 40°C 時，生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 粒子若與鹼反應會形成錯離子，則粒子會隨之溶解，不易得到 CuO 沉澱。而溫度增高時， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 之平衡溶解度增加，因此相對過飽和度略降，可以得到顆粒稍大之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，再行脫水反應，可得較高產率之 CuO，但必須再經過煅燒去除 OH 基但可能因此導致粒子的聚集。由於蝕刻液的酸鹼值 (pH 接近 0) 與氯化銅溶液 (pH = 3.5) 相比差異甚大，所以實驗先決定以酸鹼中和方式滴定蝕刻液測量，其 pH 的變化量如圖 5，而在圖 6 中為 pH 對陽離子溶解度之影響。在本實驗中使用氫氧化鈉溶液 (3.8 M) 與氯化銅蝕刻液進行反應，在開始進行實驗時將 NaOH 加入酸性蝕刻液的瞬間會形成藍色結晶物，但立即溶於蝕刻液內，隨著

pH 的增加溶液顏色由淡藍色轉換為乳藍色，在 pH 為 3.5 時溶液顏色為乳藍色，若是繼續增加 pH 值則 pH 大約在 5~8 時顏色由乳藍色轉變為藍色推測生成氫氧化銅，在 pH 大於 10 則發生不易攪拌現象，可能原因為氯化銅已完全形成氫氧化銅而造成無法攪拌，而當 pH 大約到達 10 時，因 NaOH 的添加量變多，顏色開始由灰褐色轉變成為黑色形成氧化銅。實驗中在溫度高於 40°C 且在高 pH 下就呈現黑色，推測可能原因為在酸性氯化銅酸蝕刻液含有鹽酸溶液，而導致游離能增加因而加快其反應速率，使得在溫度高於 40°C 時即形成 CuO 黑色之氧化銅。銅於乾燥的空氣中甚為穩定，但在潮濕的空氣中因二氧化碳、二氧化硫及鹽分等的存在而生成鹼式鹽(銅綠)。本研究所合成之奈米銅微粒呈現暗紅色。但是放置於空氣中會發生以下兩種情形。

1. 合成之奈米銅微粒直接放置於空氣中會逐漸變成綠色。
2. 若將其保存於酒精中時，則會減慢其變色的速度，但最終也會變成綠色。

由於本研究最後是要將所合成之奈米銅微粒分散於純水當中，當成功分散於純水中時隨著時間的變化所合成之奈米流體會有顏色的改變，會由暗紅色溶液轉變成為綠色溶液，並且會夾帶一些藍色的結晶。

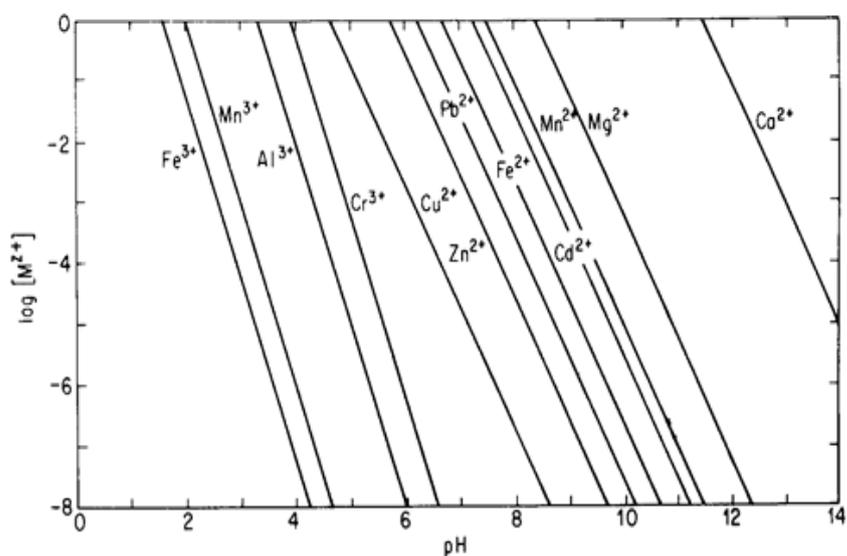


圖 5 氯化銅蝕刻廢液中中和法中各種溫度下以 NaOH 滴定 pH 曲線(林忠舜, 2003)

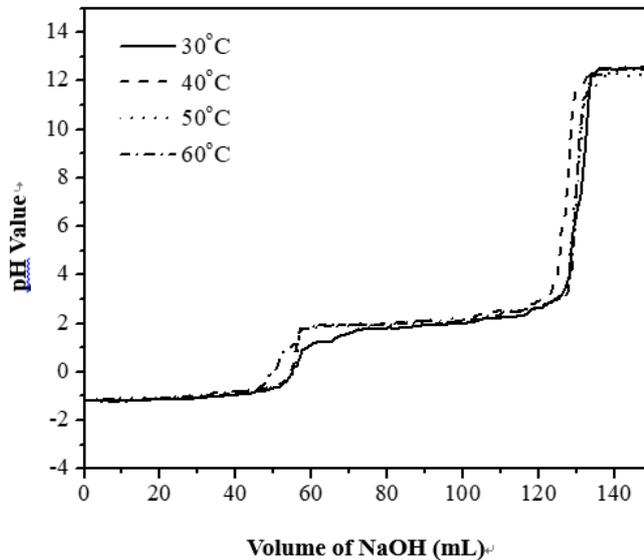


圖 6 氯化銅蝕刻廢液中中和法中在各種溫度下之 NaOH 滴定 pH 曲線(本研究成果)

3.1.3 合成奈米銅微粒之性質分析

3.1.3.1 X 射線能量散佈分析

本實驗所使用之 X 射線能量散佈分析儀(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)，其分析的方式可分為定性分析與定量分析。定性分析可鑑定樣品所存在的化學元素；定量分析是以 X 射線強度間的比值作計算。

實驗乃以鹽類前驅物氯化銅，及氯化銅蝕刻廢液所合成出的銅微粒樣品做分析，其分析圖譜如圖 7(a)及 7(b)所示；經由 EDS 圖譜可發現，其主要存在元素為 Cu、O 及 C 元素。其中會偵測到 C 元素的原因應該是保護劑 Triton X-100 長鏈分子裡面所含有 C 元素所致；而含有 O 元素的原因經研判有下列幾種可能：

- 一、為保護劑 Triton X-100 分子裡面所含有之 O 元素。
- 二、在合成的過程當中，有可能因為乳化液滴破裂造成氧化。

三、有可能樣品於酒精清洗的過程中，把保護劑去除而產生部份的氧化。

四、所合成的產物中，就已經含有氧化態的銅。

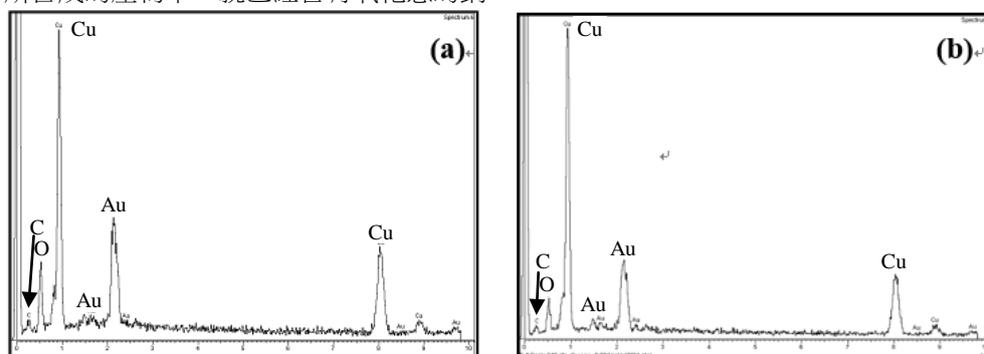


圖 7 氯化銅(a)溶液及(b)蝕刻液所合成出的奈米銅微粒之 EDS 分析(本研究
成果)

3.1.3.2 X 光線粉末繞射分析

實驗使用氯化銅當作鹽類前驅物，所合成的奈米銅微粒之 X 光線粉末繞射分析圖譜，與 JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data) 資料庫之標準圖譜分析得知，實驗得之銅微粒樣品，部分與 Cu_2O 及 Cu 標準圖譜相吻合如圖 8 所示。

由此，可以證實我們所合成之奈米銅微粒中，除了金屬銅之外也含有氧化亞銅，與文獻 Limin 當中所提及在水相中會促成 CuCl_2 形成 Cu_2O 的機制相同。另外，XRPD 圖譜除了可以幫助我們瞭解 Cu 的結晶情形外，更可利用 Scherrer equation 計算公式，來簡略估算結晶的晶粒大小，其公式如下：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D 為晶粒大小(nm)、 K 為接近 1 的常數值(此處以 0.94 代入)、 λ 為 X 射線之波長(0.154 nm)、 β 為繞射峰中最大強度的半高寬(FWHM)、 θ 為布拉格繞射角(Bragg angle)，最後經計算得到氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒粒徑大小約為 20.75 ± 0.01 nm，而以氯化銅蝕

刻液所合成的奈米銅微粒粒徑大小約為 18.95 ± 0.01 nm。

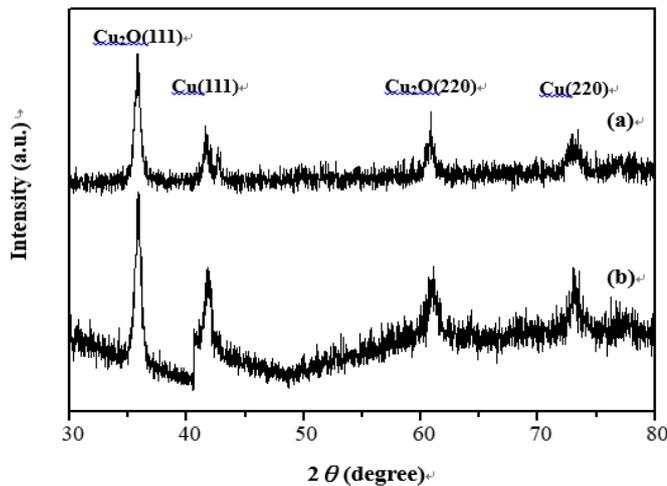


圖 8 氯化銅(a)溶液及(b)蝕刻液所合成奈米銅微粒之 XRPD 分析(本研究成果)

3.2 奈米零價銅表面特性及結構分析

3.2.1 XPS 表面成分分析

XPS 常被用來鑑定材料表面的化學反應是否發生，以及反應生成物的種類。當有化學變化時，原子間的鍵結電荷密度(valence charge density)會重新分佈，促使原子內的各個核心電子的能量產生位移，此能量位移現象稱為化學位移(chemical shift)，各個核心電子的化學位移可由 XPS 直接測出，藉此可判斷反應生成物的種類。

圖 9(a)及圖 9(b)分別為使用氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒與氯化銅蝕刻廢液所合成的奈米銅微粒之 XPS 表面分析的結果，經我們軟體進行分析，圖 9(a)中以已知的 $\text{Cu}(0) = 932.7$ 、 $\text{Cu}(I) = 932.5$ 及 $\text{Cu}(II) = 933.5$ eV 進行 fitting 可得一與 XPS 表面分析結果擬合的一條曲線，由此結果研判在此一奈米銅微粒中含有零價的 Cu、一價 Cu_2O 及兩價 CuO；圖 9(b)中以已知 $\text{Cu}(0) = 932.7$ 及 $\text{Cu}(I) = 932.5$ eV 進行 fitting 可得一與 XPS 表面分析結果擬合的一條曲線，由此結果我們研判在此一奈米銅微粒中含有零價的 Cu 及一價的 Cu_2O 。這些 XPS 光譜數據結果，再以 XPSPEAK 分析軟體進行分析所得到之擬合曲線，

以更確認其不同價數及特性。

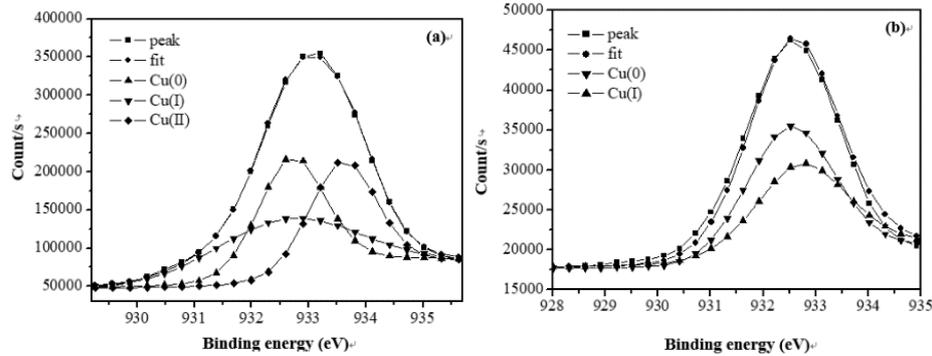


圖 9 使用氯化銅(a)溶液及(b)蝕刻廢液所合成的奈米銅微粒之 XPS 光譜分析(本研究成果)

3.2.2 X 光吸收近邊緣結構性質分析

同步輻射 X 光吸收近邊緣結構之分析結果顯示，實際吸收邊緣能量與氧化價數有關；以銅原子為例(K edge 為 8,979 eV)，一般來說氧化價數會使吸收邊緣位置(通常是取吸收係數曲線躍升區段的第一個反曲點)向較高能量偏移，所以銅的氧化數愈高，其化學偏移量愈大，即由左至右依次為 Cu(0)、Cu(I)與 Cu(II)。

由圖 10 所示，由實驗中所合成之 2 批銅微粒樣品(前驅鹽皆為氯化銅)與數種標準品作比對(包括 Cu(0)、Cu₂O、CuO)，可得知氧化價數為零的零價銅 Cu(0)為最早躍升的曲線，約於能量為 8,977 eV 時有躍升的現象；其次是氧化價數為一的 Cu₂O，約於能量為 8,977.5 eV 時開始躍升；而氧化價數為 2 的 CuO 則約於能量為 8,980 eV 時才有躍升的現象，而本實驗所合成的銅微粒其躍升曲線約為 8,977 eV 附近與氧化價數為零的 Cu(0)以及氧化價數為 1 的 Cu₂O 有相近的躍升點，因此可推論其結構中的 Cu 離子之價數約近似於 0 價與 1 價。

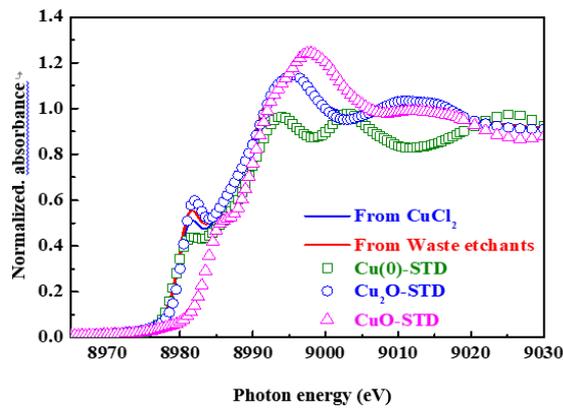


圖 10 前驅物為氯化銅溶液及蝕刻液所合成奈米銅微粒 XANES 光譜分析
(本研究結果)

3.2.3 延伸 X 光吸收精細結構性質分析

本實驗藉由延伸 X 光吸收精細結構性質分析來探討銅離子中心原子之配位原子種類、配位數及鍵長等資訊，希望能進一步了解合成出之銅微粒表面精細結構。由圖 10 所示，2 種樣品經由 Cu(0)之 FEFF 檔進行 fitting 後所算出之配位數為 7.34 與 7.38 與正常的配位數 12 相比之下較小；鍵長的部分分別為 2.69 Å 與 2.64 Å 與第一層 Cu-Cu 鍵結的理論鍵長 2.55 Å 相比之下鍵長稍長，推測可能是因為有氧原子的介入，造成銅原子無法完全呈現配位數 12 的鍵結，所以銅原子間也有可能是因為氧原子的推擠而使鍵長拉長，其中圓圈表示 EXAFS 光譜與 CuO(左)及 Cu₂O(右)最好之擬合(fitting)曲線。由圖 11 所示兩種樣品經由 Cu₂O 之 FEFF 檔進行 fitting 後所算出之配位數為 1.393 與 1.208 與正常的配位數 2 相比較差不多；鍵長的部分分別為 1.85 Å 與 1.829 Å 與第一層 Cu-O 鍵結的理論鍵長 1.848 Å 相差極小。本實驗所合成出的銅微粒中除了含有零價的 Cu 之外也含有一價的 Cu₂O。初步判定所合成的銅微粒已有部分的氧化。

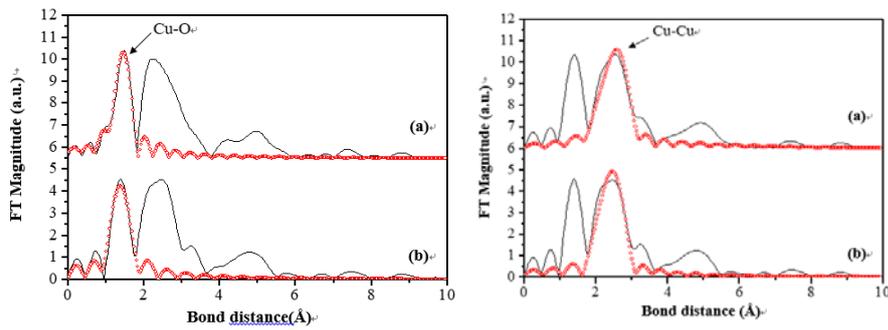


圖 11 氯化銅(a)溶液及(b)蝕刻液所合成奈米銅微粒傅立葉轉換之 EXAFS 光譜分析(本研究成果)

3.3 奈米熱流

3.3.1 奈米流體的配製

一般二階合成製作方法中為達到穩定、持久的懸浮、低團聚現象及不具化學變化等特性，其有效解決方法有下列 3 點：

1. 改變懸浮顆粒的酸鹼值；
2. 使用表面催化劑/分散劑(如 thiol, oleic acid or laurate salts)；
3. 使用超音波震盪。

奈米熱流實驗中所運用的奈米流體，為以二階合成的方式將自行合成的奈米銅微粒分散在純水中所得到的，分散的方法選用上述第 2 及第 3 項合併使用，而分散劑則參考 Xuan 及 Li 的文獻在純水中加入月桂酸鹽類(在此選用的鹽類為月桂酸鈉)。然而在配製奈米銅水溶液的過程中，發現經過酒精清洗過的奈米銅微粒分散在水中時，僅能懸浮大約兩個小時左右，懸浮時間並不能符合我們後續實驗的要求。

在經過一連串的實驗之後得到一項結論，之前因為方便後續儀器的測試，而進行酒精清洗所得到的奈米銅微粒，分散於水中懸浮的時間達不到我們實驗的要求。為此經過反覆的測試發現把合成奈米銅微粒步驟裡分液漏斗所分離的油相直接加入純水中，跳過了酒精

清洗的動作，然後加入相對於奈米銅微粒 9 wt% 的月桂酸鈉經過 10 min 的超音波震盪之後靜置可維持懸浮狀態達 7 hr 以上，已經可以滿足後續實驗所需要的懸浮時間。圖 14 為 Choi 及 Eastman 等人(Choi and Eastman, 2001)將奈米銅微粒分散在乙二醇所得之 TEM，Choi 實驗團隊運用了暫態熱線法(THW 法)並套入方程式求得下述兩種圖形。圖 14 為 3 種不同狀況下的奈米銅微粒其體積分率與導熱度比的關係圖，由圖中我們可發現以下幾點現象：

1. 經過酸處理的銅微粒，其導熱度會比未經過酸處理高。
2. 在製備後 2 天內被測試的新鮮奈米流體，比放了 2 個月才測量的流體，呈現了稍高的熱傳導度。
3. 所被測量的奈米流體之熱傳導度都有明顯的增加。

圖 12 為圖 14 再加入 2 種金屬氧化物，比較其熱傳導度體積分率與的結果，由圖中 15 可以明顯的看出不管是金屬或是金屬氧化物的奈米流體的熱傳導度，都隨著體積分比而接近線性，而金屬氧化物的奈米流體其熱傳導度的比值遠小於無氧化的金屬奈米流體。圖 13 為利用氯化銅溶液所合成之奈米銅微粒分散於純水中之 TEM 分析。圖 16 為以溫度上升的比率(T/T_0)與添加奈米銅微粒的重量百分比 0.1、0.2、0.3、0.4 及 0.5 wt% 所作的曲線，由曲線的趨勢可以很清楚地了解溫度上升的比率(T/T_0)，會隨著添加的奈米銅微粒的百分率增加而升高，由此可研判隨著添加的奈米銅微粒的百分率增加，而熱傳導度也會跟著增加。

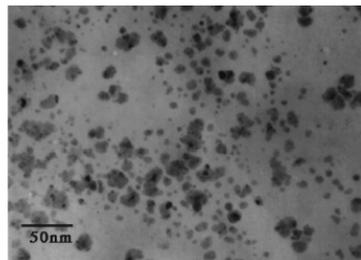


圖 12 奈米銅微粒分散於乙二醇中之 TEM 分析(本研究成果)

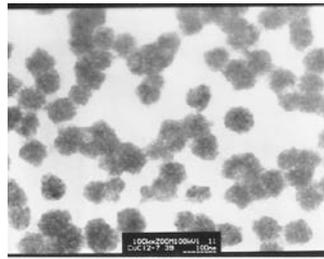


圖 13 氯化銅溶液合成奈米銅微粒分散純水中之 TEM 分析(本研究成果)

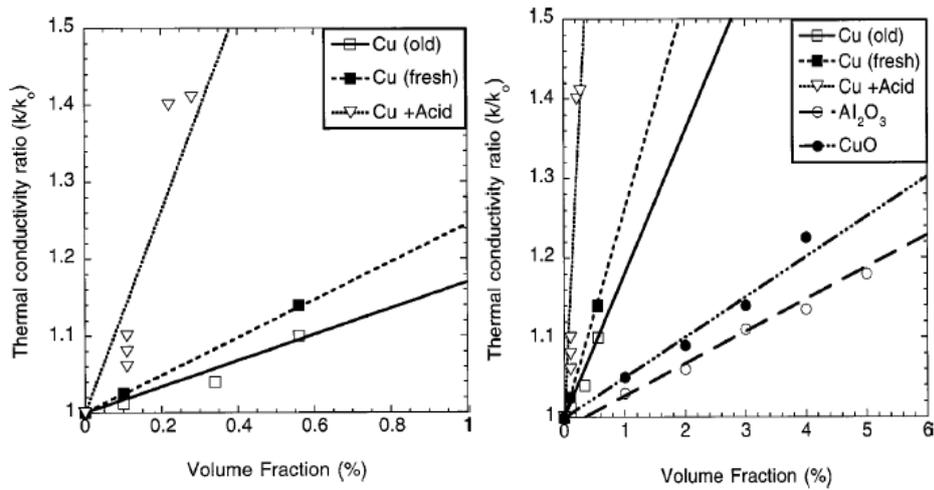


圖 14 不同性質奈米銅微粒分散乙二醇所得體積分率與熱傳導關係(Choi and Eastman, 2001)

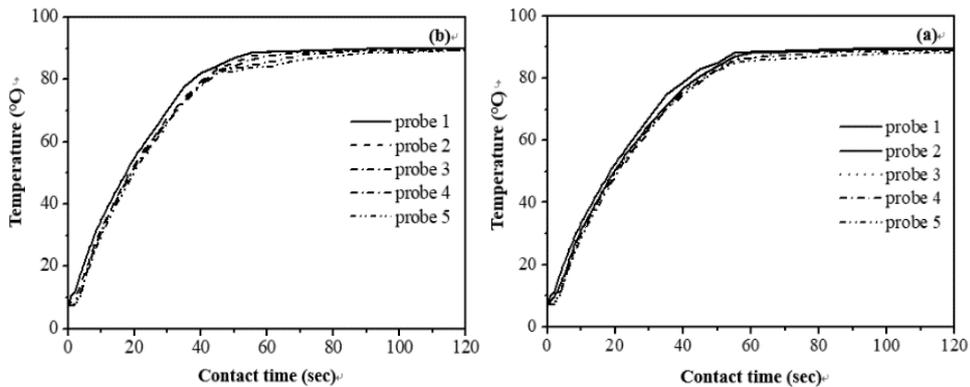


圖 15 金屬與金屬氧化物之體積分率與熱傳導度的關係(本研究成果)

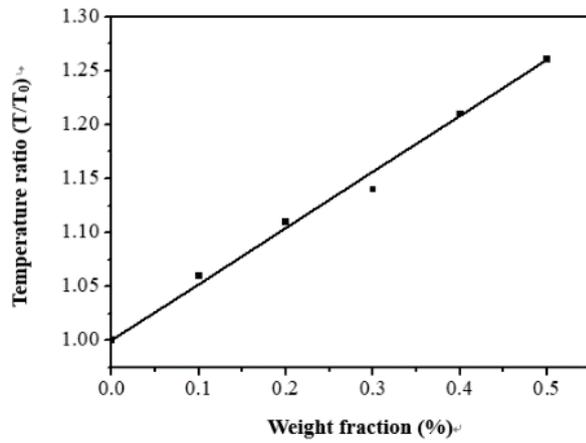


圖 16 奈米銅微粒分散在純水中所得之重量百分率與溫度上升比率之關係(本研究
研究成果)

3.3.2 奈米流體熱通量之推導

1962 年 Hamilton and Crosser 提出一預測兩相混合物熱傳導係數的模型，用來計算當兩相熱傳導係數比大於 100 時的固-液混合物的熱傳導係數(室溫下的銅，其熱傳(k = 369)比水(k = 0.56)大了將近 700 倍，故可適用：

由式(3-1)我們可以算出添加了 0.1 wt% ~ 0.5 wt% 奈米銅微粒之奈米流體的理論

$$k_{mix} = k_{H_2O} \times \frac{H_2O_{wt\%}}{H_2O_{wt\%} + C_{Cu_{wt\%}}} + k_{Cu} \times \frac{C_{Cu_{wt\%}}}{H_2O_{wt\%} + C_{Cu_{wt\%}}} \quad (3-1)$$

熱傳導係數如表 3.1 所示，再將其導入傅立葉熱傳定律：

$$q_x = -k \frac{dT}{dX} \quad (3-2)$$

128 利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱交換器性能之研究

將所算出的熱傳導係數導入傅立葉熱傳定律(式 3-2)可得一連串的熱通量 q 值,再將 q 值對時間做圖可得圖 17,由圖 17 中可以很明顯的看出,奈米流體中隨著奈米銅微粒重量百分率的增加,所得到的 q 值也越大,添加 0.5 wt%與 0.1wt%的比值可達到 2.5 倍,由此可知隨著奈米銅微粒重量百分率的增加,相對的溫度上升的速率也會跟著增加(即 $-\Delta q/\Delta t$ 之斜率較大)。因此推斷隨著奈米流體中奈米銅微粒重量百分率的增加,其熱傳的效率也會跟著增加。 $\text{CuO-H}_2\text{O}$ 奈米流體用於增強導熱性,如圖 18 所示, CuO 的熱導率在接近 90 W/mK 的氧化物中是最高的。其在幾種流體例如水、乙二醇和礦物油中以奈米分散體形式的使用清楚地表明相應導熱率的顯著增強(Sone *et al.*, 2017)。

奈米流體研究傳統的基礎流體如水,乙二醇(EG)的傳熱性能可以通過含有金屬奈米顆粒的奈米流體來改善,濃度範圍從 0.001~50 wt%。很明顯地與其他奈米粒子相比,銅奈米流體會顯示出更高的導熱性能。這項工作揭示在超聲作用下,製備含水和 EG 作為基液的穩定均勻的銅奈米流體的含水懸浮液的嘗試。圖 19 顯示在 298 K 下具有不同濃度的 CuNP(A1)的奈米流體的熱導率增強。發現對於基礎流體水和 EG,熱導率的增加分別為 25.99~367.58%和 7.37~365.66%。從結果可知,較高的熱導率是由於較高的比表面積以及較高的 CuNPs 顆粒濃度。文獻提到觀察到的增強的主要因素是 NP 的布朗運動。然而,在固液界面和 NP 團聚中存在奈米層可能是此增強的主要貢獻機制。還觀察到在相同的 wt%和溫度下,Cu 水奈米流體顯示出比 Cu-EG 奈米流體系統更高的導熱率值(Sreeju *et al.*,2016)。

表 2 添加不同重量百分率奈米銅微粒所合成之奈米流體理論熱傳係數

添加百分率	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
熱傳係數	0.93	1.29	1.66	2.02	2.39

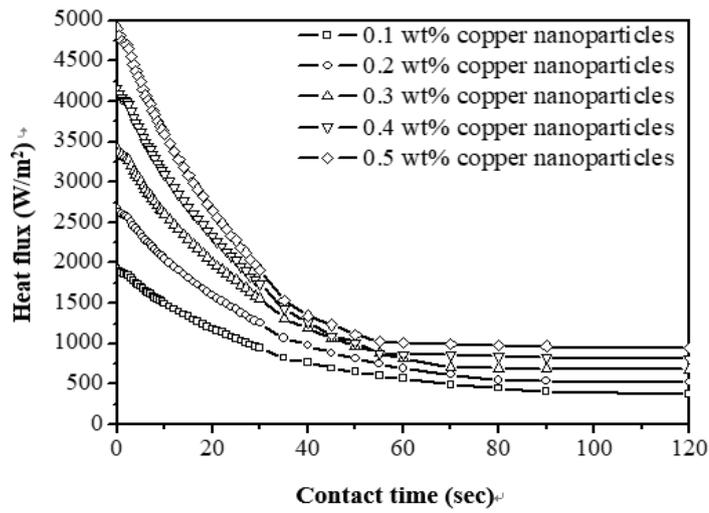


圖 17 添加不同重量百分率奈米銅微粒之熱通量遞減速率關係(本研究成果)

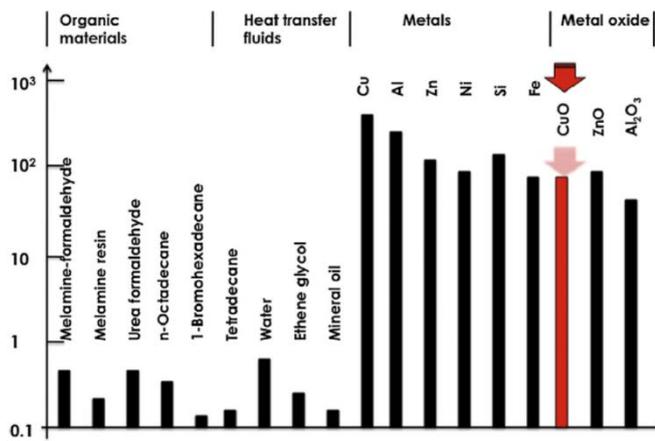


圖 18 各種有機材料、傳熱流體、金屬和氧化物之熱導率(Sone et al., 2017)

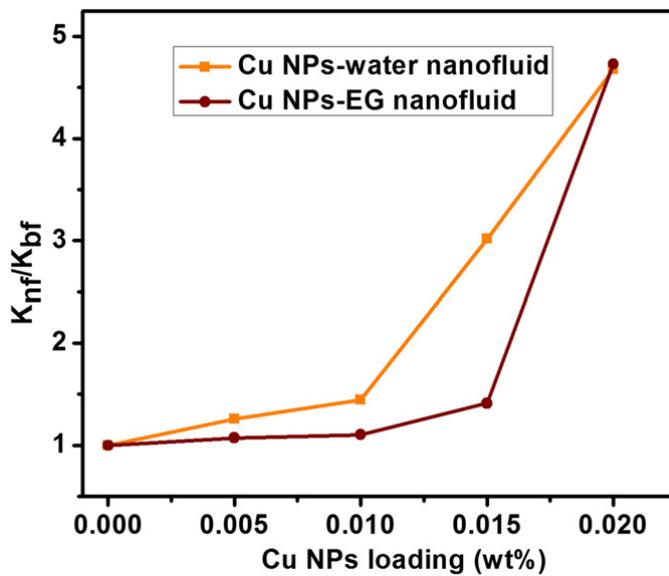


圖 19 不同銅負載量在 298 K 下 CuNPs-水和 CuNPs-乙二醇奈米流體的熱導率增強(Sreeju *et al.*, 2016)

四、結論與建議

探討使用氯化銅蝕刻廢液當作鹽類前驅物時，運用微乳化的技術將蝕刻廢液中的有價金屬銅回收並將其奈米化，而後將其分散於純水中製成奈米流體，並經過實驗求得金屬微粒分散於流體中對流體熱傳導度的影響。其中實驗所使用的氯化銅蝕刻廢液為觀音工業區某廠商所提供。茲將本實驗的結論摘錄如下：

1. 由文獻(Limin *et al.*,1997)中，可得知本研究可以在常溫常壓的情況下進行合成奈米銅微粒，此點不論在合成或是應用更甚至是工業上生產是絕對有利的。此外，本研究以氯化銅蝕刻廢液取代文獻(Limin *et al.*,1997)中的氯化銅溶液當作鹽類前驅物，經由 TEM、XRPD 等儀器的鑑定，得知本研究成功地製備出奈米級(約 20~70 nm)的銅粉微粒。
2. 實驗進行中以酒精當作清洗劑的步驟，其主要的功能是為了各種儀器分析的方便而加入，所以往後在運用上如果可以省略此步驟，或是以其他更方便的界面活性劑代替

TX-100，將可以節省物資或時間上的耗費。

3. 由 Scherrer equation 計算後得到本實驗所合成之奈米銅微粒粒徑約為 20 nm，與 TEM 及 FE-SEM 分析所觀察的結果相符。經過調整 pH 值的實驗中發現，氯化銅蝕刻廢液的 pH 值在經過調整至 2 以上時，才有可能合成出奈米銅微粒，而且經過 FE-SEM 及 TEM 分析得知 pH 值越高，粒徑有變小的趨勢。
4. 由 XANES 及 EXAFS 分析中得知本實驗所合成之奈米銅微粒其價數介於 0 價與 1 價之間，與 Cu(0)之 FEFF 檔進行 fitting 所算出之配位數與標準值相比較小，而比較標準鍵長比標準值稍長，研判是氧原子推擠的關係使得鍵長拉長。
5. EDS 測定得知在本實驗所合成出的奈米銅微粒中含有 O 元素，再經 XRPD 圖譜判別出奈米銅微粒中含有 Cu 及 Cu₂O 的 peak，亦佐證並吻合 XANES 及 EXAFS 分析。
6. 從 XPS 表面分析經由 XPSPEAK 分析軟體進行分析所得到的擬合曲線，可發現由氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒其表面含有零價的 Cu、1 價的 Cu₂O 及 2 價的 CuO、而以氯化銅蝕刻廢液所合成的奈米銅微粒其表面含有 0 價的 Cu 及 1 價的 Cu₂O，此一結果也可以解釋，在 XPS 縱深分析時得到以氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒，其氧化膜為何較厚的原因。
7. 在 XANES 與 XPS 表面分析中最大的不同為 XPS 表面分析的擬合曲線中含有兩價的 CuO，研判可能是在樣品打錠的過程中氧化成 CuO 所致。本實驗所合成出之奈米銅微粒中含有 Cu 及 Cu₂O，雖然與文獻(Limin *et al.*,1997)中所合成出的結果相同，但所合成出之奈米銅微粒如果要當作觸媒或是其他用途時，則需要再進一步的加以純化。
8. 經由自行設計的熱傳導實驗機所進行的測試，可發現溫度上升的比率，有隨著添加的奈米銅微粒重量百分比增加而增加的趨勢，由此可得知隨著奈米銅微粒重量百分比的增加，熱傳的效果有上升的趨勢。
9. 經由方程式的推導可發現奈米流體中隨著奈米銅微粒重量百分率的增加，所得到的 q 值也越大，由此可知隨著奈米銅微粒重量百分率的增加，相對的溫度上升的速率也會跟著增加(即 $-\Delta q/\Delta t$ 之斜率較大)。因此推斷隨著奈米流體中奈米銅微粒重量百分率的增加，其熱傳的效率也會跟著增加。

參考文獻

- 許欽淳(2003)，奈米流體應用於微迴路式熱管之研製，碩士論文，淡江大學機械與機電工程研究所。
- 楊儒傑、李亮三(2002)，奈米流體增進熱傳的現象，化工技術，第10卷第12期，100-114。
- 經濟部工業局(2000)，ISO14000系列-電路板業環境技術與建制環境管理系統指引。
- 經濟部工業局(2009)，印刷電路板業資源化應用技術手冊。
- 劉博滔、黃一德、王啟川(2004)，高熱傳特性奈米流體之探討，能源季刊，第34卷第1期，117-128。
- 林忠舜(2003)，「利用酸鹼中和法由氯化銅酸性蝕刻廢液製備奈米氧化銅微粒之研究」，碩士論文，元智大學化學工程研究所。
- 魏維瑜(2003)，奈米流體應用於熱管之熱傳分析，碩士論文，淡江大學機械與機電工程研究所。
- 台灣同步輻射研究中心(2000)，X光粉末繞射及X光吸收光譜暑期訓練課程講義。
- 牟中原、陳家俊(2000)，「奈米材料研究發展」，科學發展月刊。
- 楊智雄(1990)，「氯化銅蝕刻液之監控」，電路板資訊，第30期，91-93。
- Abb P.T. (1999), Colloidal insulating and cooling fluid, European Patent, US5863455.
- Chiha M., Samar M.H., and Hamdaoui O. (2006), Extraction of chromium(VI) from acid aqueous solution by a liquid surfactant membrane (LSM), Desalination, 194: p 69–80.
- Choi S.U.S. and Eastman J.A. (2001), Enhanced heat transfer using nanofluids, European Patent, US6221275.
- Clair N. S., McCarty L. M., and Parkin F. P. (1994), Chemical for Environmental Engineering, 4th ed.: p 152-173

- Kebllinski P., Phillopt S.R., Choi S.U.S., and Eastman J.A. (2002), Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (Nanofluids), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(4): p 855-863.
- Keskitalo T., Tanskanen J., and Kuokkanen T. (2007), Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste, *Resources, Conservation and Recycling*, 49(3): p 217-243.
- Limin Q., Jiming M., and Julin S. (1997), Synthesis of copper nanoparticles in nonionic water-in-oil microemulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2): p 498-500.
- Liu S., Hou H., Liu X., Duan J., Yao Y., Liao Q., Li J., and Yang Y. (2017), Recycled hierarchical tripod-like CuCl from Cu-PCB waste etchant for lithium ion battery anode, *Journal of Hazardous Materials*, 324(B): p 357-364.
- Mdlovu, Chiang C.-L., Lin K.-S., and Jeng R.-C. (2018), Recycling copper nanoparticles from printed circuit board waste etchants via a microemulsion process, *Journal of Cleaner Production*, 185: p 781-796.
- Sone B.T., Diallo A., Fuku X. G., Fakim A.G., and Maaza M. (2018), Biosynthesized CuO nano-platelets : Physical properties & enhanced thermal conductivity nanofluidics, In Press.
- Sreeju N., Rufus A, and Philip D. (2016), Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications, *Journal of Molecular Liquid*, 221: p 1008-1021.
- Vaškėlis A., Juškėnas R., and Jačėiauskienė J. (1998), Copper hydride formation in the electroless copper plating process: in situ X-ray diffraction evidence and electrochemical study, *Electrochimica Acta*, 43(9): p 1061-1066.
- Xuan Y. and Li Q. (2000), Heat transfer enhancement of nanofluids, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 21(1): p 58-64.

134 利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅及其提升熱交換器性能之研究

Yang J. and Pal R. (2004), Effects of aqueous-phase acidity and salinity on isotonic swelling of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions, *Journal of Membrane Science*, 244: p 193–203.

綠色材料與永續物料專題

有害垃圾焚化飛灰之無害化與資材化

邱孔濱*、張坤森**

摘 要

本文主要探討非木柵廠 MSWI 飛灰進行無害化與資材化之可行性，首先依據法規及參考木柵廠飛灰水洗後之條件，非木柵廠 MSWI 飛灰應先加以無害化處理，使其 TCLP-重金屬濃度及戴奧辛含量低於法規限值，成為無害飛灰(NHFA)；其後若水溶性氯離子含量 $> 1.0\%$ ，依據過去本研究室研發成果，可將 NHFA 再利用製成紅磚(可達 CNS3 種磚之規範)及瓷磚(可符合舊有 CNS 陶質地磚之規範)。此外，本研究室亦精進研發將非木柵廠 MSWI 飛灰處理至水溶性氯離子含量 $< 1.0\%$ 之無害化目標，故亦可成為水泥煨燒添加料。考量我國水泥、紅磚、瓷磚及 NHFA 之主成分與年產量/胃納量，評估未來非木柵廠 MSWI 飛灰無害化後可全數資材化作為水泥煨燒生料，亦可作為水泥、紅磚及瓷磚原料等，以開拓多元市場需求。最後，提出 2 項我國非木柵廠 MSWI 飛灰再利用之發展策略，期能解決飛灰固化掩埋場已漸不足之困境，並開創飛灰循環經濟之未來遠景。

【關鍵字】垃圾焚化、飛灰、無害化、資材化、循環經濟

*國立聯合大學材料與化學工程博士學位學程 博士生

**國立聯合大學環境與安全衛生工程學系 教授

一、前言

都市垃圾焚化(municipal solid waste incineration, MSWI)可大幅減容及減量，亦可將焚化產生之熱能轉為電能，已係我國循環經濟成功實例之一。2012 年起迄今我國都市垃圾焚化處理比例已達 97%(其餘為掩埋)。2017 年營運中 24 座大型垃圾焚化廠之焚化處理量為 6,266,855 公噸、售電量為 2,496,357 千度，售電所得高達 43.3 億元！惟垃圾焚化處理後亦產生 198,104 公噸之 MSWI 飛灰，約佔焚化處理量 3% (環保署，2018)。

MSWI 飛灰經毒性特性溶出程序(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)試驗，Pb 及/或 Cd 常逾管制限值，另戴奧辛偶逾總毒性當量限值，故被認定為有害事業廢棄物(張坤森等人，2012a)。依據「一般廢棄物回收清除處理辦法」，MSWI 飛灰除再利用外，應採穩定化法、熔融法或其他經中央主管機關許可之處理方法，處理至低於有害事業廢棄物認定標準(重金屬毒性特性溶出程序溶出標準及戴奧辛總毒性當量濃度標準)，始得進行最終處置；此外，依據「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」，有害 MSWI 飛灰不得與無害之底渣混合貯存及處理。

2010 年木柵焚化廠進行 MSWI 飛灰水洗穩定化處理，達到低於有害事業廢棄物認定標準後，以 $\leq 1.0\%$ 比例再利用作為卜特蘭 I 型水泥之生料，開創我國 MSWI 飛灰資材化之先例。惟其他 23 座焚化廠因空氣污染防制設備(air pollution control devices, APCDs)與木柵廠不同，故 MSWI 飛灰 TCLP-Pb 濃度及水溶性氯離子含量普遍較高，無法直接比照木柵廠模式辦理，因此仍採添加水泥及重金屬穩定劑將飛灰固化/穩定化處理，其後再予以最終掩埋處置。經固化/穩定化後之飛灰穩定化物重量約為生飛灰 1.5 倍，亦即我國每年約產生 30 萬公噸飛灰穩定化物，不僅未符合「減量化、資源化」之廢棄物處理原則，亦已面臨飛灰穩定化物公有掩埋場不足及衍生污染土壤/地下水之潛在危害。有鑑於此，產官學界應共同合作，開發或應用新穎之飛灰無害化及資材化技術，以取代現行之固化掩埋，促使我國非木柵廠之 MSWI 飛灰亦能朝零廢棄與循環經濟方向發展。

二、MSWI 飛灰之特性

一般大型垃圾焚化廠之焚化溫度介於 850~1,050 °C，垃圾中沸點低於操作溫度之物質經焚化、氧化及/或氯化等反應後隨粒狀物飄散至鍋爐、節熱器及 APCDs，部分氣狀物因

冷凝而凝附於粒狀物成為飛灰之一部分，其餘氣狀物則飄至煙囪而逸散(Hasserliis and Licata, 1996; Quina et al., 2008)。MSWI 飛灰主要組成爲 Ca、Cl、Na、K、Al、Si、Fe、Zn、Pb 及 Cd 等無機化合物，另有少量未燃物、微量戴奧辛(dioxins, DXN)及多環芳香烴(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)等。此外，為去除酸性氣體(HCl、NO_x、SO_x 等)及 DXN，多採噴入鹼性物質(我國多為消石灰)及粉狀活性碳(powder activated carbon, PAC)。噴入之鹼性物質及飛灰中原有之 Ca、Mg、Na、K 等鹼金屬及鹼土金屬之氯化物/氧化物，使得 MSWI 飛灰為高鹼性物質(pH 常介於 10.5~12.3) (Quina et al., 2008; Lam et al., 2010)；另噴入之 PAC 因粒徑介於 MSWI 飛灰粒徑範圍(約 1~300 μm)，故亦成為飛灰之一部分。

在 MSWI 飛灰之 DXN 方面，若進廠廢棄物未有逾常態之有機氯化物(即較少 DXN 前驅物)、焚化溫度控制正常(未有< 900 °C 低溫燃燒)、進入袋式集塵器前快速降溫(< 250 °C 避免產生 de novo 合成反應)等，飛灰 DXN 檢測應可通過法規標準。2006 年底我國將 DXN 檢測之 TCLP 試驗溶出濃度標準(0.001 mg/L)改為以有機溶劑萃取之 DXN 總毒性當量總量標準(1.0 ng I-TEQ/g)；長年定期檢測國內各焚化廠飛灰之 DXN 結果，絕大多數符合法規標準。

在 MSWI 飛灰之粒徑方面，飛灰之粒徑大小視匯集處而定；基本上愈前端、飛灰粒愈大。因國內大型垃圾焚化廠前端為鍋爐、節熱器或有 APCDs 之旋風集塵器(cyclone)、靜電集塵器(electrostatic precipitator, EP)，故飛灰粒徑較大；後端多採半乾式洗滌塔(semi-dry scrubber)及袋式集塵器(bag house)，或濕式洗滌塔(wet scrubber)及選擇性觸媒反應器(selective catalytic reactor, SCR)，故飛灰粒徑較小。國內 24 座大型垃圾焚化廠中木柵廠 APCDs 與其他廠明顯不同，故 MSWI 飛灰特性亦有所不同，分述如下：

1. 木柵焚化廠之飛灰：APCDs 主要為「靜電集塵器 + 濕式洗滌塔 + 選擇性觸媒反應器」

木柵廠之 MSWI 飛灰係由鍋爐、節熱器與靜電集塵器匯集、未有任何添加物之飛灰，亦即為原始飛灰(original fly ash, OFA)。至於其濕式洗滌塔添加消石灰產生之洗滌灰，因飛灰已與消石灰反應，故為反應飛灰(reacted fly ash, RFA)；此反應飛灰循廢水收集管道進入廢水處理廠，最終成為污泥。木柵廠飛灰(即原始飛灰)特性如下：(1)物理形態：因係 APCDs 前端匯集之飛灰，故粒徑較大，狀似輕質細砂土且顏色偏土黃色。(2)CaO 含

量：因未噴入消石灰，故 CaO 均來自垃圾焚化所產生，含量較低(約 14~20%)。(3)水溶性氯離子含量：因匯集之飛灰位於 APCDs 前端，故僅攔截前端已冷凝且凝附飛灰之氯鹽，故水溶性氯離子含量亦較其他 23 廠為低(約 10~16%)。(4)TCLP-重金屬：因匯集飛灰為 APCDs 前端之原始飛灰，故 TCLP-重金屬檢測，常係 Cd (部分為 Cd 及 Pb)逾管制標準(張坤森等人，2012a)。

2. 其他 23 座垃圾焚化廠之飛灰：APCDs 主要為「半乾式洗滌塔 + 袋式集塵器」

其他 23 座垃圾焚化廠匯集之 MSWI 飛灰為鍋爐、節熱器(或另有旋風集塵器)之 OFA 及半乾式洗滌塔、袋式集塵器之 RFA(已添加消石灰、PAC)。此類之焚化廠飛灰特性如下：(1)物理形態：因反應飛灰數量約 3 倍原始飛灰數量，故共同匯集後飛灰物化性質受反應飛灰影響較大；此類飛灰粒徑細小且呈粉狀，顏色偏灰白至灰黑色。(2)CaO 含量：因半乾式洗滌塔噴入消石灰量約反應飛灰 50~60%，故 CaO 不僅來自垃圾焚化所生，亦加入噴入之消石灰，因此 CaO 含量較高(約 20~28%)。(3)水溶性氯離子含量：因匯集 APCDs 全部之飛灰，故所有已冷凝且凝附飛灰之氯鹽均被匯集，因此水溶性氯離子含量高(約 20~30%)。(4)TCLP-重金屬：因共同匯集飛灰中反應飛灰數量約 3 倍原始飛灰數量，故 TCLP-重金屬檢測，常係 Pb (部分為 Pb 及 Cd)逾管限制值(張坤森等人，2012a)。

經由上述分析比較，可知木柵焚化廠飛灰因粒徑大、狀似輕質砂土、CaO 含量與水溶性氯離子含量較其他 23 廠為低，故較易經由水洗將其水溶性氯離子含量降低至<1.0%，而可作為水泥煅燒之生料。至於其他 23 座焚化廠，若循木柵焚化廠水洗之程序與作法，將不易達到相同之結果。因此，開發及驗證非木柵廠 MSWI 飛灰之無害化及後續資材化技術，實係目前重要之課題。

三、MSWI 飛灰之處理方式、無害化與資材化

3.1 國內外 MSWI 飛灰之處理方式

探究國內外 MSWI 飛灰主要處理方式，包括：(1)水泥固化/穩定化、(2)水洗後作為水泥生料、(3)熔融與熱處理、(4)飛灰與底渣共同掩埋、(5)貯存廢棄礦坑等。就我國法令及環境狀況，評估各處理方式如下：

1. 水泥固化/穩定化：本法係世界上最常用及我國多年來使用之方法，雖然技術層次低、

易操作，然而飛灰穩定化物無法再利用、固化後仍須獨立掩埋，不僅增加處置成本、耗用大量掩埋空間，且有害物質亦有再溶出之風險。目前我國部分縣市(基隆市、桃園市、苗栗縣部份、台中市部份、彰化縣及嘉義市)已無公有飛灰穩定化物掩埋場，而需運至私有掩埋場，已顯現飛灰穩定化物掩埋場不足之危機。故應積極開發及應用飛灰再利用技術，淘汰現有飛灰固化/穩定化作法。

2. 水洗後作為水泥生料：日本部分焚化廠採用此處理方式，另我國木柵焚化廠經多年努力，2010 年起正式將該廠水洗飛灰再利用作為水泥煅燒生料，開啟我國 MSWI 飛灰再利用之扉頁。惟國內其他焚化廠飛灰水溶性氯離子含量較高，故難以比照木柵廠之水洗模式。因此，開發去除較高水溶性氯鹽之技術，極具實務之需要性。
3. 熔融與熱處理：國際上僅有日本部分焚化廠將 MSWI 飛灰與底渣共同高溫熔融(法國有一較小規模之熔融廠)，惟此法成本過高(逾 1 萬元/公噸)，故此類焚化廠亦漸減少。另在熱處理方面，環保署 2014 年通過「台灣區電弧爐煉鋼業廢棄物共同處理體系設立變更計畫環境影響差異分析報告」，同意台灣鋼聯公司示範驗證計畫，處理台北市北投、內湖焚化廠 530 公噸水洗後飛灰(水溶性氯離子含量約 1%)，以約 8~10% 之水洗飛灰替代部分消石灰、石灰、碳酸鈣(台灣鋼聯公司，2013；環保署，2014)。惟其後因種種原因，迄今未正式進行。
4. 飛灰與底渣共同掩埋：目前美國多數州及新加坡採此處理方式，惟各國法令不同，包括我國之世界大多數國家，依法不得將 MSWI 飛灰與底渣混合掩埋。2012 年初環保署提出「推動廢棄資源物填海造島方案」(其後改為「推動安定化無害化廢棄資源物填海造島(陸)政策」)，擬仿效新加坡實馬高島、日本大阪灣([註]：大阪灣填海造地之鳳凰計畫包括「安定型」掩埋—以營建廢棄物、廢土、金屬、玻璃等無污染海水風險之廢棄物為主、「控管型」掩埋—以 MSWI 灰渣、爐渣、下水道污泥等可能污染海水之廢棄物為主；張子敬，2011)，將較安定之不適燃廢棄物、爐渣、營建廢棄物等填海造島(陸)，以解決廢棄物最終處置用地問題。未來是否進一步將 MSWI 飛灰與底渣混合而掩埋於填海造島(陸)中，除涉及與目前法令相違外，亦有諸多變數。
5. 貯存廢棄礦坑：目前德國、澳州、英國容許採此作法，惟台灣罕有此類乾燥、無淹水之虞之廢棄礦坑，且 MSWI 飛灰為有害事業廢棄物，依法不得貯存逾 2 年。此外，台灣地窄人稠、環保意識高，故幾乎不可能採此類貯存方式。

3.2 我國 MSWI 飛灰之無害化考量

依據我國有害事業廢棄物認定標準，MSWI 飛灰須檢測之有害項目有二：(1)TCLP-重金屬、(2)DXN 總量。一般正常廢棄物及正常焚化操作下，MSWI 飛灰 DXN 總量常低於管制值(1.0 ng I-TEQ/g)；至於 TCLP-重金屬多數均係 Pb 及/或 Cd 逾管制值，常約管制值 2~4 倍。因此，相較下，若欲將飛灰有害物質去除至低於管制值，宜優先去除飛灰之重金屬。此外，MSWI 飛灰中之水溶性氯鹽雖非有害物質，卻因水溶性氯離子可能影響資材化產品之品質及/或其結構強度等，故應盡可能降低其含量；非木柵廠 MSWI 飛灰水溶性氯離子含量約 20~30%，若欲同木柵廠水洗灰之水溶性氯離子含量達到< 1%，則水溶性氯鹽相對去除率須最高。

綜上所述，進行 MSWI 飛灰之無害化，必須同時考量 TCLP-重金屬濃度、DXN 總量及水溶性氯離子含量，分析如下：

1. 目標與去除率：MSWI 飛灰無害化必須達到「重金屬無害、DXN 總量無害、盡可能去除水溶性氯鹽」之最佳化目標；常態下此 3 項物質之去除率分別約 50~75% (達到 Pb 及 Cd 無害)、不需去除或< 50% (達到 DXN 無害)、約 95~97% (達到水溶性氯離子含量< 1.0%)，概念圖如圖 1。

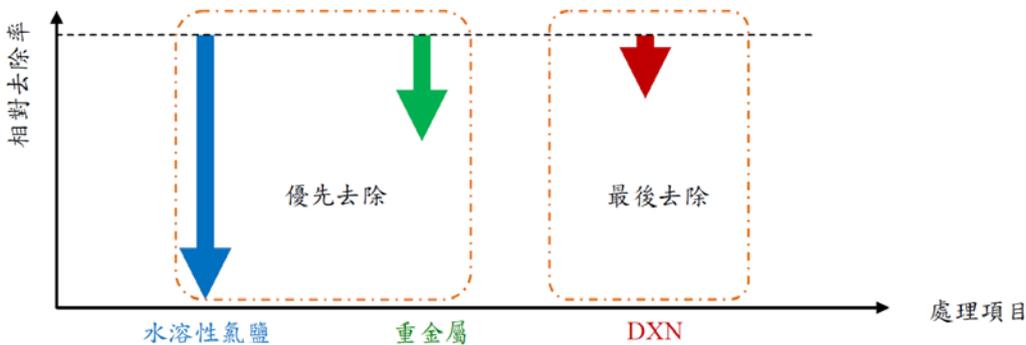


圖 1 去除 MSWI 飛灰有害物質(重金屬、DXN)及水溶性氯鹽之考量概念圖

2. 去除順序之考量：考量去除順序必須兼顧去除難易度、去除物質之性質及再利用產品。就去除難易度而言，理應與去除率呈正相關，因去除率呈：水溶性氯鹽 > 重金屬 > DXN，故其相對去除難度亦呈：水溶性氯鹽 > 重金屬 > DXN。另就去除物質之性質而言，水溶性氯鹽易溶於水而去除，重金屬則視其化合物物種之性質而定；至於 DXN 為脂溶性有機物，不溶於水、酸、鹼中，僅在高溫、有機溶劑、UV 下可能去除。最後就再利用產品而言，若產品為水泥、混凝土等，應盡可能將水溶性氯離子含量降低至 < 1.0 %；惟若產品製程有 > 800 °C 高溫程序，如紅磚、水泥、瓷磚等之製程，則可藉該高溫程序將 DXN 去除。經由上述綜合性考量，若以水為萃取劑/溶劑，則去除水溶性氯鹽並同時溶出(及/或穩定化)重金屬，應為 MSWI 飛灰無害化優先目標；其後，再視再利用產品用途，去除 DXN，見圖 1。

3.3 我國 MSWI 飛灰之資材化分析

我國非木柵廠之 23 座焚化廠 MSWI 飛灰欲朝再利用方向進行資材化，必須先探討無害化後 NHFA 之主要組成，再評估 NHFA 組成與欲製成再利用產品組成之異同處及解決之道，製成再利用產品後亦須驗證再利用產品是否符合相關規範，才能確保 MSWI 飛灰無害化後之資材化確實可行。惟就實際面而言，除前述外，另須考量 NHFA 作為再利用產品之市場胃納量、運作機制及經濟可行性等，如此才能真正達到 MSWI 飛灰之循環經濟。緣此，依據 MSWI 飛灰性質探討可能再利用製成之 3 項產品：卜特蘭水泥、紅磚及瓷磚，並針對其主要組成及數量進行下列分析。

1. MSWI 飛灰與再利用產品之主要組成分析

彙整非木柵焚化廠 MSWI 飛灰及三 3 項可能再利用產品之主要組成如表 1。由表 1 可知 MSWI 飛灰 CaO 高居第一(約 27~41%)，其次為 Cl(總氯約 30~34%，水溶性氯離子含量約 20~26%)，其餘為 SiO₂(約 2~3%)、Fe₂O₃(約 1~2%)、Al₂O₃(< 1%)、MgO(< 1%)。另比較卜特蘭水泥、紅磚、瓷磚 3 者 CaO、SiO₂、Al₂O₃組成明顯與 MSWI 飛灰有異；此外，卜特蘭水泥之水溶性氯離子含量須 < 0.02%。

表 1 非木柵廠 MSWI 飛灰及可能再利用產品之主要組成

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cl _T (Cl ⁻) ^e (%)	我國年產量 (公噸/年)
MSWI 飛灰(非木柵廠) ^a	27~41	2~3	< 1	< 1	1~2	30~34 (20~26)	約 20 萬 ^f
卜特蘭水泥 ^b	61~67	19~23	3~6	0~6	0~6	– (< 0.02)	約 1,088 萬 ^g
紅磚 ^c	2~5	50~60	20~30	< 1	0~7	ND	約 166 萬 ^{g,h}
瓷磚(石英磚) ^d	< 1	58~75	15~28	< 1	< 1~1	ND	約 119 萬 ^{g,i}

a: 陳麗萍, 2013. b: Wikipedia, 2018. c: Punmia et al., 2003. d: Sánchez et al., 2010. e: Cl_T: total chloride, Cl⁻: water-soluble chloride. f: 環保署, 2018. g: 經濟部統計處工業產銷動態調查, 2018. h: (720 x 10⁶塊/年) x 2.3 kg/塊 [平均質量] x 10⁻⁴ 萬公噸/kg = 166 萬公噸/年. i: (36,721 x 10³ m²/年) x 0.012 m [平均厚度] x (2.7 x 10⁻⁴萬公噸/m³) [平均密度] = 119 萬公噸/年.

另水萃取後飛灰(非木柵廠)、水淬高爐石與卜特蘭水泥之主要組成詳見表 2。比較表 1 及 2 可知，MSWI 飛灰經水萃取後，水溶性物質大量轉移至液相，使水萃取後且經烘乾破碎之固相飛灰之 CaO、SiO₂及 Al₂O₃等不減反升，尤以水萃取後飛灰(非木柵廠)之 CaO 最為顯著(因飛灰中水溶性氯鹽高達 20~26%幾乎轉移至液相)，且水萃取後飛灰所含之 CaO、Al₂O₃、MgO、Fe₂O₃等已近似卜特蘭水泥成份，惟 SiO₂明顯不及卜特蘭水泥。

表 2 水萃取後飛灰(非木柵廠)、水淬高爐石與卜特蘭水泥之主要組成

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cl _T (Cl ⁻) ^d (%)
水萃取後飛灰(非木柵廠) ^a	60~70	3~5	1~2	1~2	0~5	9~13 (7~10)
水淬高爐石 ^b	30~50	28~38	8~24	1~18	1~3	ND
卜特蘭水泥 ^c	61~67	19~23	3~6	0~6	0~6	– (< 0.02)

a: 陳麗萍, 2013. b: 高綾君, 2009. c: Wikipedia, 2018. d: Cl_T: total chloride, Cl⁻: water-soluble chloride.

綜上所述，進一步探討水萃取後飛灰(非木柵廠)再利用製成卜特蘭水泥、紅磚、瓷磚之可行性評估如下：

(1) 卜特蘭水泥

水萃取後飛灰(非木柵廠)若欲再利用製成卜特蘭水泥，應加入富含 SiO₂成分之物質加以調質。若加入 60%水淬高爐石，則調質後組成之比例即接近卜特蘭水泥，惟卜

特蘭水泥要求 MgO 須介於 0~6%，故挑選水淬高爐石時必須選擇低 MgO 成分者。另水萃取後飛灰之總氯含量及水溶性氯離子含量雖均已降低，然而水泥僅容許 < 0.02% 水溶性氯離子含量(非水溶性氯離子不會造成鋼鐵腐蝕，故 CNS 卜特蘭水泥標準並未管制總氯含量)，故應盡量去除 MSWI 飛灰水溶性氯鹽且以少量添加作為水泥生料，始利於再利用為水泥生料(目前木柵廠水洗灰水溶性氯離子含量 < 1.0%，其再利用製成水泥之添加率僅 ≤ 1.0%)。

(2) 紅磚

水萃取後飛灰(非木柵廠)若欲再利用製成紅磚，較欠缺 SiO₂ 及 Al₂O₃ 成分，此部分可藉加入富含 SiO₂ 及 Al₂O₃ 成分之物質加以調質。在水溶性氯離子含量方面，因紅磚並未接觸鋼筋，故 CNS 382 普通磚標準並未管制水溶性氯離子含量。然而，若紅磚水溶性氯離子含量高，易造成紅磚及接觸紅磚之混凝土產生白華現象(efflorescence)，故 MSWI 飛灰再利用前務必盡量去除水溶性氯鹽，始能提升再利用之添加率。此外，水萃取後飛灰 CaO 含量高達 60~70%，而紅磚僅容許 2~5%，故應將 CaO 大量去除，惟 CaO 水溶解度低(1.19 g/L, 25 °C)，故若欲藉由水將 MSWI 飛灰 CaO 降低至 2~5%，勢必耗用大量水，因此作法應再加以探討；另由理論可知，酸可溶解 CaO，惟若欲藉酸溶解飛灰中之 CaO，亦必造成飛灰其他有害物種(如重金屬)及無害物種(如氧化鐵)大量溶出，造成飛灰物化性質大幅改變，而不利再利用。

(3) 瓷磚

因瓷磚組成近似紅磚，故若水萃取後飛灰(非木柵廠)再利用製成瓷磚，所遇之問題亦如紅磚；此外，因瓷磚容許 CaO 含量更低於紅磚，故如何將 MSWI 飛灰 CaO 更加大量去除，將具挑戰性。

2. MSWI 飛灰無害化後再利用須摻配原料數量與年產量比例分析

由表 1 可知 MSWI 飛灰數量約 20 萬公噸/年，合理假設 MSWI 飛灰無害化後之 NHFA 質量剩 50%、水溶性氯離子含量 < 1.0%、CaO 約 60% 且進行再利用。因卜特蘭水泥、紅磚、瓷磚均有其組成之關鍵限制條件：(1) 卜特蘭水泥：水溶性氯離子含量 < 0.02%；(2) 紅磚：CaO < 5%；(3) 瓷磚：CaO < 2%，故 MSWI 飛灰無害化後之 NHFA 摻配原料之比例推估如下：(1) 卜特蘭水泥：水溶性氯離子含量由 1% 降低至 0.02%，故 NHFA 最高摻配比 = 0.02%/1% = 2%；(2) 紅磚：CaO 由 60% 降低至 5%，故 NHFA 最高摻配比 = 5%/60% =

144 有害垃圾焚化飛灰之無害化與資源化

8.3%；(3) 瓷磚：CaO 由 60%降低至 2%，故 NHFA 最高摻配比= 2%/60% = 3.3%。故推估 MSWI 飛灰無害化後 NHFA 再利用之最高摻配數量= NHFA 數量(即原飛灰數量× 50%) × 最高摻配比，依此推估非木柵廠 MSWI 飛灰無害化後之 NHFA 不同再利用率最高摻配比下，產出含 NHFA 之產品數量及含 NHFA 產品占該產品年產量之比例，詳見表 3。

表 3 NHFA 不同再利用率最高摻配原料之數量及占目前產品年產量之比例

	NHFA 之再利用率(數量)					
	10% (1 萬公噸)	20% (2 萬公噸)	30% (3 萬公噸)	40% (4 萬公噸)	50% (5 萬公噸)	100% (10 萬公噸)
產出含 NHFA 之產品數量	50 萬公噸 (5%)	100 萬公噸 (9%)	150 萬公噸 (14%)	200 萬公噸 (18%)	250 萬公噸 (23%)	500 萬公噸 (46%)
(含 NHFA 產紅磚品佔該產品年產量之比	12 萬公噸 (7%)	24 萬公噸 (14%)	36 萬公噸 (22%)	48 萬公噸 (29%)	60 萬公噸 (36%)	120 萬公噸 (72%)
例) 瓷磚	30 萬公噸 (25%)	60 萬公噸 (50%)	90 萬公噸 (76%)	120 萬公噸 (101%)	150 萬公噸 (126%)	300 萬公噸 (252%)

由上述逐步分析，歸納非木柵廠 MSWI 飛灰無害化再利用製成產品之可行性如下：

- (1) 卜特蘭水泥：若 100%再利用率製成水泥，約占目前國內所有水泥年產量之 46%，亦即國內需有近 1/2 之水泥產業配合，將可完成全部 MSWI 飛灰之再利用，故可行性相對最高。
- (2) 紅磚：若全數再利用製成紅磚，則再利用數量占目前國內所有紅磚年產量之 72%，亦即約需有 2/3 紅磚廠協助，始能完成全部 MSWI 飛灰之再利用，可行性相對略低。
- (3) 瓷磚：NHFA 40%再利用率時即需全國所有瓷磚廠之全力配合，故不可能由瓷磚業單獨完成全部 MSWI 飛灰再利用；此外，由於瓷磚品質管控嚴格(不同類別瓷磚有不同之 CNS 標準)，且國內各家瓷磚廠競爭激烈，故再利用製成瓷磚之可行性相對最低。
- (4) 多元產製再利用產品：為分散 MSWI 飛灰無害化再利用之風險及提升再利用率，較佳之作法為進行多元再利用，即各若干比例分別製成卜特蘭水泥、紅磚、瓷磚等。舉例而言，水泥產業再利用 NHFA 50%(佔水泥產業 23%) + 紅磚產業再利用 NHFA 40% (佔紅磚產業 29%) + 瓷磚產業再利用 NHFA 10%(佔瓷磚產業 25%)，即可達到 NHFA 之 100%再利用。

綜上所述，評估 NHFA 組成、市場胃納量等之分析結果，不論單一再利用產品，或多元再利用產品，製成卜特蘭水泥最具市場可行性；另若 NHFA 品質已達可添加製成卜特蘭水泥之水準，勢必亦可製成紅磚及瓷磚。故非木柵廠 MSWI 飛灰無害化達到 TCLP-重金屬低於管制值、DXN < 1.0 ng I-TEQ/g 及水溶性氯離子含量 < 1.0%，將係 NHFA 資材化之先決條件。

四、MSWI 飛灰無害化與資材化

4.1 MSWI 飛灰無害化與資材化實例

1. 苗栗縣 MSWI 飛灰之無害化與製成紅磚之資材化

苗栗縣 MSWI 飛灰之基本性質詳見表 4。由表 4 可知，該廠 MSWI 飛灰 pH 介於 10.8~11.6、TCLP-Pb 介於 15.9~44.7 mg/L、水溶性氯離子含量介於 20.9~23.0%、DXN 介於 0.447~0.762 ng I-TEQ/g，故該廠之 MSWI 飛灰應先經無害化處理，將飛灰 Pb 處理至低於 TCLP 限值，另水溶性氯離子含量 < 1%，方利於再利用。

表 4 苗栗縣 MSWI 飛灰之基本性質

	第 1 次		第 2 次		第 3 次		法規限值	
	自行檢測	委外檢測	自行檢測	委外檢測	自行檢測	委外檢測		
pH	11.3 ± 0.0	10.9	11.3 ± 0.0	11.1	11.1 ± 0.0	11.6	2.0-12.5	
TCLP (mg/L)	As	-	0.003	-	<0.002	-	<0.002	5.0
	Ba	-	6.79	-	6.74	-	6.29	100
	Cd	ND	<0.020	ND	ND	0.01 ± 0.00	ND	1.0
	Cr	ND	ND	0.15 ± 0.02	ND	ND	ND	5.0
	Cr(VI)	-	ND	-	ND	-	ND	2.5
	Cu	0.81 ± 0.05	0.425	0.10 ± 0.01	0.094	0.28 ± 0.02	0.364	15.0
	Hg	-	0.101	-	0.0079	-	0.0232	0.2
	Se	-	<0.020	-	ND	-	<0.020	1.0
	Pb	44.0 ± 3.6	40.3	16.9 ± 0.1	15.9	44.7 ± 4.4	41	5.0
	Zn	3.13 ± 0.39	-	2.10 ± 0.09	-	4.72 ± 0.35	-	25.0 ^a
Cl ⁻ (%)	23.0 ± 1.7	20.8655	21.3 ± 3.5	21.9125	21.3 ± 3.5	22.1478	1.0 ^b	
DXN (ng I-TEQ/g)	-	0.607	-	0.447	-	0.762	1.0	

a. 為 2001 年前之法規標準；b. 為木柵廠水洗飛灰之水溶性氯離子含量標準

資料來源：苗栗縣政府環保局，2011

將該廠之 MSWI 飛灰以本研究室發明專利「快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法(第 I-472356 號)」進行無害化處理，經無害化處理後之 NHFA 之基本性質詳見表 5。由表 5 可知，該廠 MSWI 飛灰經無害化處理後之 NHFA，pH 介於 11.8–11.9，TCLP-重金屬均遠低於法規限值，DXN 為 0.617 ng I-TEQ/g 亦低於法規限值，故處理後 NHFA 已為無害飛灰。另水中氯離子含量雖已降至 5.95~6.4%，惟未能 < 1%，故 NHFA 可作為紅磚、瓷磚等之再利用，但無法作為卜特蘭水泥。

表 5 苗栗縣 MSWI 飛灰無害化後 NHFA 之基本性質

		自行檢測	委外檢測	法規限值
pH		11.9 ± 0.0	11.8	2.0–12.5
TCLP (mg/L)	As	–	<0.002	5.0
	Ba	–	1.25	100
	Cd	ND	ND	1.0
	Cr	ND	<0.100	5.0
	Cr(VI)	–	ND	2.5
	Cu	ND	ND	15.0
	Hg	–	ND	0.2
	Se	–	ND	1.0
	Pb	0.45 ± 0.01	ND	5.0
	Zn	0.34 ± 0.01	–	25.0 ^a
Cl ⁻ (%)		6.4 ± 0.4	5.95	1.0 ^b
DXN (ng I-TEQ/g)		–	0.617	1.0

a. 為 2001 年前之法規標準；b. 為木柵廠水洗飛灰之水溶性氯離子含量標準

資料來源：苗栗縣政府環保局，2011

進一步以 NHFA 摻配製紅磚黏土，經充份混合後再將粉料球磨、造粒、壓模成型、陰乾後置入高溫爐燒製紅磚，其流程詳見圖 2。

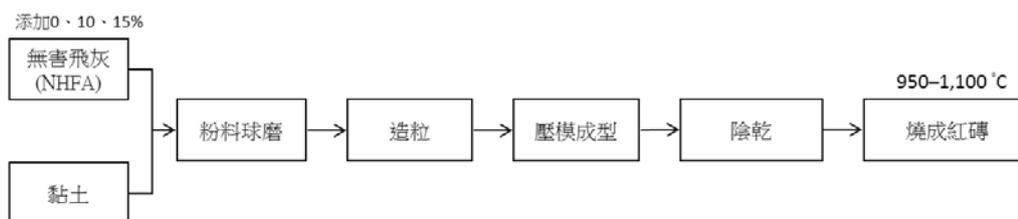


圖 2 NHFA 再利用製成紅磚流程圖

苗栗縣 NHFA 在不同配比及不同燒成溫度下製成之小型紅磚，見圖 3。由圖 3 可知，因 NHFA 為淺灰色，故隨 NHFA 添加量之增加，製成之紅磚愈趨黃土色；另隨溫度之增加，製成紅磚之色澤愈暗。此外，不同配比與不同溫度製成之紅磚吸水率分析結果，詳見圖 4。由圖 4 可知，添加 $\leq 15\%$ NHFA，在 $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上製成之紅磚，吸水率均可低於 15% ，且抗壓強度均大於 300 kg/cm^2 ，達到 CNS 3 種磚之規範(吸水率 $< 15\%$ ，抗壓強度 $> 150\text{ kg/cm}^2$)。

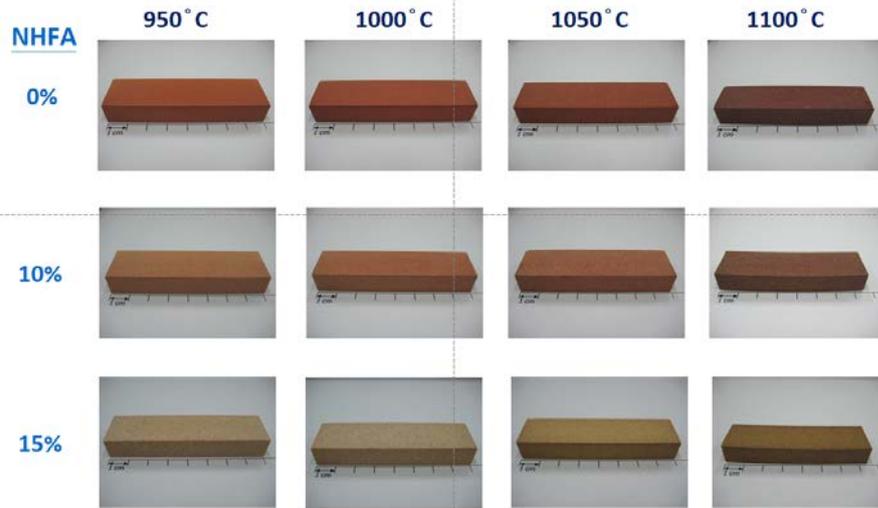
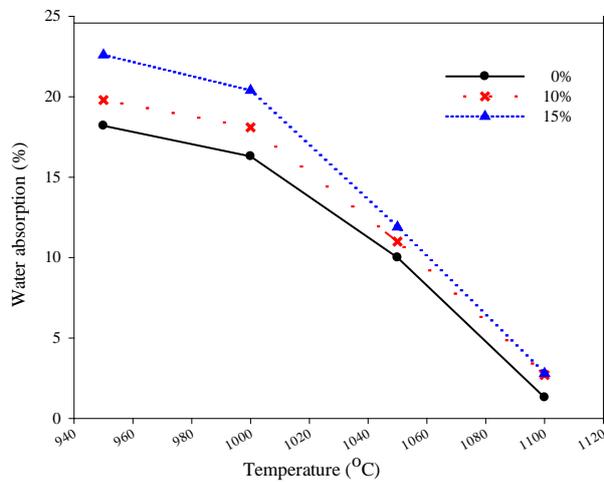


圖 3 苗栗縣 NHFA 在不同配比及不同燒成溫度下製成之小型紅磚



資料來源：張坤森等人，2012b

圖 4 苗栗縣 NHFA 在不同配比及不同燒成溫度下製成紅磚之吸水率

2. 木柵廠 MSWI 飛灰之無害化與製成大小型紅磚之資材化

另以木柵廠之 MSWI 飛灰進行實驗室小型紅磚與實廠紅磚試驗研究。該廠原灰與經水洗穩定化處理後之水洗灰之基本性質分析結果見表 6。由表 6 可知，原灰 pH 為 10.8，TCLP-Cd 與 Pb 分別為 7.40 及 10.90 mg/L，DXN 為 0.80 ng I-TEQ/g，水溶性氯離子含量為 10.46%，故須將 TCLP-Cd 與 Pb 處理至低於法規限值，且水溶性氯離子含量 < 1.0%。經處理後之水洗灰 pH 可降至 7.7，TCLP-重金屬均已遠低於法規限值，DXN 亦降為 0.43 ng I-TEQ/g，且水溶性氯離子含量已降至 0.61%，故已達再利用作為卜特蘭水泥添加料之標準。

表 6 木柵廠原灰與水洗灰之基本性質

		原灰	水洗灰	法規限值
pH		10.8	7.7	2.0 < pH < 12.5
TCLP (mg/L)	Cd	7.40	0.26	1.0
	Cr	0.87	0.47	5.0
	Cu	0.25	0.91	15.0
	Pb	10.90	0.45	5.0
DXN (ng I-TEQ/g)		0.80	0.43	1.0
Cl ⁻ (%)		10.46	0.61	1.0 ^a

a. 為木柵廠水洗飛灰之水溶性氯離子含量標準
資料來源：張坤森等人，2013

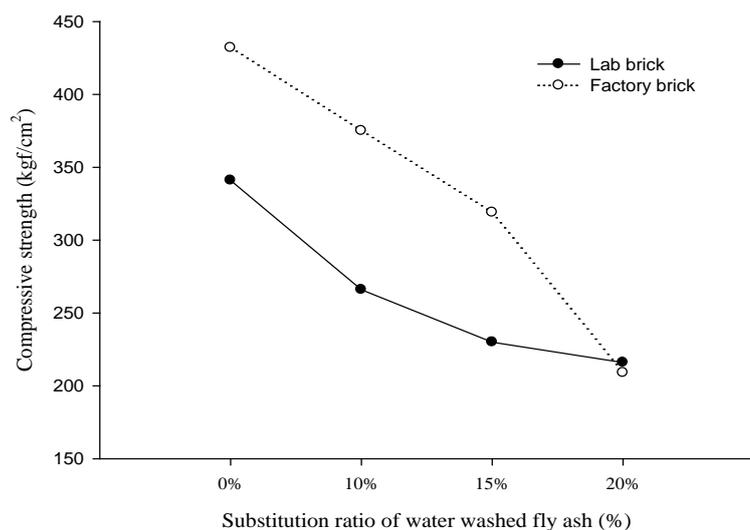
木柵廠水洗灰之實驗室小型紅磚與實廠紅磚 TCLP-重金屬分析結果詳見表 7。由表 7 可知實驗室小型紅磚與實廠紅磚 TCLP-重金屬分析結果均遠低於法規限值；另因實廠製磚程序包括真空混練、擠出成型、切割、陰乾、入窯、燒成等程序，較實驗室採壓模成型更為精密，故燒成之實廠紅磚較實驗室小型紅磚更為密實，TCLP-重金屬檢測結果亦相對更低。

表 7 木柵廠水洗灰製成實驗室小型紅磚與實廠紅磚之 TCLP-重金屬分析

		實驗室小型紅磚				實廠紅磚				法規限值
水洗灰添加量(%)		0	10	15	20	0	10	15	20	
TCLP (mg/L)	Cd	ND	0.2	0.21	0.24	ND	ND	ND	ND	1.0
	Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.0
	Cu	ND	0.36	0.46	0.59	ND	ND	ND	ND	15.0
	Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.0
	Zn	ND	1.75	3.15	5.35	0.19	0.23	0.36	0.13	25.0 ^a

a.為 2001 年前之法規限值
資料來源：張坤森等人，2013

木柵廠水洗灰之實驗室小型紅磚與實廠紅磚抗壓強度試驗結果見圖 5。由圖 5 可知實驗室小型紅磚與實廠紅磚之抗壓強度均可高於 200 kgf/cm²；在水洗灰添加率≤ 15% 下，實廠紅磚抗壓強度明顯高於實驗室小型紅磚約 90~120 kgf/cm²。



資料來源：張坤森等人，2013

圖 5 木柵廠水洗灰不同配比製成實驗室小型紅磚與實廠紅磚之抗壓強度

3. 苗栗縣 NHFA 製成瓷磚之資材化

以苗栗縣 NHFA 摻配高嶺土(配比見圖 6)，經充份混合後再經球磨、烘乾、破碎、造粒及壓模成型後置入高溫爐燒製瓷磚，流程詳見圖 7。分別於 1,130~1,190 °C 燒成之瓷磚見圖 8。由圖 8 可知，NHFA 添加比例愈高，燒成之瓷磚更趨灰白。

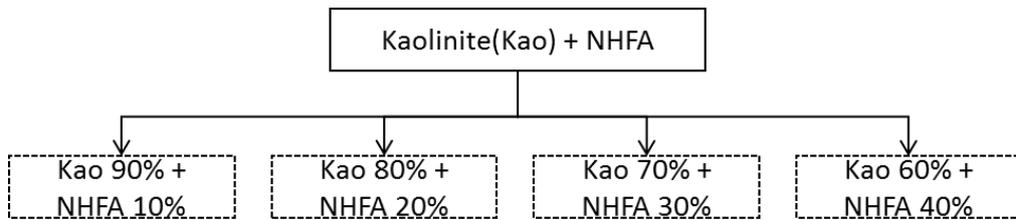


圖 6 NHFA 與高嶺土製成瓷磚之配比

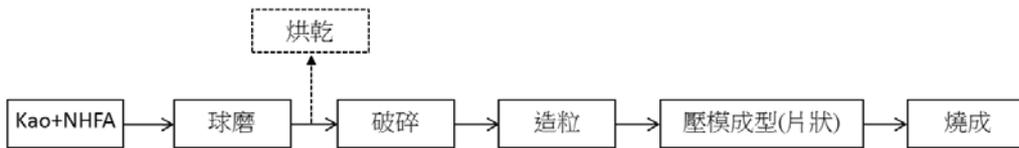


圖 7 以 NHFA 摻配高嶺土製成瓷磚之流程圖

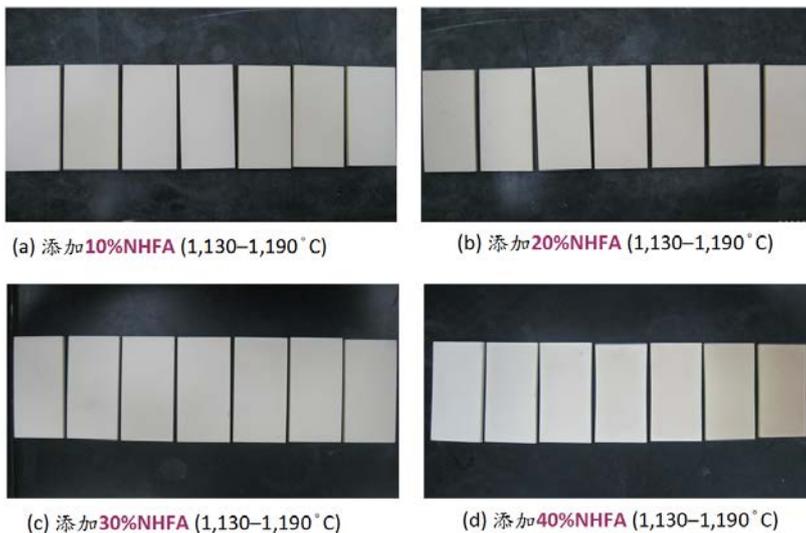


圖 8 苗栗縣 NHFA 在不同配比及不同燒成溫度下製成之瓷磚

苗栗縣 20%NHFA 在 1,130~1,190 °C 不同溫度下製成瓷磚之物理性質分析結果，見表 8。由表 8 可知，1,170 °C 以上溫度製成瓷磚之吸水率 < 18%，抗彎強度 $\geq 204 \text{ kgf/cm}^2$ ，可符合舊有 CNS 陶質地磚標準(吸水率 < 18%，抗彎強度 > 102 kgf/cm^2)。

表 8 苗栗縣 NHFA 20% 配比及不同燒成溫度下製成瓷磚之物理性質分析

燒成溫度 (°C)	收縮率 (%)	吸水率 (%) ^a	抗彎強度 (kgf/cm^2) ^b	體密度 (g/cm^3)
1,130	4.5	21.0	199.4	1.58
1,140	4.5	20.4	203.9	1.58
1,150	4.5	20.3	209.8	1.60
1,160	4.2	19.3	205.0	1.69
1,170	4.5	15.3	204.0	1.60
1,180	4.6	13.9	216.7	1.74
1,190	4.6	13.8	240.4	1.80

a. 吸水率 < 18% (陶質地磚與陶質壁磚標準)。b. 陶質地磚 > 102 kgf/cm^2 ，陶質壁磚 > 61.2 kgf/cm^2 。
資料來源：劉美芬，2013。

NHFA 在不同配比及燒成溫度下製成瓷磚之 TCLP-重金屬分析結果見表 9。由表 9 可知，所有燒成瓷磚之 TCLP-重金屬溶出值均遠低於法規限值，且僅有添加 $\geq 30\%$ NHFA 瓷磚之 TCLP-Cu 及所有 TCLP-Zn 略有檢出。

表 9 NHFA 不同配比及不同燒成溫度下製成瓷磚之 TCLP 分析

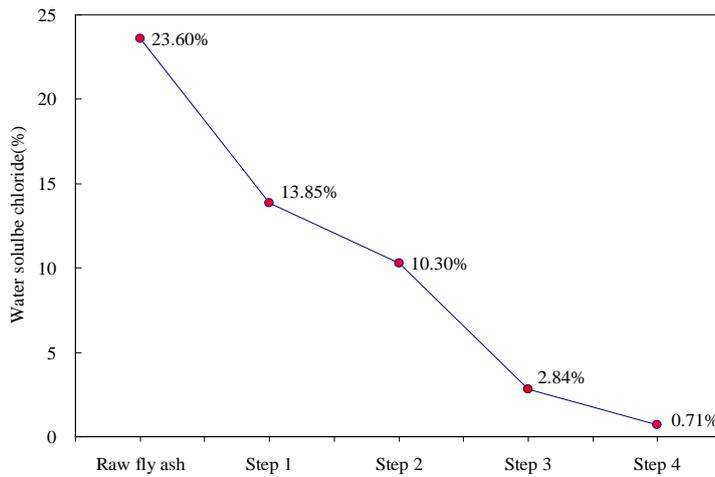
燒成溫度 (°C)	NHFA (%)	TCLP (mg/L)				
		Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
1,130	10	ND	ND	ND	ND	0.330
	20	ND	ND	ND	ND	0.175
	30	ND	ND	0.140	ND	0.295
	40	ND	ND	0.060	ND	5.250
1,140	10	ND	ND	ND	ND	0.240
	20	ND	ND	ND	ND	0.315
	30	ND	ND	0.100	ND	0.335
	40	ND	ND	ND	ND	5.200
1,150	10	ND	ND	ND	ND	0.245
	20	ND	ND	ND	ND	0.185
	30	ND	ND	0.025	ND	0.280
	40	ND	ND	0.120	ND	5.950
1,160	10	ND	ND	ND	ND	0.205
	20	ND	ND	ND	ND	0.145
	30	ND	ND	ND	ND	0.405
	40	ND	ND	0.205	ND	8.010
1,170	10	ND	ND	ND	ND	0.280
	20	ND	ND	ND	ND	0.590
	30	ND	ND	0.015	ND	0.355
	40	ND	ND	0.260	ND	8.565
1,180	10	ND	ND	ND	ND	0.195
	20	ND	ND	ND	ND	0.155
	30	ND	ND	ND	ND	0.330
	40	ND	ND	0.160	ND	8.345
1,190	10	ND	ND	ND	ND	0.170
	20	ND	ND	ND	ND	0.245
	30	ND	ND	ND	ND	0.515
	40	ND	ND	0.040	ND	10.125
法規限值(mg/L)		1.0	5.0	15.0	5.0	25 ^a

a. 為 2001 年前之法規限值

資料來源：劉美芬，2013

4. 苗栗縣 MSWI 飛灰之精進無害化

前述非木柵廠 NHFA 雖其 TCLP-重金屬及 DXN 均已低於法規限值，惟水溶性氯離子含量仍> 1.0%，故其再利用仍無法突破作為卜特蘭水泥。本研究室歷經多年努力，終於可使 NHFA 水溶性氯離子含量< 1.0%，見圖 9。由圖 9 可知，初始之苗栗縣 MSWI 飛灰之水溶性氯離子含量為 23.6%，經 4 階段無害化處理後，NHFA 之重金屬與 DXN 均低於法規限值，且水溶性氯離子含量降至 0.71%，已可再利用作為水泥煅燒之添加料。



資料來源：張坤森等人，2016

圖 9. 苗栗縣 MSWI 飛灰精進無害化之水溶性氯離子含量變化

4.2 MSWI 飛灰之再利用驗證

完成實驗室規模(bench-scale)之 MSWI 飛灰無害化與資材化，雖已證實實驗室可行，然而離實廠可行仍有一大段距離，故須再透過模型廠(pilot plant)驗證，始可能進入實廠階段。另就法規面而言，環保署訂有「垃圾焚化灰渣再利用推動計畫作業要點」，獎勵縣市政府委託飛灰(含反應灰)再利用廠進行飛灰(含反應灰)再利用之實廠示範驗證計畫；另縣市政府辦理飛灰再利用須向環保署提出申請書及欲再利用之數量，經環保署核定示範驗證量後，始可辦理委託飛灰再利用廠後續作業程序(環保署，2010)。

過去我國部分縣市政府辦理有關 MSWI 飛灰再利用之示範驗證計畫如下：(1)台北市政府：(a)木柵焚化廠：2007 年環保署同意「垃圾焚化飛灰再利用示範驗證技術申請計畫」500 公噸水洗灰再利用作為卜特蘭水泥煨燒添加料；其後 2010、2011 及 2012 年環保署分別同意「木柵垃圾焚化廠水洗飛灰申請個案再利用」3,300、6,400 及 10,000 公噸水洗灰再利用為水泥生料，亦使木柵廠 MSWI 飛灰完全邁向再利用(臺北市政府，2014)。(b)內湖及北投廠：2011 年北投廠設置 2.5 公噸/時之飛灰水洗廠(供內湖廠及北投廠飛灰之水洗)，環保署並同意「北投及內湖垃圾焚化廠之申請飛灰再利用示範驗證計畫」7,328 公噸飛灰再利用。另 2012、2013 年環保署同意「穩定化飛灰再利用於混凝土製品示範驗證計畫」，其

154 有害垃圾焚化飛灰之無害化與資源化

後分別完成內湖廠 16.03、北投廠 15.50 公噸飛灰製成高壓混凝土磚，並運至震偉公司進行戶外鋪設及酸雨溶出試驗(臺北市政府，2014)。2014 年環保署通過台灣鋼聯公司環差案，擬將北投廠 530 公噸水洗灰運至該公司作為煉鋼集塵灰高溫處理之添加料(環保署，2014)。(2)宜蘭縣政府：2011 年提出「宜蘭縣利澤垃圾資源回收廠飛灰再利用示範驗證計畫」，惟未有後續發展。(3)苗栗縣政府：2011 年本研究室曾協助某公司進行苗栗縣環保局委託之「苗栗縣 BOT 垃圾焚化廠飛灰再利用技術可行性評估」(苗栗縣政府環保局，2011)，其後亦無後續發展。(4)新竹縣政府：2011 年本研究室曾協助某公司進行「新竹市垃圾焚化飛灰示範驗證計畫」，該計畫獲環保署同意 1.0 公噸飛灰進行模型廠驗證，2013 年向環保署提送結案報告，惟亦無後續發展。

由上述部分縣市進行 MSWI 飛灰再利用示範驗證計畫可知，木柵廠係國內 24 座焚化廠中唯一達到飛灰全數再利用之焚化廠。究其因主要係該廠飛灰水溶性氯鹽含量低、飛灰粒徑大、易水洗等之特性，另則為臺北市環保局「資源全回收、垃圾零掩埋」之政策及主政者企圖心使然。

4.3 我國 MSWI 飛灰再利用之發展策略

我國 23 座非木柵廠 MSWI 飛灰之再利用發展，建議可朝下列方向規劃：(1)技術研發、整合與運用：由 MSWI 飛灰再利用主管機關(環保署)就國內現有技術深入探討，可運用空污基金整合國內 MSWI 飛灰研究者(學校及研究機構)、技術顧問業者、處理業者等，該研發成果歸環保署所有，故可充分運用該成果提供未來再利用業者使用(以有價或免費之技轉或讓與方式辦理)，不僅可逐步解決飛灰困擾之問題，亦可創造政府主動積極之良好形象。(2)提高飛灰再利用誘因：由於 MSWI 飛灰係管制之有害事業廢棄物，非經主管機關許可無法取得，故環保署若能提高飛灰再利用誘因(包括提高補助費用、降低處理量之要求等)，地方政府即易結合技術業者(學界、研發機構、顧問業、處理業等)及地方產業(如水泥製造業、混凝土業、紅磚業、或瓷磚業等)，提出示範驗證計畫。如此，不僅可符合地方環境條件(尤其已無公有飛灰穩定化物掩埋場之縣市)，且可分散再利用市場，解決 MSWI 飛灰困境。

前述 2 項建議之發展策略，前者較傾向由上而下(top-down)，後者較傾向由下而上(bottom-up)，惟彼此亦兼而有之。不論何者，欲成功，必須政府領航推動，包括法規必須

與時俱進、瓶頸處必須設法突破等，更重要者係主政者必須有企圖心及明確之政策與目標。此外，上、中、下游產官學相關業者須攜手合作，若能開創 1、2 座非木柵廠 MSWI 飛灰再利用成功案例，即可逐步拓展至其他非木柵廠，甚至可將此等技術與經驗移轉至國外，達到解決 MSWI 飛灰問題及開創循環經濟之雙重目的。

五、結論與建議

1. 我國營運中 24 座大型垃圾焚化廠，每年約產生 20 萬公噸有害 MSWI 飛灰，目前除木柵廠將水洗飛灰再利用作為水泥生料外，其餘均採固化/穩定化中間處理及掩埋最終處置。惟部份縣市已無公有飛灰穩定化物掩埋場，且問題將日趨擴大，故應及早研擬因應策略及規劃具體作法。
2. 木柵廠因 APCDs 與其他 23 廠不同，故其飛灰顆粒較大、狀似輕質砂土、CaO 含量與水溶性氯離子含量較低，較易經由水洗達到水泥生料之品質要求；惟其他焚化廠難以直接比照木柵廠模式進行再利用。
3. 過去本研究室開發之「快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法」處理後之 NHFA，重金屬與 DXN 均已低於法規限值，雖水溶性氯離子含量仍未 $< 1.0\%$ ，仍可再利用作為紅磚、瓷磚或無筋混凝土。其後，本研究室精進研發水溶性氯離子含量 $< 1.0\%$ 之處理技術，期能供未來非木柵廠飛灰之再利用參考。
4. 我國 MSWI 飛灰若全數採無害化處理，處理後 NHFA 約 10 萬公噸/年，評估 NHFA 組成及市場胃納量，應可全數再利用於卜特蘭水泥；惟為開創多元市場及分散風險，亦可應用於紅磚、瓷磚及無筋混凝土等。
5. 建議可朝「技術研發、整合與運用」及「提高飛灰再利用誘因」兩大發展策略引導非木柵廠 MSWI 飛灰之再利用。惟不論採取何策略，主政者必須有企圖心及明確政策，且適時調整法令、因勢利導，始能突破困境，開創我國非木柵廠 MSWI 飛灰之再利用。

參考文獻

台灣鋼聯公司(2013)，台灣區電弧爐煉鋼業廢棄物共同處理體系設立變更計畫環境影響差異分析報告。

156 有害垃圾焚化飛灰之無害化與資源化

苗栗縣政府環保局(2011)，100 年度苗栗縣 BOT 垃圾焚化廠飛灰再利用技術可行性評估報告書。

高綾君(2009)，以爐石在高溫下去除二氧化碳之研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文。

張子敬(2011)，赴日出席日本廢棄物填海造島研商會議及參訪大阪灣廢棄物填海造島設施，公務人員出國報告。

張坤森、邱孔濱、陳麗萍、潘志明、鍾日熙(2012a)，垃圾焚化飛灰特性、處理再利用技術、法規與未來展望，環境工程會刊，第 23 卷，第 2 期，p 1-16。

張坤森、鍾日熙、陳麗萍、黃晨豪、柯韋丞、林衢宏(2013)，垃圾焚化廠水洗飛灰再利用製成紅磚之可行性研究，2013 廢棄物處理技術研討會，國立高雄大學。

張坤森、韓雄文、陳麗萍、鍾政宏、柯韋丞(2012b)，垃圾焚化飛灰無害化及再利用製成紅磚之研究，2012 廢棄物處理技術研討會，中原大學。

張坤森、蘇蕙茹、邱孔濱、徐誠隆、楊之葦(2016)，利於垃圾焚化飛灰再利用之精進無害化處理研究，2016 廢棄物處理技術研討會，嘉南藥理大學。

陳麗萍(2013)，垃圾焚化飛灰無害化及資材化作為混凝土與紅磚之研究，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士論文。

經濟部(2018)，經濟部統計處工業產銷動態調查。

臺北市政府(2014)，2012-2013 臺北市永續發展成果彙編。

劉美芬(2013)，回收無害化垃圾焚化飛灰製備一般瓷磚與輕質瓷磚之研究，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士論文。

環保署(2010)，垃圾焚化灰渣再利用推動計畫作業要點。

環保署(2014)，環境影響評估審查委員會第 272 次會議紀錄。

環保署(2018)，中華民國行政院環境保護署焚化廠營運管理資訊管理系統—灰渣產量與流向。

- Hasserliis F. and Licata A. (1996), Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion, *Journal of Hazardous Materials*, 47(1-3): p 77-102.
- Lam C.H.K. Alvin W.M.Ip. Barford J.P. and McKay G. (2010), Use of incineration MSW ash: a review, *Sustainability*, 2(7): p 1943-1968.
- Wikipedia (2018), Portland cement.
- Punmia B.C. and Jain A.K. (2003), *Basic Civil Engineering*, Laxmi Publication.
- Quina M.J. Bordado J.C. and Quinta-Ferreira R.M. (2008), Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: an overview, *Waste Management*, 28(11): p 2097-2121.
- Sánchez E. García-Ten J. Sanz V. and Moreno A. (2010), Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceramic International*, 36(3): p 831-845.

綠色材料與永續物料專題

由鋼鐵業廢棄物資源回收成六價鐵及 輕質骨材之技術研發

魏玉麟^{*}、劉佳宏^{**}、王禹舜^{**}、黃耀霆^{**}、林長遠^{**}

摘 要

煉鋼電弧爐集塵灰為我國環保署認定為製程有害事業廢棄物，集塵灰中富含鐵、鋅，此報告利用集塵灰中的鐵成分合成六價鐵，也選擇混合集塵灰和爐渣與港區淤泥做為資源化的對象，燒製輕質骨材。透過濕式冶金法提煉出氫氧化鐵做為合成六價鐵的鐵源，六價鐵製作方法以濕式氧化法進行合成，產品鑑定結果顯示集塵灰回收製作高鐵酸鉀純度最高可達 98%。輕質骨材則先將港區淤泥與集塵灰及爐渣混合調理，經壓錠成型後，在 950~1,150 °C 下燒結發泡。研究結果顯示燒製輕質骨材後之試體顆粒密度，經 1,100 °C 燒製後輕質骨材之顆粒密度皆為 2 g/cm³ 以下，並符合我國毒性溶出試驗法規值。

【關鍵字】 六價鐵、輕質骨材、鋼鐵業廢棄物、資源回收、高鐵酸鉀

^{*}東海大學環境科學與工程學系 教授

^{**}東海大學環境科學與工程學系 碩士

一、文獻回顧

電弧爐在煉鋼時，高溫使揮發性物質與氧反應產生氧化物，溫度降低時會凝結成顆粒，在空氣處理設備中被集塵袋所蒐集，在熔融的過程中，高溫可達 1,600 °C，金屬許多的元素，像鐵、鉛、鋅、鎳等氣相狀態，於冷卻後形成大量灰塵，收集後稱為集塵灰 (Oustadakis *et al.*, 2010)。

2016 年，全球粗鋼年產量 16 億噸，其中來自電弧爐所產生的粗鋼 4 億噸 (Worldsteel Association, 2017)。電弧爐進行煉鋼，每產生 1 公噸鋼會有 10 到 20 公斤的細微粉塵，其含有的重金屬元素具有高度危害性，許多國家認定粉塵為有害廢棄物(Oustadakis *et al.*, 2010; Pickles *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014; 環保署)。眾多學者認為集塵灰中大量的鐵、鋅重金屬，具有二次資源化的可能，不同冶金方法回收重金屬(Oustadakis *et al.*, 2010; Pickles *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014)在製程中也產出大量廢水污泥、集塵灰及爐渣。民國 105 年台灣有害集塵灰之清運遞送聯單申報量總計 191,024 噸，貯存申報量為 5,332 噸(環保署, 2018)。煉鋼廠電弧爐的集塵灰的顆粒較細，成分以鐵及鋅為主，並有其他微量重金屬(如:鉛、鉻、鎳、鎳等)，王鯤生(2004)曾經對某處電弧爐集塵灰及爐渣的混合物棄置場址進行減量分選研究，結果顯示，約有 50 wt% 粒徑小於 3/8 " (王鯤生, 2004；王凱中, 2006)；經過毒性特性溶出 (TCLP) 試驗得知，其重金屬含量全部超出法定標準，所以我國環保署認定是製程有害事業廢棄物(環保署, 2007)，由於其具有有毒金屬物質，須要有特殊設備的貯存場或是掩埋場，故其處理費用有所提升。在處理集塵灰時，因為不易集中處理，故易對環境造成危害(Oustadakis *et al.*, 2010)。

煉鋼原料中黏土在高溫時，會和石灰石助熔劑反應產生熔渣，統稱作煉鋼爐渣；爐渣是由鋁、矽、鉻、硫、鐵、錳等元素，與氧生成氧化物所組成。民國 105 年爐渣年產量高達 135 萬噸(環保署, 2018)，應善加利用俾以達到廢棄物資源化及減量目的。因其爐渣性質相似水泥，常摻入水泥當作製造原料，在土木研究方面，常使用於低強度混凝土，在陶瓷公會有研究證實爐渣作為陶瓷原料是可行的，然而目前主要還是將爐渣用於水泥和鋪設道路為主(鄭清源, 2000)。

以氧化劑及消毒劑處理廢水，主要使用媒介為臭氧、氯氣以及過錳酸鉀(Jiang *et al.*, 2007; Sharma, 2002)等，而高鐵酸鉀相較於其它氧化劑，屬於強氧化劑，處理後不會產生有毒副產物，在鹼性及酸性下，各具有 0.7 Volt 及 2.2 Volt 之氧化還原電位(Audette *et al.*, 1971; Delaude *et al.*, 1996; Jiang *et al.*, 2002; Sharma *et al.*, 2002; Sharma *et al.*, 2002; Sharma *et al.*, 2005; Sharma, 2011; Wei *et al.*, 2014)，高鐵酸鉀能有效降解或改變無機物型態，例如：氨、氰化物、硫化物和金屬(Jiang *et al.*, 2007)，實驗證實也能有效去除有機化合物 (Lim *et al.*, 2010)，高鐵酸鉀為多功能藥劑，但其價格昂貴，使污染物處理成本難以負荷，若能把廢棄物所可以利用的鐵成分，提煉出來並合成高鐵酸鉀，不僅可以減緩廢棄物堆置問題，且能降低污染物處理成本，達到物質資源化再利用之經濟最大化效益。

輕質骨材比起一般常重骨材，密度少了 1/3 到 1/2，故可以大幅減少鋼筋的用量。輕質骨材具有許多重要之建材特性：較高的強度/重量比例、較低的熱膨脹係數、較佳的抗張力強度、內部多孔隙、低熱傳導性、優異隔音隔熱及防火，因為輕骨材內部發泡之孔洞可以阻絕空氣的流動。使用輕質混凝土亦可以降低水泥使用量，進而降低總成本(Mouli *et al.*, 2008)。近年來利用港區廢棄淤泥做為輕質骨材的原料，來解決天然黏土資源日益減少的問題(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。港區淤泥之基本物理及化學性質與水庫淤泥相似 (林長遠，2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)；其主要成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 為主， SiO_2 比例為 60 ~ 65%， Al_2O_3 比例約為 13~15%， Fe_2O_3 則占 5~6%(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)，這些成分正符合 Riley 提出之三成份圖最佳燒製範圍(Riley, 1951; 莊世鈺，2008; 林長遠，2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。Riley 所提出之三成份圖說明了化學組成對於輕骨材生成之影響(Riley, 1951)。三成份圖是由 Al_2O_3 、 SiO_2 及助熔劑 flux (FeO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO) 所組成，當 SiO_2 之比例為 52~78%， Al_2O_3 之比例為 10~25%，Flux 之比例為 8~28%時，該範圍乃輕質骨材燒製最佳成份範圍(Riley, 1951)。Chen 等人(2010)提到當成分組成位於三成份圖(Riley, 1951)中虛線範圍之外時，試體明顯發泡不足， $\text{flux}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比例若低容易造成液相高黏度之現象產生，而當 $F/(S+A)$

範圍位於 0.1~0.285 之間且 (CaO+MgO) 總量不超過 7%，則為製作發泡骨材之良好材料(Chen *et al.*, 2010)。有某些文獻也依照 Riley 三成份圖所指示，尋求最佳的燒結點。結果表達出配置於三成份圖內之材料之燒結發泡效果比較好(Gennaro *et al.*, 2004; Tsai *et al.*, 2006; Fakhfakh *et al.*, 2007; Gennaro *et al.*, 2007)。另外也有學者提出 SiO₂/flux 之比例可以用來決定在高溫燒製的時候，原料內部產生之黏滯流黏度能否足夠捕捉氣體，當 SiO₂/flux >2 時，有比較好之黏度來捕捉氣體用以製備發泡骨材，尤其是 SiO₂/flux 的比例在 4~7.5 之間效果是最好的(Gennaro *et al.*, 2004; Fakhfakh *et al.*, 2007)。林長遠(2010)所使用港區淤泥的 flux 為 11.23，集塵灰和爐渣則分別為 59.57 和 49.37，在燒結的過程中 flux 負責扮演降低燒結溫度之角色(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。廢棄物採集後經烘乾、破碎、過篩(<50 mesh)，進行粒徑分析，結果如下(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)：港區淤泥和集塵灰 d₅₀ 平均粒徑分別為 6.58 μm 及 3.45 μm，依土壤粒徑分類指標，港區淤泥和集塵灰主要為粉粒(2~53 μm)和粘土(小於 2 μm)；爐渣則因顆粒較硬稍難破碎，經破碎後 d₅₀ 平均粒徑分別小於 28.50 μm 及 24.94 μm；集塵灰之平均粒徑比港區淤泥小，其高比例之細粒將有助於燒結反應之發生(Riley, 1951; 林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。

造粒所得生胚試體於高溫燒製過程中，有機物揮發、水分蒸發、無機鹽類分解或是重金屬逸散等因素會導致試體重量減損稱為重量損失，重量損失過程中可能會使試體內部微結構遭受破壞，進而影響輕質骨材的燒製情況(Cheeseman *et al.*, 2005; 林月婷, 2003)。骨材顆粒密度依循 EN 13055-1(EN, 2002)標準，規範為 2 g/cm³ 以下。有文獻主張顆粒密度 < 1.8 g/cm³ 方為輕質骨材，然而土木工程一般把輕質混凝土密度定為 2 g/cm³ 以下，因此為了符合此規範，粗骨材之密度則宜小於 1.6 g/cm³ (李俊德, 1996)。Wang 等人(1998)於文獻中提到產品燒結情況是否良好與吸水率、抗壓強度及顆粒密度是密不可分的(Wang *et al.*, 1998)。當骨材表面之孔隙是緊閉的且具有較低之顆粒密度，則將會有較低的吸水率且具有良好的隔熱性質，相當適合使用於輕質混凝土之中(Nemes *et al.*, 2006)。林長遠(2010)指出爐渣/港區淤泥之 500°C LOI (LOI₅₀₀) 位於 3.19~4.02% 之間，而集塵灰/港區淤泥之 LOI₅₀₀ 則是位於

4.32~5.55%。爐渣會隨著添加比例增加而使 LOI₅₀₀ 越低；反之集塵灰則是隨添加比例增加使 LOI₅₀₀ 越高(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。Wang 等人(2009)提到燒製溫度與顆粒密度之間的關係：當燒製溫度為 1,050°C 時顆粒密度之範圍介於 1.14~1.28 g/cm³之間，但是因為表面有粒狀物體表示其燒結並不完全，因此提高 30 °C 至 1,080°C 進行燒製後，密度卻提高至 1.48~1.54 g/cm³之間，此現象是因為高溫時液相燒結的存在導致試體之體積縮小(Wang *et al.*, 2009)。

林長遠、Wei *et al.* 測定輕骨材吸水率、顆粒密度、重量損失、M-TCLP、SEM、XRD 等探討骨材之發泡特性(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。由港區淤泥之 DTA/TGA 發現，從室溫增溫，港區淤泥便開始有緩速的分解，當溫度到達 326.18 °C 時，DTA 曲線出現一個放熱峰，而到最後當溫度達到 1,220 °C 時，港區淤泥之總熱重損失達到 8.35 % (林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。觀察各燒製樣品之重量損失變化情形如下，當純港區淤泥之重量損失範圍介於 5.92~6.51 % 時，添加爐渣之後為 4.19~6.59 %；而添加集塵灰後的重量損失則為 6.70~9.52 % (林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。由上述各項重量損失範圍可以整理出，添加爐渣之後重量損失整體隨添加量之增高而降低。若配合燒製溫度觀察重量損失的變化則可以發現，港區淤泥不論是添加各比例的集塵灰或爐渣，當燒製溫度越高，重量損失也就會隨之增大，這是因為隨溫度的增長，試體之內部產生的氣體量也會越多，發泡的情況也因此更加劇烈，導致試體之膨脹率越高(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。然而溫度越高會使試體內部之黏滯係數隨之下降，氣體會快速從試體內部孔洞逸散而出，重量損失因此隨溫度提升而跟著增加(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。

不同比例之爐渣/港區淤泥(10/100~50/100)混合，當燒製溫度為 950~1,100 °C 時，顆粒密度範圍介於 1.15~2.51 g/cm³，當燒製溫度為 950~1,050 °C 時，顆粒之密度緩慢下降，此時顆粒密度皆還未達到輕質骨材規範之 2 g/cm³，而燒製溫度提升 50 °C 至 1,100 °C 後，顆粒密度則降到 1.35~1.70 g/cm³(林長遠, 2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。各比例之集塵灰/港區淤泥(10/100~50/100)混合之燒製溫度則為 950~1,100 °C、顆粒密度之範圍則落在 0.94~2.71 g/cm³之間(林長遠, 2010; Wei *et al.*,

2014a and 2014b)。燒製溫度介於 950~1,000 °C 時，此時顆粒密度並未達到輕骨材規範之 2 g/cm³，然而當溫度上升到 1,050 °C 時，集塵灰/港區淤泥比例(40/100)及(50/100)之顆粒密度已經下降至 1.29~1.47 g/cm³(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。當溫度再次提升 50 °C 至 1,100 °C 時，集塵灰/港區淤泥比例(10/100~30/100)之顆粒密度則是 0.94~1.23 g/cm³，但是集塵灰/港區淤泥比例(40/100、50/100)因為試體熔融過於顯著，使得試體沾黏在坩堝之上，已經沒辦法測試顆粒之密度(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。然而依照爐渣(集塵灰)/港區淤泥添加之比例來觀察，可以發現顆粒之密度隨著爐渣(集塵灰)添加量越高而下降，當爐渣(集塵灰)/港區淤泥的配比為(30/100~50/100)時是落在 Riley 所提出之最佳燒製骨材範圍之外，但卻有著良好的發泡效果且密度有降低之現象，因此推估可能是因為集塵灰和爐渣之中含有大量的鐵元素，其中集塵灰之 Fe/(SiO₂+Al₂O₃)高達 8.13；而爐渣之 Fe/(SiO₂+Al₂O₃)為 1.19 (林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)。

輕骨材多孔結構具有吸水能力，導致輕質混凝土的工作強度降低，將會影響輕質混凝土之抗壓強度(林月婷, 2003)，余岳峰(2000)及 Nemes 等人(2006)皆發現若骨材孔隙獨立於內部(閉鎖孔隙)，吸水率較小，與外面相通者(開口孔隙)，吸水率較大(Nemes *et al.*, 2006；余岳峰，2000)，Bozkurt 等人(2010)提出當吸水率較低的時候混凝土之抗張力強度以及抗壓強度比起吸水率較高時來的好(Bozkurt *et al.*, 2010)。Wainwright 等利用下水道淤泥、焚化底灰以及煤灰並使用燒結法經由高溫燒製後之骨材的最低吸水率為 4.5 % 與 8.1 % (Wainwright *et al.*, 2001)。林長遠(2010)、Wei *et al.* (2014a)探討爐渣/港區淤泥之吸水率變化情況，變化範圍介於 7.11~21.10%，吸水率大多數呈現當溫度越高時吸水率越低的趨勢，然而依照爐渣添加之比例來做比較則是當添加之比例越高則吸水率較高。以此來判斷添加爐渣並不能充分燒結再加上孔隙變大使得吸水率稍微上升(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a)。林長遠(2010)、Wei *et al.* (2014b)發現集塵灰/港區淤泥混合並燒製輕骨材後吸水率，當燒製溫度介於 950~1,100 °C，其吸水率範圍為 4.73~22.75%，而當燒製溫度為 950 °C 時，溫度還未能直接到達燒成輕骨材反應之所需，再加上骨材開口孔隙之特性，吸水率在 20% 以上，然而隨著提升燒製溫度，吸水率有忽然下降的趨

勢，當混合比例(10/100~30/100)燒製溫度為 1,100 °C 則吸水率範圍落在 4.73~6.29 %，相較於純港區淤泥燒製成骨材之吸水率來的低(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014b)。添加集塵灰於港區淤泥中對於燒製輕骨材而言不止可以降低燒結之溫度，也可以降低吸水率，將來可嘗試應用於混凝土中並且測試骨材吸水率與水泥接合度對抗壓強度之影響。目前一般的輕質骨材之吸水率規範則是介於 2~20 %之間(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014b)。

林長遠(2010)、Wei *et al.* (2014a)由爐渣/港區淤泥 40/100 及 50/100 混和燒製後之 XRD 發現，爐渣主要晶相以氧化鐵、氧化鈣所組成，透過 XRD 可觀察鐵化合物是以 FeO、Fe₂O₃形式存在，CaCO₃具有高 peak，其他成份分析表中測得之元素由 XRD 觀察也以不同型態形式存在於爐渣中，經爐渣/港區淤泥調配並於 1,100°C 燒製後，物種趨於單純化，主要以 SiO₂為主，並且發現兩個新晶相 CaSiO₃ (calcium silicate)及 CaAl₂Si₂O₈ (anorthite)，其中 CaAl₂Si₂O₈ (anorthite)，本實驗所取得之爐渣 Si 含量低，據推測是因添加港區淤泥後才有此物種出現(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a)。由集塵灰 XRD 鑑定發現，圖譜特徵峰以 ZnO 及 Fe₂O₃兩者為主要晶相，集塵灰/港區淤泥混料於 1,050°C 燒製後，物種晶相則改以 SiO₂及 Al₂O₃ (corundum) 存在，並且發現一個新晶相 CaSiO₃ (calcium silicate) (林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014b)。

目前在文獻之中尚未發現其他實驗室使用集塵灰和爐渣做為發泡劑來燒製輕骨材。集塵灰是經由煉鋼廠提煉鋼鐵之後殘存下來的產物，鐵含量高，然而因為其含有大量之重金屬，所以被評估為對環境危害廢棄物之一(Manso *et al.*, 2004; Laforest *et al.*, 2007)，集塵灰目前的處理方式有以混凝土固化。利用集塵灰或爐渣混合水泥及瀝青來做為混凝土，抗壓強度相比起傳統混凝土稍微差了一點，但是經測試已經具有一定的實用性。然而因集塵灰和爐渣皆含有大量重金屬(Manso *et al.*, 2004)，因此如何抑制其中的重金屬溶出使不造成環境危害也是一個大目標。Riley(1951)提出當黏土中之鹼性物質與鐵氧化物相結合時，會產生 K₂CO₃ 和 3K₂Al₂Si₂O₈ · 2CaCO₃ (鈣霞石)等，而這些物質會在約 1,200°C 會分解出 CO₂之氣體，使高溫時具有黏稠度之原料產生膨脹反應(Riley, 1951)。集塵灰和爐渣中含有

極高量的鐵，因此本研究將其添加在港區淤泥中經高溫燒製來製做輕質骨材。

使用之港區淤泥以及各種廢棄物因成分組成複雜且有重金屬造成環境危害之疑慮，而重金屬在各種廢棄物中的行為複雜，因此僅從成分分析得知其含量之多寡後仍然無法確切的了解其對於環境之危害性(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)；因此本研究燒製後之輕質骨材試體經過敲碎後，依照環保署公告之各項重金屬溶出法規參考值為指標，並依循美國環保署方法 1320 之多次萃取毒性溶出試驗(M-TCLP) (IEA R201.13C、US EPA, 1986)做為重金屬溶出對環境影響危害之評估依據。林長遠、Wei *et al.* 選擇爐渣(集塵灰)/港區淤泥(10/100~50/100)發泡效果最好之溫度(集塵灰/港區淤泥為 1,050°C，爐渣/港區淤泥為 1,100°C)進行 M-TCLP，所選擇之重金屬分別有 Cu、Cr、Zn、Cd、Se、Hg、As 及 Pb，結果顯示，各項重金屬之溶出值均遠遠低於公告之標準(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b)，證明經由高溫燒製後，可能某些重金屬能在較高的溫度中揮發，而且當骨材有效燒結之後所產生之玻璃相能夠有效地處理重金屬使其包裹在骨材內部，無法溶出，進而形成無害化，對於環境並未出現負面影響(林長遠，2010; Wei *et al.*, 2014a and 2014b; Chang *et al.*, 2007)。

二、研究方法

2.1 實驗架構設計

本研究主要針對鋼鐵集塵灰研究開發資源化再利用技術。原灰經過不同冶金方法將雜質分離後，取得鐵源，並且回收鋅。然後利用溼式方法，以次氯酸鈉、次氯酸鈣在氫氧化鈉溶液環境下合成高鐵酸鉀。本研究以不同方式合成高鐵酸鉀，以獲得更高純度六價鐵產品，同時降低原料成本。

2.1.1 實驗原料

1. 集塵灰(electric arc furnace dust, EAFD)，本研究所採用之集塵灰為某鋼鐵公司所提供。採集後經分類、挑選、烘乾、破碎及過篩 50 mesh 程序後，置於 PE 整理箱中備用。

2. 硫酸 H_2SO_4 ，試藥級，Merck，Germany
3. 硝酸鐵 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98~101%，試藥級，J.T.Baker，USA
4. 氯化鐵 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 試藥級，Alfa Aesar，USA
5. 氫氧化鉀 KOH 85%，試藥級，Sigma-Aldrich，USA
6. 氫氧化鈉 NaOH 99%，試藥級，Sigma-Aldrich，USA
7. 次氯酸鈉溶液 NaOCl 6~14%，試藥級，Sigma-Aldrich，USA
8. 高鐵酸鉀標準品($\geq 90\%$) K_2FeO_4 ，Sigma-Aldrich，USA

2.2 實驗方法設計

2.2.1 溼式冶金

集塵設備之集塵灰採集完成後，以 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘乾並經研磨過篩 50 mesh 後，置於 PE 瓶備用。以溼式冶金法製作鐵源。集塵灰經前處理後以水洗方式去除集塵灰中存在的可溶性鈉鹽，以水固比 1、1.25、1.5、2、5、10，水洗攪拌時間 24 hr，經水固分離程序後，將液體樣品以 ICP-AES 檢測成分元素，比較各水固比之除鈉效率；水洗後集塵灰以 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘乾 24 hr，均勻破碎，酸洗溶液為 0.5、1、2、3、4 M 的硫酸溶液，液固比 1.5、3、4、10，全程攪拌並加熱至 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 後，再持溫攪拌 15 分鐘，抽濾後留下綠色溶液樣品以 ICP-AES 檢測，並計算鋅與鐵的溶出率；最後以鹼液(氫氧化鈉、氫氧化鉀)調整酸洗溶液的 pH 為 4，將氫氧化鐵沉澱物分離，以 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘乾 24 hr，均勻破碎後即為六價鐵合成實驗使用的鐵源。

2.2.2 六價鐵合成

本實驗室(王禹舜, 2014)以鋼鐵廠酸洗廢液之烘乾物做為鐵源，合成高純度之高鐵酸鉀。利用加熱蒸乾方式，將酸洗廢液轉變為固相的氯化亞鐵，進而當成鐵源，再利用濕式氧化法合成高鐵酸鉀(王禹舜, 2014)。

本研究以煉鋼集塵灰做為原料使用製作鐵源，以溼式氧化法合成高純度高鐵酸鉀，並以 ICP-AES、SEM、UV-VIS 對六價鐵進行基本物化特性分析鑑定和探討(劉佳宏, 2016)。

三、Fe(VI)結果與討論

3.1 溼式冶金

3.1.1 水洗

在進行鹼性或酸性萃取前，可透過簡單之水洗將其大部分 1A 族金屬萃出(Delalio *et al.*, 1999)。本研究將集塵灰先經過水洗，去除集塵灰成分中之 1A 族金屬，進而以其他步驟去除其餘雜質，以利後續合成六價鐵。

水洗過程為集塵灰與蒸餾水在室溫下混合。為了探究使用水量多寡是否影響其萃取效果，進行不同液固比之試驗。如圖 1(劉佳宏, 2016)所示，鈉之去除率約在 95%左右，對應於文獻上(Delalio *et al.*, 1999)，水的用量多寡對於鈉之去除效並沒有較大明顯之差異，故選定液固比 1 為後續實驗，經水洗後之集塵灰，大部分的鐵與鋅仍保留在殘渣中，將進一步進行酸洗之步驟。

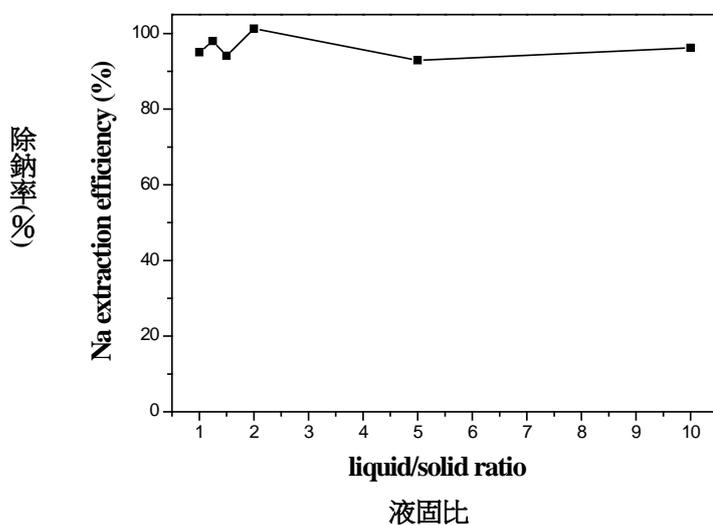


圖1 以水洗法去除集塵灰所含鈉成份之效果(劉佳宏, 2016)

3.1.2 酸洗

3.1.2.1 酸洗條件之選擇

由圖 2 和圖 3(劉佳宏, 2016)可得知, 在常壓之下, 硫酸之濃度為 4 M、液固比(液體毫升數/固體克數)為 3.75 時對鐵及鋅有最佳之浸出效果(劉佳宏, 2016), 相比較於其他文獻上之應用, 絕大多數所採用之液固比均為 5~50, 酸液之濃度為 0.1~10 M (Havlik *et al.*, 2006; Havlik *et al.*, 2012; Havlik *et al.*, 2015; Langova *et al.*, 2007; Langova *et al.*, 2010; Orhan, 2005; Oustadakis *et al.*, 2010; Shawabkeh *et al.*, 2010), 本次研究所採用較低濃度與低配比, 在不影響酸洗效果下, 成本較低廉。洗後之酸洗液經由過濾後, 加入鹼液, 便可形成氫氧化鐵之沉澱, 過濾後並將產品保留下來, 經 105 ± 5 °C 烘乾 24 小時後磨碎均勻, 便可做為後續實驗使用之鐵源。

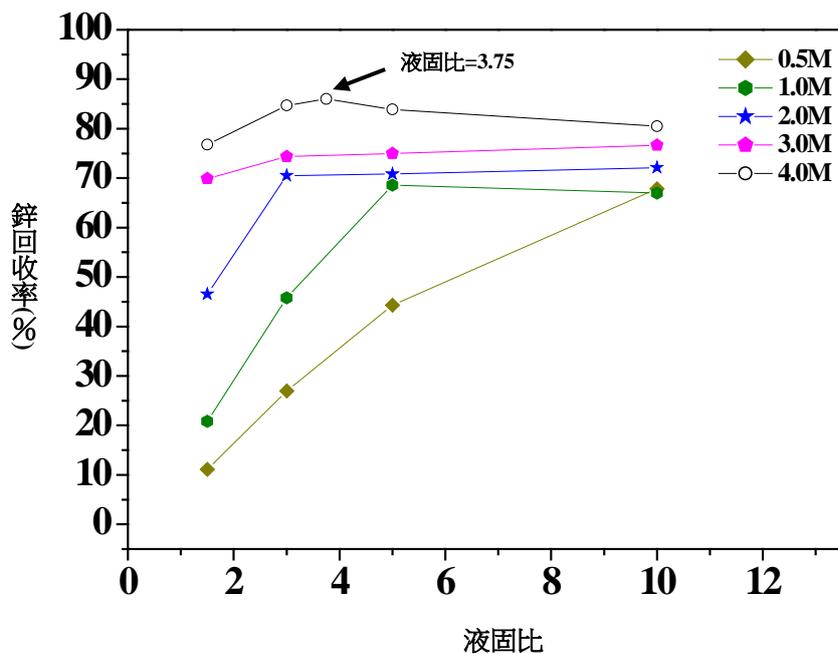


圖 2 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鋅回收率(劉佳宏, 2016)

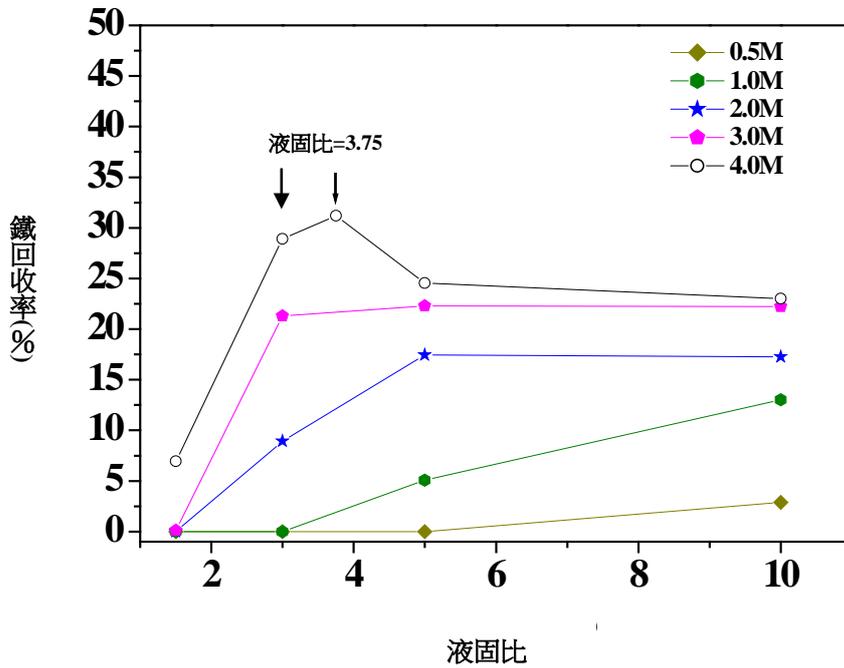


圖 3 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鐵回收率(劉佳宏 , 2016)

3.1.3 鐵源成分分析與鹼液萃取比較

本研究使用於合成高鐵酸鉀之鐵來源是煉鋼廠電弧爐產生之集塵灰經過酸洗後過濾留下之酸洗溶液，並以鹼液調配 pH 值使鐵元素沉澱且分離。在先前的研究中是使用試藥級氫氧化鈉溶液作為鹼液調配 pH 值，而本次實驗改使用製備高鐵酸鉀時產生之氫氧化鉀廢鹼液做為調配 pH 值時使用之鹼液，氫氧化鉀廢液之分析結果呈於表 1(劉佳宏 , 2016)，分析結果中，發現在廢液中除了鉀元素之外僅含極少量其他雜質成分，應該可取代原本使用之氫氧化鈉溶液。而鐵源的元素分析結果如表 2。發現使用氫氧化鉀廢液製作出的鐵源其鐵含量為 27.1 %；而原來使用氫氧化鈉溶液製作出的鐵含量則為 19.8 %，推測是因為製備高鐵酸鉀之廢液中殘存的鐵元素在調配 pH 值的同時一同沉澱析出。此兩種鹼液製作出之鐵源均可以使用於製備高鐵酸鉀並且產率純度均無明顯差異，因此使用廢液回收並應用於製作鐵源乃可行之方法。

表 1 試藥級氫氧化鈉鐵源與氫氧化鉀廢液鐵源之金屬分布(劉佳宏, 2016)

成分(wt%)	Fe	Zn	Na	K
使用 NaOH 所製造之鐵源	19.8 %	12.4 %	15.3 %	< 0.03 %
KOH 廢液循環使用所製造之鐵源	27.1 %	5.6 %	< 0.53 %	9.6 %
KOH 廢液(g/L)	0.025	1.7	300	1100

3.2 六價鐵(高鐵酸鉀)之分析

3.2.1 微結構型態分析 (SEM)

圖 4 及圖 5 為自行合成高鐵酸鉀與標準品的晶態形貌比較圖，其放大倍率為 1,000 倍。由圖 4 可知，其結晶顆粒呈現多面體片狀，邊長約為 20~25 μm 、高約為 1~5 μm 左右，圖 5 中標準品雖然形態上有些較不完整，推測原因為高鐵酸鉀自行降解導致，但從圖中仍可看出其原來的顆粒形狀大小與自行合成者相似。

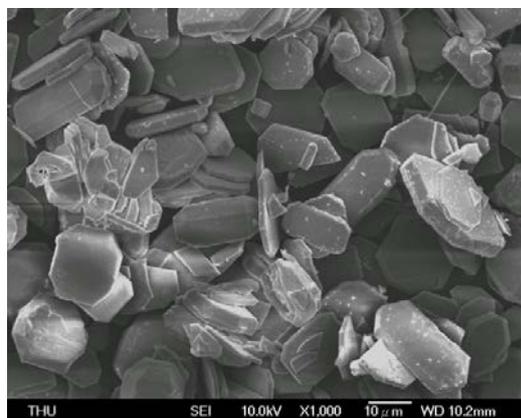


圖 4 放大 1,000 倍率之自行合成高鐵酸鉀樣品 SEM 微觀影像

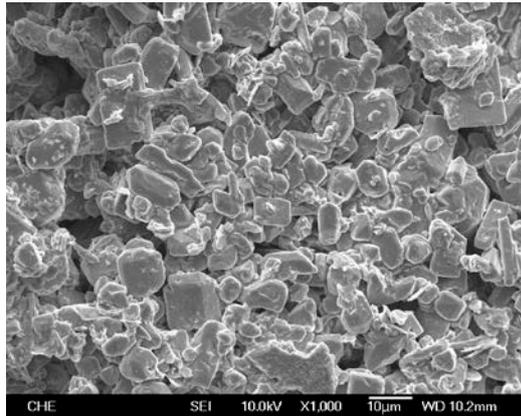


圖 5 放大 1,000 倍率之高鐵酸鉀標準品 SEM 微觀影像

3.2.2 光譜分析 (UV/Vis)

高鐵酸鉀的 (UV/Vis)光譜會在波長 505 nm 處有個一最大吸收值(Jiang *et al.*, 2002) , 且會有兩個最小吸收值在 675 nm 和 390 nm (Licht *et al.*, 2001) , 使用集塵灰合成之高鐵酸鉀在波長 505 nm 也會有最大吸收值。

3.2.3 高鐵酸鉀 XRD 鑑定

由本實驗製作的高鐵酸鉀進行 XRD 檢測之結果圖與高鐵酸鉀標準圖譜 JCPDS (25-0652)及標準品 XRD 圖譜比對,推測其主要含有的雜質波峰為氫氧化鐵 JCPDS (29-713) 及氧化鉀 JCPDS (23-493),雜質可能為原產物中所含有或為存放及送測過程中高鐵酸鉀還原生成,而純度 98 %高鐵酸鉀的 XRD 可以看出除了高鐵酸鉀特徵峰以外幾乎沒有雜質的訊號(Li *et al.*, 2005; 王禹舜 , 2014; 劉佳宏 , 2016)。

四、結論與建議

1. 濕式冶金法可以成功將電弧爐所產生之集塵灰含有害之成分逐步分離,得到高比例之鐵。經過水洗之後,以溶劑價格相對較低之硫酸進行酸洗,經過測試後發現濃度為 4 M,液固比為 3.75 得到最多量比例之鐵,萃取液調整 pH 值後得鐵源。

2. 利用 UV/Vis、SEM 等儀器將自行製備之六價鐵與市售六價鐵進行比較，發現其結構、狀態、成分並無顯著差異。和其他文獻上所使用之試藥級鐵源相比，本研究說明經由濕式氧化法，以含有重金屬之來源作為前驅物並進行合成，能夠得到高純度之高鐵酸鉀 (98 %)，並且達到將廢棄物資源化並且再利用之效果。
3. 電弧爐所產生之集塵灰經由溼式冶金法，其高比例之鋅仍然留在濾液內，未來可以考慮使用傳統電積法將鋅資源化，或是透過乾式冶金法，找出其最適之升溫條件與參數等，以獲得高純度氧化鋅。
4. Fe(VI)合成過程中所產生之殘渣，未來應該將其進行化學成份分析並予以資源化再利用等，以達到全回收之理念。

參考文獻

- 王鯤生、胡趙原、蔡振球、張孟弘(2004)，下水污泥灰加壓成形對燒成輕質化微結構變化之探討，第十八屆廢棄物處理技術研討會論文集。
- 王凱中、林正芳(2006)，電爐渣集塵灰混合廢棄物分選減量介紹，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第十九期，p12-17。
- 王禹舜(2014)，回收鋼鐵酸洗廢液研製高鐵酸鉀，東海大學環工科學與工程研究所。
- 行政院環境保護署，行政院環保署事業廢棄物管制網統計資料網，<https://waste.epa.gov.tw/>。
- 余岳峰(2000)，下水污泥焚化灰渣燒成輕質骨材特性之研究，國立中央大學環境工程研究所。
- 李俊德(1996)，輕質骨材性質與最佳混凝土強度之研究，國立台灣工業技術學院營建工程技術研究所。
- 林月婷(2003)，下水污泥焚化灰燒製輕質骨材與應用於混凝土材料之性質研究，國立中央大學環境工程研究所。
- 林長遠(2010)，港區淤泥添加不同廢棄物當作調和劑燒製輕質骨材之研究，東海大學環工科學與工程研究所。

174 由鋼鐵業廢棄物資源回收成六價鐵及輕質骨材之技術研發

周贊祐(2005)，水庫淤泥燒結與發泡之研究，東海大學環境科學研究所。

黃振維(2007)，電弧爐煉鋼集塵灰Cd、Pb 無害化技術與流程之研究，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士班。

莊世鈺(2008)，廢棄淤泥添加發泡熔融劑燒製輕質骨材之研究，東海大學環境科學與工程研究所。

楊景強(2007)，輕質骨材燒結與發泡機制之研究，東海大學環境科學與工程研究所。

劉佳宏(2016)，回收集塵灰製備六價鐵及其應用於處理有害廢棄物，東海大學環境科學與工程研究所。

歐坤典(2014)，回收電弧爐集塵灰製備輕質骨材之研究，東海大學環工科學與工程研究所。

鄭清源(2000)，電弧爐煉鋼爐渣特性及取代混凝土粗骨材之研究，國立中央 學土木工程研究所。

龔洛書、柳春圃(1996)，輕集料混凝土，中國鐵道出版社，pp 82-87。

Audette, R.J., Quail, J.W., Smith, P.J. (1971), Ferrate (VI) ion, a novel oxidizing agent, *Tetrahedron Letters*, 3: p 279-282.

Bozkurt, N., and Yazicioglu, S. (2010), Strength and capillary water absorption of lightweight concrete under different curing conditions, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 17: p 145-151.

Chang, F.C., Lo, S.L., Lee, M.Y., Ko, C.H., Lin, J.D., Huang, S.C. and Wang, C.F. (2007), Leachability of metals from sludge-based artificial lightweight aggregate, *Journal of Hazardous Materials*, 146: p 98-105.

Cheeseman, C.R., and Viridi, G.S. (2005), Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash Resources, Conservation and Recycling, 45: p 18-30.

- Chiou, I.J., Wang, K.S., Chen, C.H., and Lin, Y.T. (2006), Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, *Waste Management*, 26: p 1453-1461.
- Delalio, A., Bajger, Z., Balaz, P., Castro, F. (1999), A new treatment process to recover magnetite, zinc and lead from iron and steelmaking dusts and sludge.
- Delaude, L., Laszlo, P. (1996), A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI), *Journal of Organic Chemistry*, 61: p 6360–6370.
- Fakhfakh, E., Hajjaji, W., Medhioub, M., Rocha, F., López-Galindo, A., Setti, M., Kooli, F., Zargouni, F., and Jamoussi, F. (2007), Effects of sand addition on production of lightweight aggregates from Tunisian smectite-rich clayey rocks, *Applied Clay Science*, 35: p 228-237.
- Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Dondi, M., and Langella, A. (2004), Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates, *Applied Clay Science*, 25: p 71-81.
- Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Dondi, M., Graziano, S.F. and Langella, A. (2007), Campanian Ignimbrite as raw material for lightweight aggregates, *Applied Clay Science*, 37: p 115-126.
- Huang, S.C., Chang, F.C., Lo, S.L., Lee, M.Y., Wang, C.F., and Lin, J.D. (2007), Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2): p 52-58.
- Jiang, J.Q. (2007), Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 146: p 617–623.
- Jiang, J.Q., and Lloyd, B. (2002), Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water Research*, 36: p 1397–1408.
- Laforest, G., and Duchesne, J. (2007), Investigation of stabilization/solidification for treatment of electric arc furnace dust: Dynamic leaching of monolithic specimens, *Cement and Concrete Research*, 37: p 1639-1646.

- Manso, J.M., Gonzalez, J.J., and Polanco, J.A. (2004), Electric Arc Furnace Slag in Concrete, *Journal of materials in civil engineering*, 16(6): p 639-645.
- Mouli, M., and Khelafi, H. (2008), Performance characteristics of lightweight aggregate concrete containing natural pozzolan, *Building and Environment*, 43: p 31-36.
- Nemes, R., and Józsa, Z. (2006), Strength of Lightweight Glass Aggregate Concrete, *Journal of materials in civil engineering*, 18(5): p 710-714.
- Orhan, G. (2005), Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium, *Hydrometallurgy*, 78: p 236–245.
- Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E., Katsiapi, A., and Leonardou, A.S. (2010), Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 179: p 1–7.
- Pickles, C.A. (2008), Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, 150: p 265–278.
- Perfiliev, Y.D., Benko, E.M., Pankratov, D.A., Sharma, V.K., and Dedushenko, S.K. (2007), Formation of iron(VI) in ozonolysis of iron(III) in alkaline solution, *Inorganica Chimica Acta*, 360: p 2789–2791.
- Riley, C.M. (1951), Relation of chemical properties to the bloating of clays, *Journal of American Ceramic Society*, 30(4): p 121–128.
- Shawabkeh, R.A. (2010), Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust, *Hydrometallurgy*, 104 (1): p 61–65.
- Sharma, V.K. (2011), Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV) kinetics and mechanisms: A review, *Journal of Environmental Management*, 92: p 1051-1073.
- Sharma, V.K. (2002), Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Advances in Environmental Research*, 6: p 143–156.

- Sharma, V.K. (2013), Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: kinetics and mechanism, *Coordination Chemistry Reviews*, 257: p 495–510.
- Sharma, V.K., Machala, L., Zboril, R., Filip, J., Jancik, D., and Homonnay, Z. (2009), Transformation of solid potassium ferrate(VI) (K_2FeO_4): mechanism and kinetic effect of air humidity, *Chemistry-A European Journal*, p 1060 – 1067.
- Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Katsiapi, A., and Leonardou, A.S. (2010), Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part II: downstream processing and zinc recovery by electrowinning, 179: p 8–14.
- Tsai, C.C., Wang, K.S., and Chiou, I.J. (2006), Effect of SiO_2 – Al_2O_3 –flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, B134: p 87-93.
- US EPA (1986), Multiple Extraction Procedure, Method 1320.
- Wainwright, P.J., and Cresswell, D.J.F. (2001), Synthetic aggregates from combustion ashes using an innovative rotary kiln, *Waste Management*, 21: p 241–246
- Wang, K.S., Chiang, K.Y., and Perng, J.K. (1998), The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *J. Hazard. Mater.* 59: p 201–210.
- Wang, X., Jin, Y., Wang, Z., Nie, Y., Huang, Q., and Wang, Q. (2009), Development of lightweight aggregate from dry sewage sludge and coal ash, *Waste Management*, 29: p 1330–1335.
- Wei, Y.L., Yang, J.C., Lin, Y.Y., Chuang, S.Y., and Wang, H.P. (2008), Recycling of harbor sediment as lightweight aggregate, *Marine Pollution Bulletin*, 57: p 867-872.
- Wei, Y.L., and Lin, Y.Y. (2009), Role of Fe compounds in light aggregate formation from a reservoir sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 171: p 111–115.
- Wei, Y.L., Lin, C.Y., Cheng, S.H., and Wang, H.P. (2014a), Recycling steel-manufacturing slag and harbor sediment into construction materials, *Journal of Hazardous Materials*, 265: p

253-260.

Wei, Y.L., Lin, C.Y., and Wang, H.P. (2014b), Detoxification of hazardous dust with marine sediment, *Marine Pollution Bulletin* 85: p 810-815.

Zhang H.N., Li J.L., Xu A.J., Yang Q.X., He, D.F., and Tian, N.Y. (2014), Carbothermic reduction of zinc and iron oxides in electric arc furnace dust, *Journal of Iron and Steel Research*, 21(4): p 427–432.

World Steel Association (2017), *Steel Statistical Yearbook 2017*.

Zhang, P., Zhang, G., Dong, J., Fan, M., and Zeng, G. (2012), Bisphenol A oxidative removal by ferrate(Fe(VI)) under a weak acidic condition, *Separation and Purification Technology*, 84: p 46–51.

環境化學與微生物類

麥寮地區土壤狀況及農作物品質之探討

張簡水紋*、蔡佩蓉**、吳宜展***、張源盛****

摘 要

麥寮鄉地處風頭水尾的地理位置，東北季風強勁且夾帶鹽分，當地農民大多只能看天吃飯，根據 2013 年至 2015 年土壤肥力及八大重金屬檢測，其當地露天土壤重金屬含量低於土壤監測標準值，屬於安全農耕用地。在肥力狀況，呈鹼性偏鹽化狀況，土壤中總氮、有效性磷及交換性鈣鎂鉀鈉大都偏過量，主要當地靠海且慣用重肥及連續耕種之原因，經 3 年檢測土壤肥力數據，此試驗輔導農友皆有一定概念，減少氮肥施用及增加有機質肥料，使得土壤肥力之總氮及交換性鈉有明顯下降，而碳氮比(C/N)有逐年上升趨勢，使得土壤環境逐漸平衡，農作物產量增產達到 1~2 倍。因此，土壤肥力狀況及農作物品質有一定關聯性，農友藉由檢測土壤狀況，降低土壤過肥之承受性，相對增加植株健強，也可減少肥料及農藥成本支出，提高農友之收益。

【關鍵字】農作物、土壤肥力、重金屬、產量

*朝陽科技大學環境工程與管理系	教授
**朝陽科技大學環境工程與管理系	助理
***台塑企業總管理處安全衛生環保中心	處長
****台塑企業總管理處安全衛生環保中心	專員

一、前言

雲林縣麥寮鄉地處台灣西部濱海地區位於雲林縣西北角，面積約 106 km²。農作物生產之農地土壤主要為黏板岩與砂頁岩混合沖積土、黏板岩老沖積土及黏板岩新沖積土。麥寮地區屬亞熱帶氣候，年平均溫度約 22℃。夏季長，平均氣溫在 26~28℃；冬天平均溫度則在 15℃左右。全年雨量約在 1,100~1,200 mm 之間，集中於 5 月至 8 月及颱風期間。每年 10 月至翌年 2 月東北季風強勁，且夾帶鹽分，對冬季種植之農作物造成相當之損傷。近年來發現，除了氣候變異外，農作物耕種方式以重肥重藥為主，來抵抗環境災害所面臨的病蟲害，導致農田土壤品質下降，以及造成環境污染及擾亂生物賀爾蒙作用。根據 2016 年 1 月國研院科政中心研究報告(翁志弘，2016)指出，台灣農產量占世界比例低，農藥使用量卻偏高，主要台灣環境為溫暖多濕、密植栽培技術、一年多次採收農作物等之原因。在化學肥料統計近年雖為負成長，但耕種面積也有逐年下降，土壤負荷從 2008~2014 年仍約在 1.2 公噸/公頃，表示肥料施用尚未減低趨勢(余等，2015)。

雲林縣麥寮地區農業耕種面積約 2,602 公頃，農業從業人口 14,781 人，傳統當地種植產業為花生、大蒜及水稻，其中花生及大蒜為農民稻作休耕期間主要輪流種植農作物，且單價較高於水稻。經查農情報告資訊網 100~104 年資料顯示，麥寮地區當期總種植面積之花生占約 30%、大蒜占約 8%及水稻約占 31%。花生成了麥寮地區普遍種植農作物，主要大蒜雖然經濟價值高，但相對於一般農作物較耗工；且在相當耗工成本上，花生經濟較近 4 年大於水稻每公頃價格約 2 倍。而大蒜 104 年行政院農糧署表示穩定 105 年大蒜產銷，建議 104 年耕種大蒜合理生產面積為 4,300 公頃，維持每公斤 58 元價格，表示大蒜農作物有一定經濟價值，對於未來產值平穩現象，將如何提升產量為農民重要課程之一。此時除了氣候變異外，化學肥料施用將遽增之可能性極高，而導致土壤環境生態平衡失調，將影響農作物初期發芽及初生根之發展，進而使產量下降之虞(林和陳，2011；Marinari et al, 2015)。

然而，近年農業轉變新氣象，政府於民國 100~101 年補助雲林縣麥寮鄉溫網室生產設施最高 70%，103 年補助 50%及 104 年補助 40%，麥寮地區部份農民嘗試溫室栽種，希冀降低外在環境之影響，根據雲林縣農業發展安定基金資料顯示，至 104 年已有 35 戶成功申請補助款。目前當地溫室農作物以番茄及美濃瓜為主，經查農情報告資訊網 104 年統

計資料，其種植面積分別為番茄約占 0.34 % 及美濃瓜約占 0.21 %。番茄喜愛涼爽乾燥氣候，由於近年來人民對營養的重視，導致消費需求日益增加，促使生產面積迅速成長，尤其對於有機市場蓬勃發展，根據劉等學者(2008)指出 2006 年有機栽種已達 6 倍之多。美濃瓜則為較耐高溫農作物，對於溫室環境及採用直立式栽培，以每株留 1~2 顆果實，提高果實品質及甜度，達到高經濟產物(王毓華等, 2011)。而溫室栽培與露天栽培技術相差極大，主要溫室高溫多濕、通風及光線不良等環境因素，再則農作物連作及連續施用化學肥料，造成土壤環境失衡大於露天環境，使得植物脆弱且易受病蟲害影響，更需要瞭解土壤狀況(石榆鳳及羅正宗, 2014)。因此，本試驗藉由土壤品質檢驗，將其土壤品質狀況提供農友每次施肥量參考，並追蹤露天及溫室農作物狀況及收益評估。

二、材料與方法

2.1 土壤檢測

本試驗從 2011 年至 2015 年於雲林縣麥寮地區田間試驗，配合農友分別為露天 42 戶及溫室 26 戶。每年進行當地各區域土壤肥力及八大重金屬檢測，土壤檢測項目及方法如表 1 所示。

表 1 土壤檢測項目及方法

檢測項目	方法
酸鹼度(pH)	NIEA S410.62C
飽和抽出液之導電度(ECs)	Rhoades, 1982
總有機碳及全氮量	Tiessen, 1981; NIEA M403.01B
交換性鈣、鎂、鉀、鈉量	Thomas, 1982
土壤之有效性磷含量	Olsen and Sommers, 1982
重金屬砷、鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛及鋅	NIEA S321.64B; NIEA S310.64B; NIEA M317.03B

資料來源：陳仁炫、林正鏘、郭惠千，「土壤肥力因子之分級標準彙集」，行政院農委會，82。

土壤肥力依據行政院農委會編製之「土壤肥力因子之分級標準彙集」，如表 2 土壤養份分級表。根據 2011 年至今之輔導試驗土壤肥力，與表 2 之有效性磷作比對後，將此值範圍設定為 14~27 mg kg⁻¹較為合乎常理。將有機質(organic matter, OM)換算為有機態碳(TOC) 0.58~1.76 %之比對。

表 2 土壤養份分級表

項目	單位	適用土壤	肥力分級		
			缺乏(d)	適量(p)	過量(e)
pH	-	所有土壤	<5.5	5.5-7.0	>7.0
OM	%	所有土壤	<1	1-3	>3
CEC	cmol kg ⁻¹	所有土壤	<6	6-12	>12
有效性磷	mg kg ⁻¹	水田土壤	<20	20	>20
交換性鈣	mg kg ⁻¹	所有土壤	<800	800-1,600	>1,600
交換性鎂	mg kg ⁻¹	所有土壤	<30	30-60	>60
交換性鉀	mg kg ⁻¹	所有土壤	<67	67-125	>125
鐵	mg kg ⁻¹	所有土壤	<50	50-300	>300
錳	mg kg ⁻¹	所有土壤	<20	20-140	>140

資料來源：陳仁炫、林正鏘、郭惠千，「土壤肥力因子之分級標準彙集」，行政院農委會，82。

土壤重金屬分析依據「土壤及地下水污染整治法規定」，各項標準值如表 3 所示，協助當地農民瞭解種植農田之土壤安全狀況。

表 3 土壤重金屬監測標準值與管制標準值

標準項目	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
單位	mg kg ⁻¹							
土壤管制標準值	60	20	250	400	20	200	2,000	2,000
(食用農作物農地管制標準值)	-	5	-	200	5	-	500	600
土壤監測標準值	30	10	175	220	10	130	1,000	1,000
(食用農作物農地監測標準值)	-	2.5	-	120	2	-	300	260

2.2 農作物品質評估

蒐集配合試驗農友當期農作物成本、收成產量及價格，以及至現地勘查農作物狀況，並與農友探討栽培狀況及請教農業專家，再將其資料與雲林區農作物每年均量作為比對，探討當年度種植農作物之品質與土壤狀況影響性。

三、結果與討論

3.1 麥寮地區農田土壤肥力及重金屬狀況

麥寮地區於 2013 年至 2015 年檢測土壤肥力及重金屬，分別為露天 42 戶及溫室 26 戶。歷年分析如圖 1 及圖 2 所示，土壤酸鹼度(pH)3 年露天平均為 7.46 及溫室平均為 7.55，土壤之酸鹼變異不大。土壤飽和抽取液之導電度(ECs)3 年露天平均為 1,859 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 及溫室平均為 2,671 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ，其中露天土壤於 2014 年檢測有鹽化析出狀況，建議肥料施灑量及次數下降，第 3 年則有明顯下降趨勢；則溫室土壤有年年緩慢上升趨勢，須注意鹽害植物生長障礙，可利用種植水稻、玉米及侵水洗鹽等程序降低土壤鹽化狀況(侯福兮，2009；石榆鳳及羅正宗，2014)。

露天土壤總有機碳(TOC)3 年平均為 0.81 %、總氮(TN)平均為 0.17 %及碳氮比(C/N)平均為 5.51，溫室土壤總有機碳(TOC)3 年平均為 0.73 %、總氮(TN)平均為 0.16 %及碳氮比(C/N)平均為 5.86，無論露天及溫室土壤普遍氮含量偏高，有機質添加不足，導致碳氮比小於 17，會促進礦質化作用，使有機物大量釋出；且大量施用氮肥，對於農作物產量並沒有增加，反而降低氮的利用率及土壤中有機碳的穩固，影響土壤中的理化特性及微生物活化作用，間接造成農作物病害(嚴君等，2010；Ramirez et al., 2012；Lilian et al., 2015；Finn et al., 2015；杜等，2016)。

土壤中有效磷 3 年露天平均為 106 mg kg^{-1} 及溫室平均為 73.7 mg kg^{-1} ，可得知 3 年變化性不大，且皆大於土壤有效磷肥力標準 14~7 mg kg^{-1} 屬於過量，主要磷在土壤中較氮及鉀穩定，且當地區域土壤為鹼性及含較高鈣元素，形成磷酸鈣鹽存在於土壤中，再以酶轉為有效性供植物吸收(李麗等，2015；孫亞男等，2016；Brod et al., 2015)。

交換性鈣鎂鉀鈉 3 年露天土壤平均分別為 2,149、180 及 150 mg kg^{-1} ，溫室土壤平均為 2,995、210 及 102 mg kg^{-1} ，除了交換性鉀皆屬於土壤肥力過量狀況，需注意 3 種元素之使用比例，避免造成農作物對於其他元素抑制吸收(張淑賢，2002；林慶喜，2003)。交換性鈉 3 年露天土壤平均為 106 mg kg^{-1} 及溫室土壤平均為 243 mg kg^{-1} ，在露天土壤中交換性鈉有每年下降趨勢，主要農民開始減少化學肥料施用及採用較高有機質肥料；則在溫室土壤中，顯示交換性鈉於 104 年有急速下降趨勢，應為 103 年輔導減少化肥及洗鹽程序，

有效降低土壤鹽份累積；在農民開始降低施用化肥時，露天及溫室土壤之交換性鈉及導電度值整體有下降趨勢，顯示監測交換性鈉能間接瞭解土壤之鹽害狀況。圖 3 所示土壤八大重金屬，其中汞小於偵測極限 0.0008 mg L^{-1} ，其它重金屬皆小於土壤監測標準值(食用農作物農地監測標準值)，顯示麥寮地區露天及溫室土壤品質皆為安全性。

--- 缺乏 — 過量

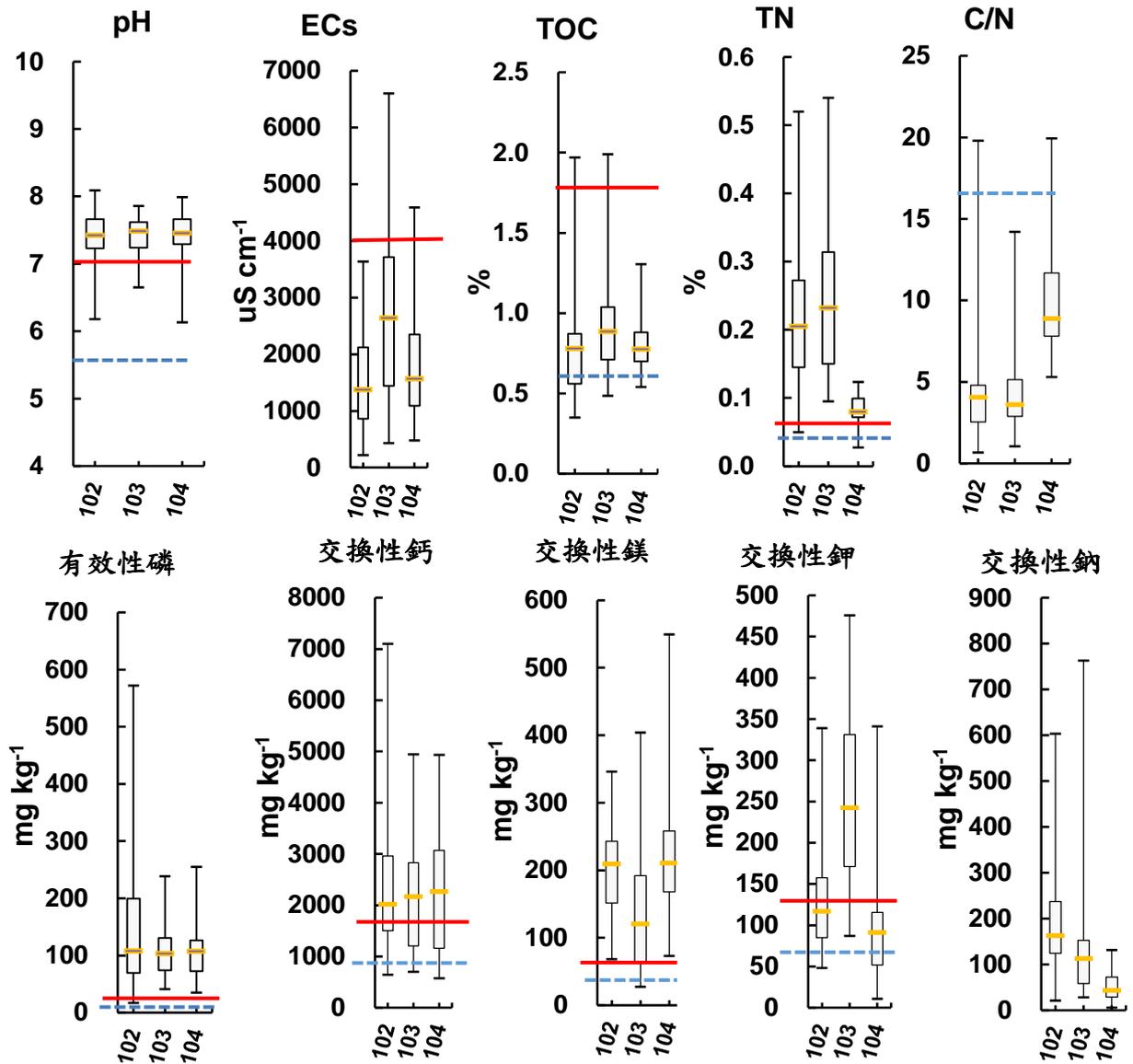


圖 1 麥寮地區露天土壤肥力

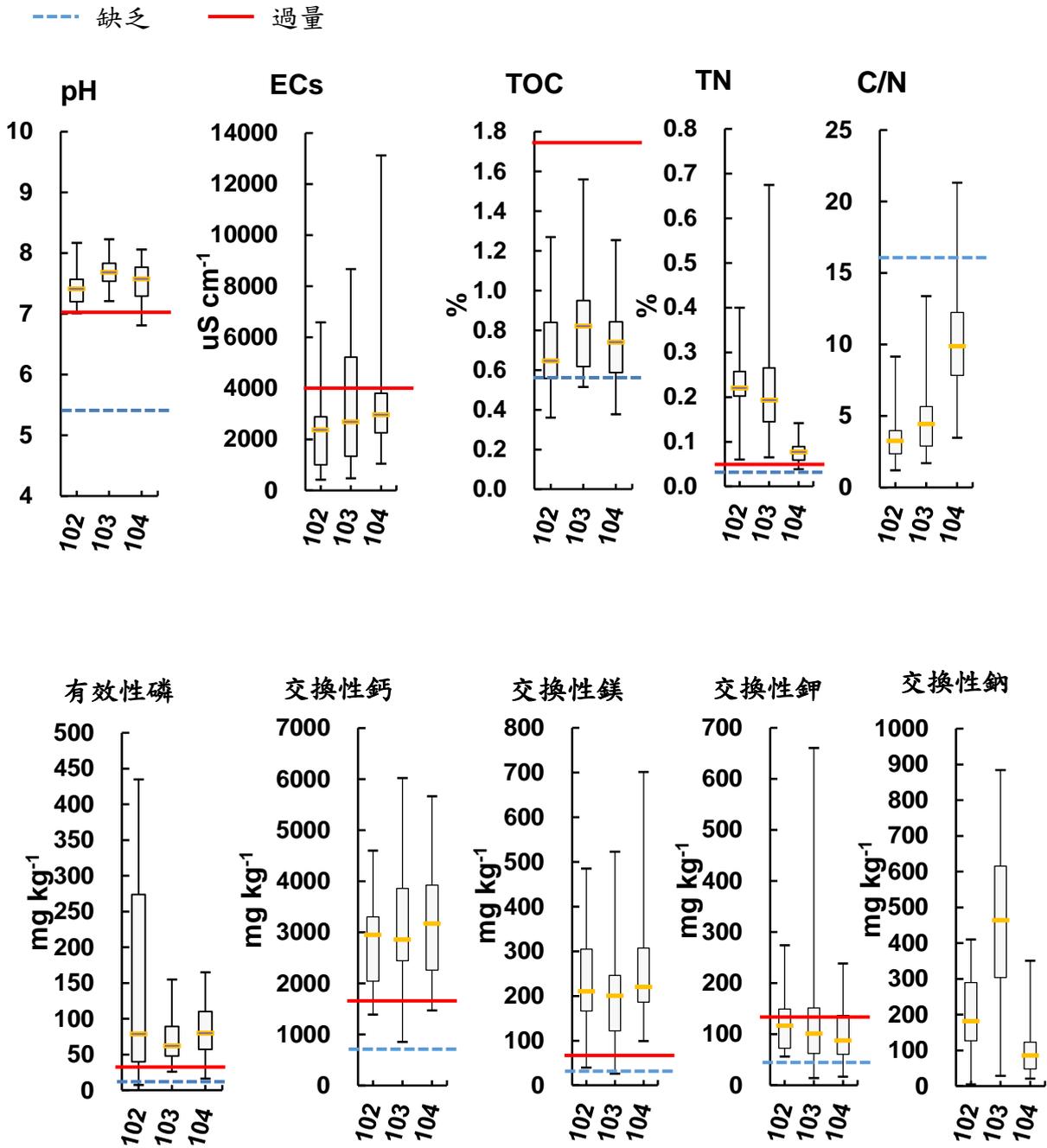


圖 2 麥寮地區溫室土壤肥力

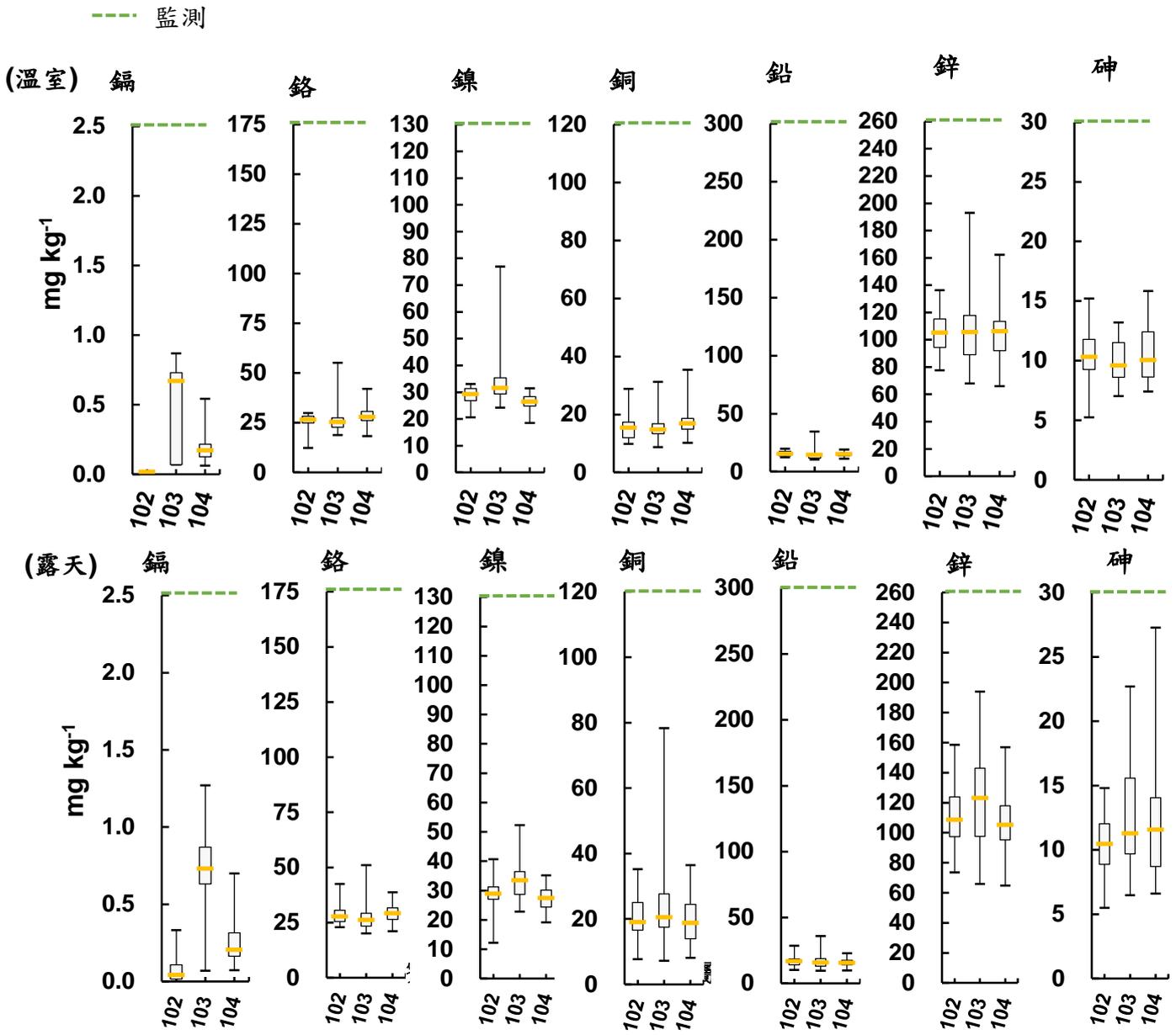


圖 3 麥寮地區露天及溫室土壤重金屬

3.2 麥寮地區土壤與農作物品質關係

2011 年至 2014 年露天大宗農作物為花生及大蒜，溫室則為小番茄及美濃瓜，將試驗區農作物平均收成產量與農業情報資源網提供之麥寮地區同農作物平均產量，以及土壤肥力狀況之三方比對，如圖 4 及圖 5 所示。試驗區種植農作物平均產量皆逐年高於麥寮地區同農作物之平均產量 1~2 倍；且溫室農作物小番茄及美濃瓜栽培皆屬於高經濟價格，當地除了產量略高雲林地區產出，賣價也高於 3~4 倍。產量及品質除了每年配合有經驗之農業專家至現地輔導栽種技術外，農民施肥及灌水管理為主因，再者氣候變異也成近年問題考量之一，但回歸原始來看，孕育農作物之土壤狀況維持，便為目前首要關注對象，良好的土壤環境，才能增加產量更可抵抗外在危害(Wolkowski, 2005)。

根據 3 年土壤肥力調查，發現溫室及露天土壤之 C/N 比有逐年上升趨勢，主要為高氮化肥施用下降，改用有機質較高之肥料，增加 C/N 比及減少土壤中之硝酸氮累積，使得微生物大量累積及蚯蚓之生存，提高有機肥料之效用率及穩定土壤中氮、碳之平穩；而不同種類農作物，會有所不同吸收率及增產量(李輝信等，2003；劉杏認等，2006；Brown et al., 2014；Finn et al., 2015)。在土壤中有效磷及交換性鈣鎂鉀三年變異性不大，皆維持一定比例，僅有 103 年度露天土壤交換性鉀偏高，而間接影響交換性鎂的下降，但仍屬於過肥狀況；而土壤肥力檢測出有效磷及交換性鈣鎂屬過肥狀況，可以作為下次施肥減量之依據，但因農作物本身需求營養不同，可以從農作物生理反應出特定特徵，但需不斷增加經驗之判斷，方能使農作物所需養分足夠及增強植株降低病蟲害，也間接增加農作物品質及產量(陳仁炫，2004；Parhoon et al., 2015)。交換性鈉皆於 104 年有下降趨勢，土壤之導電度也有明顯下降；然而溫室土壤導電度平均有微升趨勢，但以圖 3. ECs 盒鬚圖顯示，整體導電度趨勢已低於 $4,000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 之鹽土現象；而土壤鹽化為過量施用氮肥，造成土壤酸化及鹽害現象，尤其是溫室土壤更為嚴重，使得農作物生理障礙而影響產量下降(Han et al., 2015)。

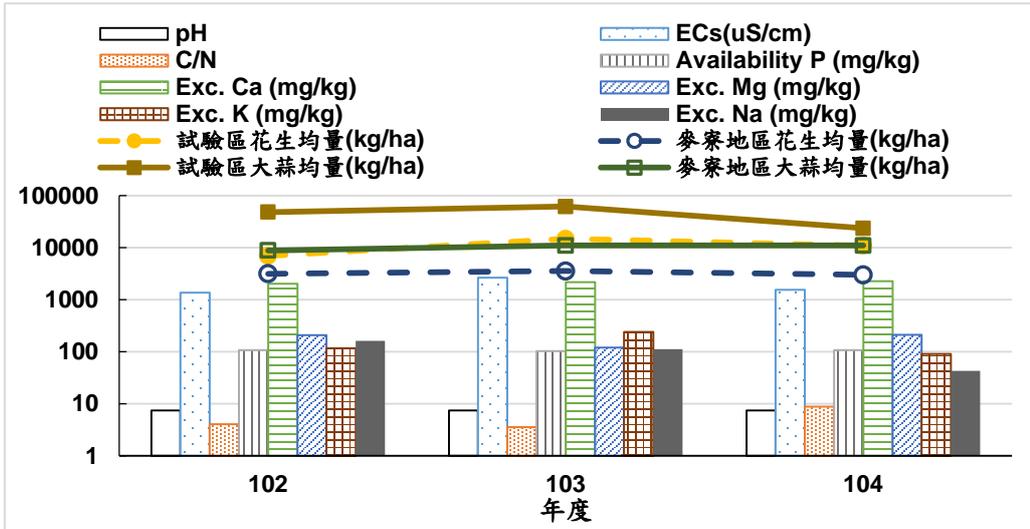


圖 4 露天農作物產量與土壤肥力之關係

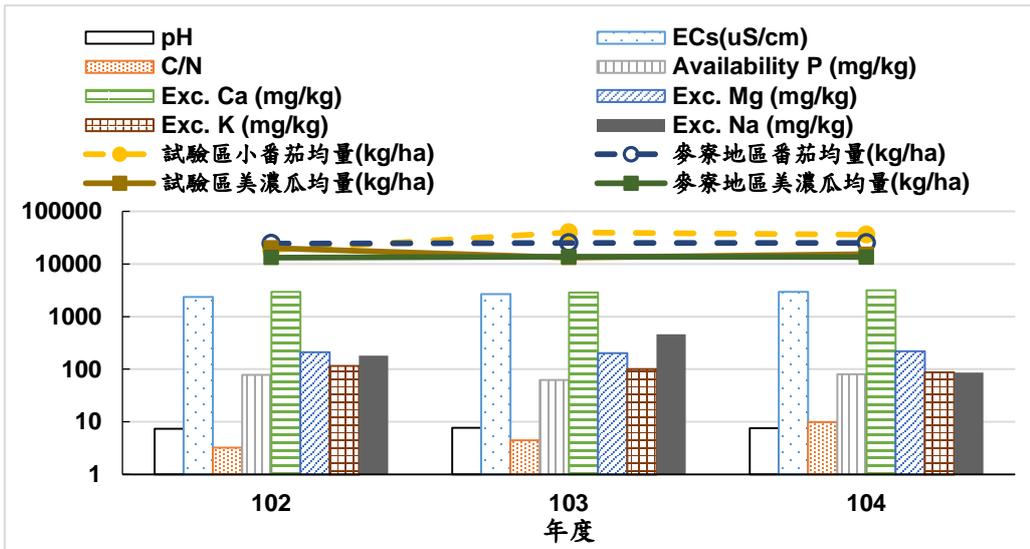


圖 5 設施農作物產量與土壤肥力之關係

四、結論

麥寮地區外在氣候較為惡劣，當地栽種大多採慣行農法再加上化學肥料盛行，為了生產較高農產品，往往忽略土壤環境狀況，導致土壤總氮含量過高及有機質下降，長期累積造成土壤鹽化，甚至改變土壤微生物結構及活性，反而造成農作物抵抗力下降及病蟲害增加，影響到產量及品質下降。根據連續 3 年試驗，麥寮地區土壤重金屬依屬於安全性，經每年分析土壤狀況，配合具經驗農業專家至現地輔導，再加上農友協助依農作物種類調整施肥及灌水管理，使得土壤肥力之總氮及交換性鈉有明顯下降，而碳氮比(C/N)則逐年上升趨勢，使得土壤環境逐漸平衡，農作物產量增產達到 1~2 倍。

致謝

該試驗部份為台塑關係企業，提供 100~104 年麥寮鄉、臺西鄉、東勢鄉及四湖鄉農業生產與農作物品質改善及農場經營策略輔導計畫資助。

參考文獻

- 王毓華、蘇俊峰、楊智凱、林毓雯、林楨祐、魏夢麗(2011)，「土壤蒸汽處理對溫室東方甜瓜生育之影響」，台灣農業研究 60，p167-177。
- 石榆鳳、羅正宗(2014)，臺南區農業專訊 90，「利用綠肥水稻改良溫室土壤肥力」，p14-15。
- 李輝信、胡鋒、沈其榮、陳曉雲、倉龍、王霞(2003)，應用生態學報 13 (12)，「接種蚯蚓對秸秆還田土壤碳、氮動態和作物產量的影響」：p1637-1641。
- 李麗、牛曉君、陸美青、鄒定輝(2015)，環境科學學報 35(6)，「環境中磷化氫對水稻根際環境與土壤有效磷的影響研究」，p1851-1857。
- 余騰耀、鄒倫、陳潔儀、鍾郁靜(2015)，財團法人中技社出版，2015 臺灣環境品質報告，專題報告 04，p105-108。
- 杜君、孫克剛、張運紅、和愛玲、孫克振(2016)，中國農學通報 32(6)，「控稀釋尿素對水稻產量、氮肥利用率及土壤硝態氮含量的影響」，p1-5，

190 麥寮地區土壤狀況及農作物品質之探討

- 林經偉、陳水心(2011) , 臺南區農業專訊,「大蒜栽培之土壤及肥培管理技術」, p18-22。
- 侯福兮(2009) , 臺南區農業改良場研究彙報,「設施栽培合理化施肥技術」。
- 陳仁炫(2004) , 植物重要防疫檢疫病害診斷鑑定技術研習會專刊(三),「土壤與植體營養診斷技術」, p157-174。
- 孫亞男、李茜、李以康、林麗、杜岩功、曹廣民(2016) , 草業學報 25(2),「氮、磷養分添加對高寒草甸土壤酶活性的影響」, p18-26。
- 翁志弘(2016) , 國家實驗研究院科技政策研究與資訊中心 PRIDE2016001,「農藥市場發展現況及趨勢」, 政策研究指標資料庫。
- 張淑賢(2002) , 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局出版, 植物保護圖鑑系列 9, 柑橘保護(上冊), p282-297 頁。
- 劉杏認、任建強、劉建玲(2006) , 乾旱地區農業研究 24 (4),「不同氮水平下有機肥碳氮比對土壤硝態氮殘留量的影響」, p30-32。
- 依昌、謝明憲、林棟樑、王仕賢,「有機番茄栽培技術」, 台南區農業專訊 66 : 1-8, 2008。
- 嚴君、韓曉增、王樹起、李曉慧、朱巍巍(2010) , 植物營養與肥料學報 16 (2),「不同形態氮素對種植大豆土壤中微生物數量及酶活性的影響」, p341-347。
- 林慶喜(2003) , 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局出版, 植物保護圖鑑系列 8, 水稻保護(上冊), p371-388。
- Eva Brod, Anne Falk Øgaard, Eddy Hansen, David Wragg, Trond Knapp Haraldsen, Tore Krogstad(2015), “Waste products as alternative phosphorus fertilisers part I: inorganic P species affect fertilisation effects depending on soil pH ”, Nutr Cycl Agroecosyst, 103: p167-185.
- Damien Finn, Kathryn Page, Kerrilyn Catton, Ekaterina Strounina, Marco Kienzle, Fiona Robertson, Roger Armstrong, Ram Dalal(2015), “Effect of added nitrogen on plant litter decomposition depends on initial soil carbon and nitrogen stoichiometry”, Soil Biology &

Biochemistry, 91,p160-168.

Dick Wolkowski(2005), “Soil Quality and Crop Production Systems”, New horizons in soil science, Issue #2, November.

Jiangpei Han, Jiachun Shi, Lingzao Zeng, Jianming Xu and Laosheng Wu.(2015). “Effects of nitrogen fertilization on the acidity and salinity of greenhouse soils”, Environ Sci Pollut Res, 22: p2976–2986.

Kelly S. Ramirez, Joseph M. Craine, Noah Fierer(2012), “Consistent effects of nitrogen amendments on soil microbial communities and processes across biomes”, Global Change Biology, 18 (6): p1918-1927.

Kimberly H. Brown, Elizabeth M. Bach, Rhae A. Drijber, Kirsten S. Hofmockel, Elizabeth S. Jeske, John E. Sawyer, Michael J. Castellano(2014), “A long-term nitrogen fertilizer gradient has little effect on soil organic matter in a high-intensity maize production system”, Global Change Biology, 20 (4): 1339-1350.

Lilian Wanjiru Mbutia, Veronica Acosta-Martínez, Jennifer DeBruyn, Sean Schaeffer, Donald Tyler, Evah Odoi, Molefi Mpheshea, Forbes Walker, Neal Eash(2015), “Long term tillage, cover crop, and fertilization effects on microbial community structure, activity: Implications for soil quality”, Soil Biology & Biochemistry, 89: p25-34.

Mahsa Parhoon, Abdol Karim Ejraee and Faraz Amiri.(2015), “The effect of magnesium on fresh weight, dry weight and potassium and calcium rate on Mentha saiva L”, Journal of Novel Applied Sciences, 4 (1) : p76-78.

Sara Marinari, Roberto Mancinelli, Paola Brunetti, Enio Campiglia. (2015),“Soil quality, microbial functions and tomato yield under cover crop mulching in the Mediterranean environment”, Soil & Tillage Research 145: 20–28.

環境規劃與管理類

台塑企業麥寮園區循環經濟執行成果

方嘉靖*、張承呂**

摘 要

本企業為了進一步提升能資源使用效率並減少排放，成立循環經濟暨節能減碳推動組織，全力推動循環經濟，2007~2017 年麥寮園區產量從 124 仟噸/日上升至 138.2 仟噸/日，單位產品用水量則從 2.5 噸/噸降至 1.7 噸/噸；用水回收率含冷卻水循環(R1)為 98.8%，換算每滴水使用 7.3 次；單位產品用汽量從 0.47 噸/噸下降至 0.37 噸/噸；單位產品用電量從 235 度/噸降至 180 度/噸；另為了降低取水量，積極推動雨水回收，2009 ~2017 年平均雨水貯留使用量從 1,865 噸/日增加到 14,613 噸/日，廢棄物部分，秉持循環經濟的理念，目前已超過 94 %的廢棄物再利用資源化。此外，本企業 2006 年即參與經濟部工業局的「產業溫室氣體自願減量計畫」，期間共減碳 391.7 萬噸，占國內製造業總減碳量 35.2 %，其中占石化業總減碳量 59.4 %。

【關鍵字】循環經濟、台塑企業、麥寮園區、節能減碳、巴黎氣候高峰會

*台塑企業總管理處安衛環中心 助理工程師

**台塑企業總管理處安衛環中心 處長

一、石化產業的重要性

石化產業是一項具有高度產業關聯性的民生基礎工業，現代人生活周遭之食、衣、住行、醫療等皆廣泛使用到石化產品，石化產業也提供包括半導體、生醫、運輸、建材等產業基本或創新的關鍵材料，與其息息相關密不可分(詳如圖 1)，根據經濟部統計處資料，2017 年我國製造業(金屬機電工業、資訊電子工業、化學工業、民生工業)產值為新臺幣 130,337 億元，其中化學工業產值為新臺幣 34,744 億元，占全製造業 26.7 % (詳如圖 2)，另外，化學工業就業人數約 42.6 萬，提升台灣整體經濟發展與就業機會。

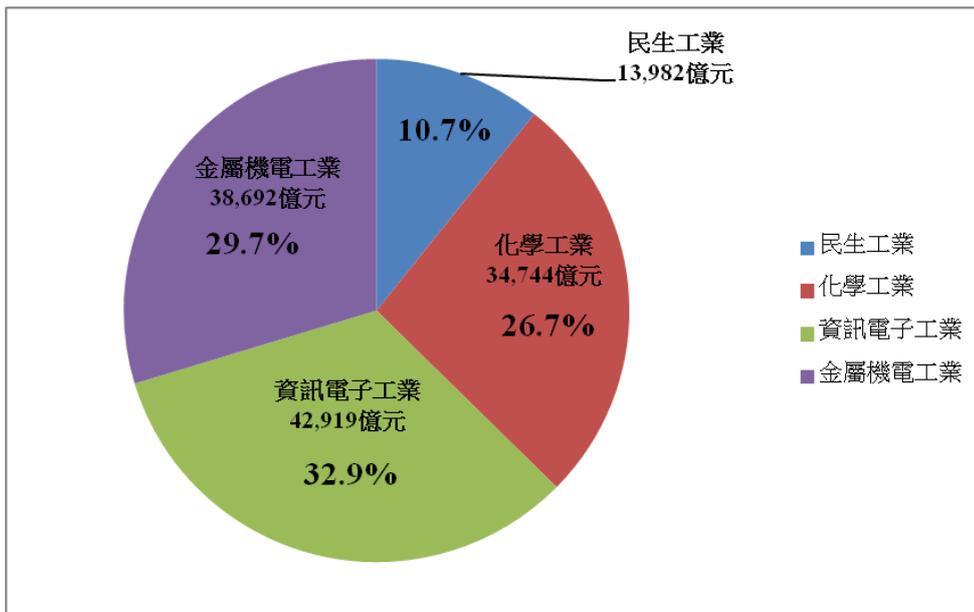
另外根據行政院主計處 2011 年 52 部門之產業關聯表中(詳如表 1)，石化產業包括石油化工原料、合成樹脂及橡膠、合成橡膠，對於上、下游的帶動效果是所有產業最高的，向前關聯(感應度)及向後關聯效果(影響度)為所有產業第一名，帶動上中下游整體產業成長，在整體供應鏈中具有舉足輕重的腳色。

石化產業帶來鉅額的經濟產值，但不可諱言的是同時也帶來許多環境問題，包括全球排碳量激增導致暖化日趨嚴重，根據 Ellen MacArthur Foundation 統計顯示，過去 100 年雖然經歷一次與二次世界大戰或是戰後經濟蕭條，造成原物料價格大漲或大跌，但整體趨勢仍是呈現穩定下降，但從 2000 年起至 2010 年這短短 10 年之間，原物料價格急遽飆漲，漲幅程度遠超過過去 100 年的降幅，顯示全球的能資源越來越少，越來越珍貴(詳圖 3)，因此低碳轉型，建立循環經濟減少原物料耗用是現今必須面對最重要的課題之一。



資料來源：中華民國化學工業責任照顧協會-化學工業創造生活的萬花筒

圖 1 石化產品與生活息息相關



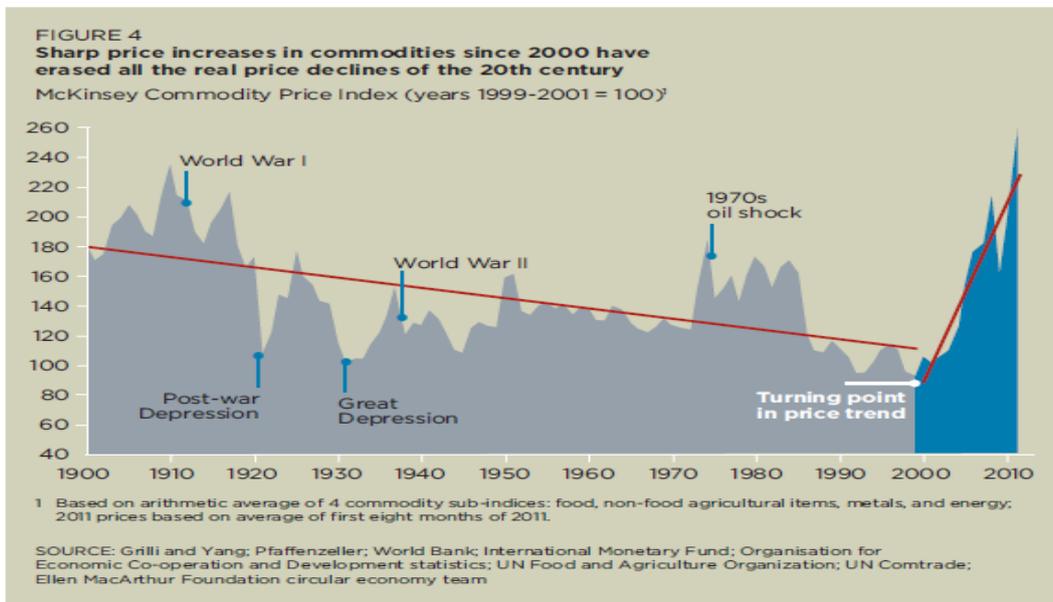
資料來源：2018 年經濟部統計處

圖 2 台灣製造業 2017 年產值結構

表 1 台灣產業關聯情形

產業別	關聯係數		產業別	關聯係數	
	向前 (與產業下游關聯度)	向後 (與產業上游關聯度)		向前 (與產業下游關聯度)	向後 (與產業上游關聯度)
石油化工原料	26.660	4.486	半導體	7.656	2.967
合成樹脂及橡膠	7.619	4.850	批發	17.987	1.683
合成橡膠	1.626	4.395	電力及蒸汽	10.688	3.017
鋼鐵初級製品	12.092	4.677	金融仲介	7.166	1.48

資料來源：2011 年行政院主計處



資料來源：Ellen MacArthur Foundation, 2013

圖 3 原物料價格指數變動趨勢

二、石化產業面臨的轉型

為了達到「永續發展」的目標，聯合國於 2014 年研擬一系列共 17 項的永續發展目標 (Sustainable development Goals, SDGs)，其中第 6 項提及水資源的共享、衛生及永續管理，以及第 7 項針對氣候變遷議題，各國應參與有效及適當的國際行動，以迅速減少溫室氣體排放，達到「聯合國氣候變遷綱要公約(United Nation Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)」的最終目的，即穩定大氣中的溫室氣體濃度，避免對氣候系統造成人為干擾。而隔(2015)年聯合國召集 195 個會員國於巴黎進行的氣候高峰會，會議中通過之協議將取代 1997 年所簽訂的「京都議定書(Kyoto Protocol)」，冀望能共同遏阻全球暖化的趨勢，另一項重要的協議，就是加強 UNFCCC，將全球平均氣溫增加幅度控制在工業革命前水平不超過 2°C，以減少氣候變遷所帶來的風險與影響。

而國內對於溫室氣體的減量與管理也非常積極推動，2015 年 6 月於立法院三讀通過溫室氣體減量及管理法(以下簡稱溫減法)，溫減法主要的精神也於第 1 條明確闡述「為因應全球氣候變遷，制定氣候變遷調適策略，降低與管理溫室氣體排放，落實環境正義，善盡共同保護地球環境之責任，並確保國家永續發展，特制定本法。」，另外溫減法第 4 條中明確訂定出我國長期的減量目標，2050 年將溫室氣體排放量降為 2005 年排放量的 50 % 以下，並分為 3 個期程目標進行：

第一期(2016~2020 年)目標：2020 年較基準減 2 %。

第二期(2021~2025 年)目標：2025 年較基準減 10 %。

第三期(2026~2030 年)目標：2030 年維持減 20 % 為努力方向，並滾動式檢討。

面對國際與國內減碳共識與政策，本企業除了進行製程改善之外，更以循環經濟的理念，重新檢視原料、水與能資源及廢棄物，整合上、下游供應鏈，以減少原料的耗用，盡力將水與能資源重複使用，並充分利用降雨進行雨水回收及廢棄物再利用，將排碳量降低以達到永續發展的目標。

三、循環經濟理論與實踐

麥寮園區四期擴建完成後，為了進一步提升能資源使用效率並降低廢水、廢氣及廢棄物排放，由本企業總裁指示成立循環經濟暨節能減碳推動組織(詳如圖 4)，親自主持節能節水及污染防治的檢討，訂定年度目標，全力推動循環經濟與節能減碳作業。

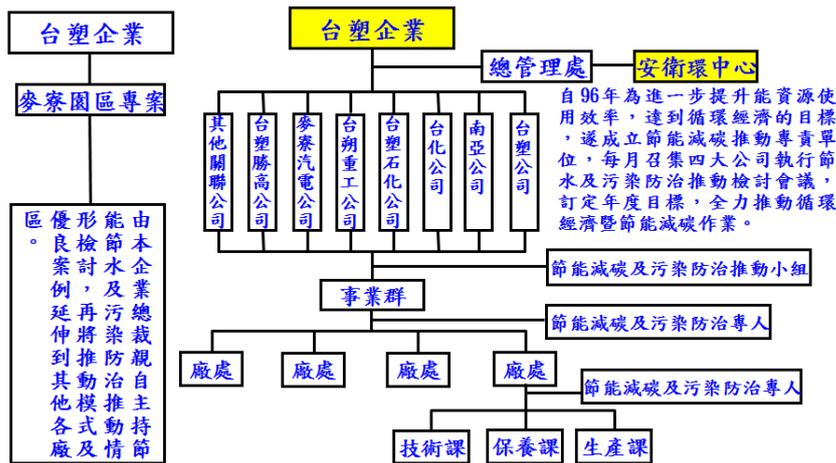


圖 4 台塑企業循環經濟暨節能減碳推動組織架構圖

3.1 節水與水資源開發

鑒於台灣水資源不足，麥寮園區用水量受到環評限制，為了在用水量受到限制的情況下提升產量，麥寮園區自 1999 年開車至 2017 年，共完成 1,484 件節水改善案，投資 78.2 億元，可節省約 26.3 萬噸/日用水量，即每年節水約 9,607 萬噸，相當於 18 座新竹寶山水庫，目前仍有 235 件改善案持續進行，預計再投資 15.9 億元，可再節省約 1.37 萬噸/日用水量(詳見表 2)。另根據經濟部水利署節水的評量指標計算，麥寮園區用水回收率含冷卻水循環(R1)為 98.8%，用水回收率不含冷卻水循環量(R2)為 86.2%，每滴水可使用 7.3 次(依據台積電相同計算公式計算： $[製程系統回收水量+冷卻系統回收水量+工業用水量]/工業用水量$)，而國內石化產業回收率 R1 值範圍約在 71~90%，R2 則為 50% 以下。

麥寮園區在廢水回收處理技術上也不斷更新，不惜成本引進高級水回收技術，總投資約 8.43 億元，約可節水 1.85 萬噸/日，處理成本 2.9~57.0 元/噸不等(詳見表 3)。以台化公司 PTA 廠為例，將純化段的製程廢水，透過 MBR 搭配 RO 處理單元，將製程廢水處理至純水等級的淨水，用來取代製程所需的超純水，每天可回收 6,000 噸的廢水進行再利用。

2007~2017 年麥寮園區產量從 124 仟噸/日增加至 138.2 仟噸/日，平均用水量則從 306 仟噸/日下降至 241 仟噸/日，單位產品用水量亦從 2.5 噸/噸降低至 1.7 噸/噸，降幅 32%，麥寮園區 2007~2017 用水減量趨勢圖詳見圖 5。

面對全球極端氣候發生頻率逐漸增加的挑戰，本企業今(2018)年將推動海水淡化廠的設立，作為備用水源，以因應未來可能缺水的風險，確保生產穩定。

表 2 麥寮園區歷年節水改善案執行情形

年分 項目	1999~ 2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	累計量 (1999~ 2017 年)	持續 進行中	總計
節省用水量 (噸/日)	243,778	6,066	7,424	5,977	263,245	13,704	276,949
改善 案件數	910	161	197	216	1,484	235	1,719
投資金額 (億元)	74.3	0.6	1.4	1.9	78.2	15.9	94.1

表 3 麥寮園區各項高級水回收技術彙整表

項次	廢水回收項目	回收用途	設計節水量(噸/日)	回收技術	投資金額(仟元)	處理成本(元/噸)
1	台塑公司 PVC 廠製程廢水回收	製程使用	2,370	採用精密自動逆洗篩檢程式	42,220	7.2
2	台塑公司 PVC 廠製程排放水回收	冷卻水塔補充	2,100	生物反應槽+	99,049	16.0
		製程使用(超純水)		砂濾槽+O ₃ /UV 離子交換樹脂塔		
3	台塑公司 HDPE 廠冷卻排放水回收	冷卻水塔補充	300	UF+RO	17,307	39.4
4	台塑公司 C4 廠冷卻排放水回收	冷卻水塔補充	600	UF+RO	25,776	35.1
5	台塑公司 ECH 廠冷卻排放水回收	冷卻水塔補充	300	UF+RO	23,896	39.9
6	南亞公司海豐冷卻排放水回收	製程使用(超純水)	600	AF+UF+RO +EDI	85,500	57.0
7	台化公司 PTA 廠製程廢水回收	製程使用(超純水)	6,000	MBR+RO	432,000	27.2
8	塑化公司煉油廠低鹽廢水回收	冷卻水塔補充	4,700	MBR	82,928	41.1
9	塑化公司 OL-2 廠冷卻排放水回收	冷卻水塔補充	564	UF+RO	21,997	22.9
10	塑化公司公用三廠逆洗水回收	工業用水補充	974	化學混凝沉澱	12,121	2.9
合計		—	18,508	—	842,794	2.9~57.0

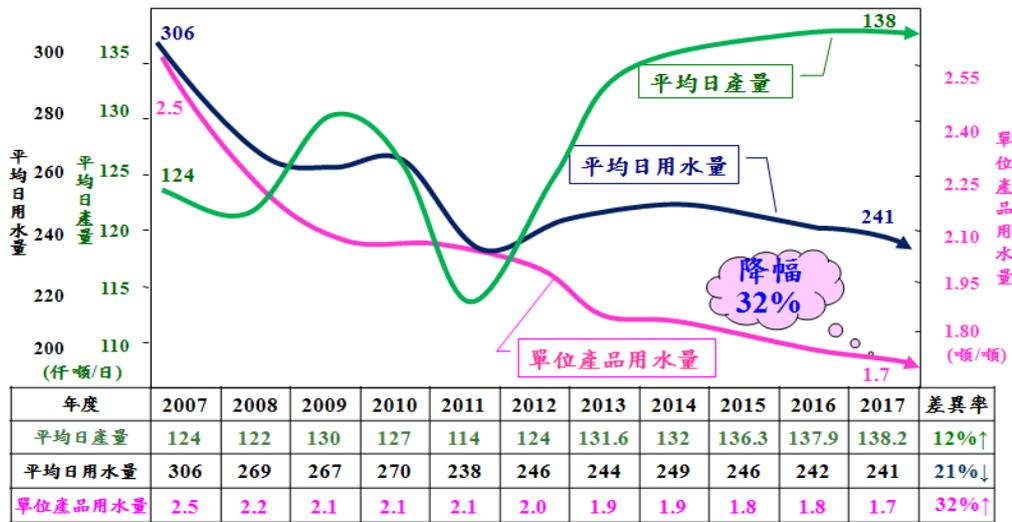


圖 5 麥寮園區 2007~2017 用水減量趨勢圖

3.2 雨水回收

為了降低取水量，本企業麥寮園區自 2009 年起開始進行雨水回收，並秉持「四無二不(地面無水、地上無汽、空中無味、燃燒塔無火，轉動設備不漏油、管線設備不生鏽)」的管理策略進行操作(詳見圖 7~10)，雨水回收量從 2009 年 1,856 噸/日提升至 2017 年 14,613 噸/日(約佔總用水量 6%)，2018 年目標則以麥寮園區各公司 2017 年用水量加總之 10%訂定(約 25,000 噸/日)，麥寮園區雨水貯留成效詳見圖 6。

202 台塑企業麥寮區循環經濟執行成果

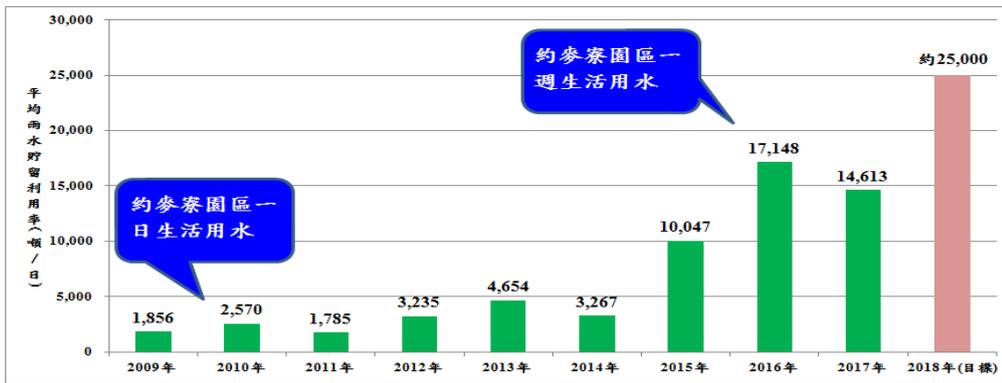


圖 6 麥寮園區雨水貯留成效趨勢圖



圖 7 製程區環境維護清潔



圖 8 槽區環境維護清潔



圖 9 轉動設備定期巡檢及保養維護



圖 10 管線/設備定期巡檢及保養維護

3.3 節能(電/蒸汽)與溫室氣體減量

麥寮園區自 1999 年開車至 2017 年，共完成 4,652 件節能(電/蒸汽)改善案，約投資 157.5 億元，每年約可減少 970 萬噸 CO₂e，相當於 26,150 座大安森林公園的吸碳量，目前仍有 940 件改善案持續進行，預計再投資 60.3 億元，約可再減少 107.2 萬噸 CO₂e/年，單位產品用電量從 2007 年 235 度/噸降低至 2017 年 180 度/噸，降幅 23%，單位產品用汽量則從 2007 年 0.47 噸/噸降低至 2017 年 0.37 噸/噸，降幅 21%，麥寮園區歷年節能(電/蒸汽)改善案執行情形詳見表 4 與表 5，2007~2017 用電及用汽減量趨勢圖詳見圖 11 與圖 12。

除此之外，本企業自 2006 年即開始參與經濟部工業局的「溫室氣體自願減量計畫」，根據綠色生產力基金會資料顯示，2006~2016 年國內全製造業自願減量共減碳 1,112.6 萬噸，其中石化業減碳量佔 59.3% (659.8 萬噸)貢獻最多，本企業 2006~2016 年共減碳 391.7 萬噸，占國內全製造業減碳量 35.2%，石化業 59.4%。

表 4 麥寮園區歷年節能(電/蒸汽)改善案執行情形

年分 項目	1999~ 2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	累計量 (1999~ 2017 年)	持續 進行中*	總計
節省蒸汽量 (噸/小時)	1,901	166	132	162	2,361	374	2,735
節省電力 (仟度/小時)	143.6	44.2	31.0	15.2	234	33.6	267.5

備註*：持續進行中係指尚未完成仍在進行中之改善案。

表 4 麥寮園區歷年節能(電/蒸汽)改善案執行情形(續)

年分 項目	1999~ 2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	累計量 (1999~ 2017 年)	持續 進行中*	總計
節省燃料 (噸/小時)	86.1	4.6	5.0	6.8	102.5	2.7	105.2
減低 CO ₂ e (仟噸/年)	7,679	832	626	565	9,702	1,072	10,774
改善 案件數	2,359	490	818	985	4,652	940	5,592
投資金額 (億元)	81.6	29.5	27.5	18.9	157.5	60.3	217.8

備註*：持續進行中係指尚未完成仍在進行中之改善案。

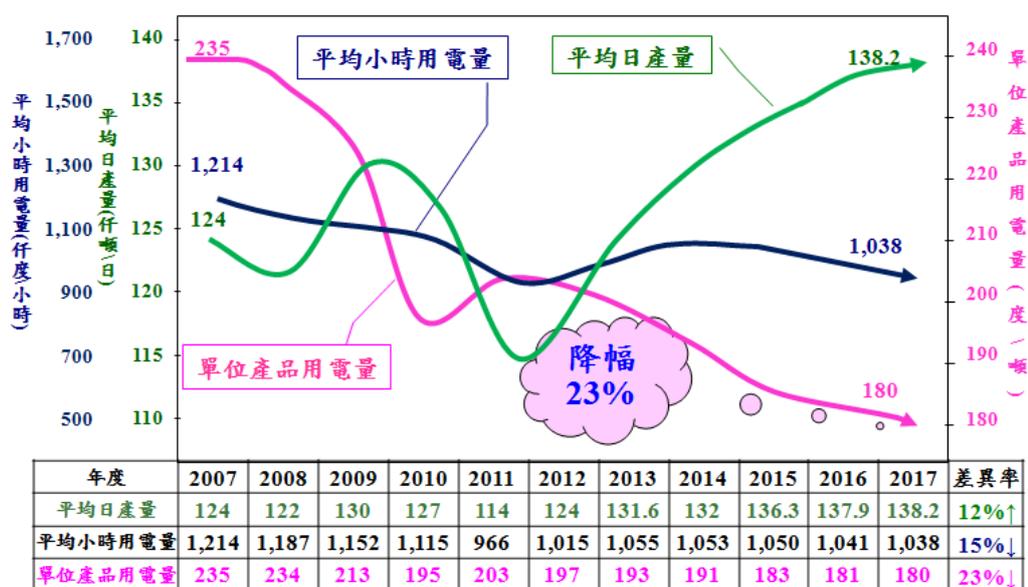


圖 11 麥寮園區 2007~2017 年用電減量趨勢圖

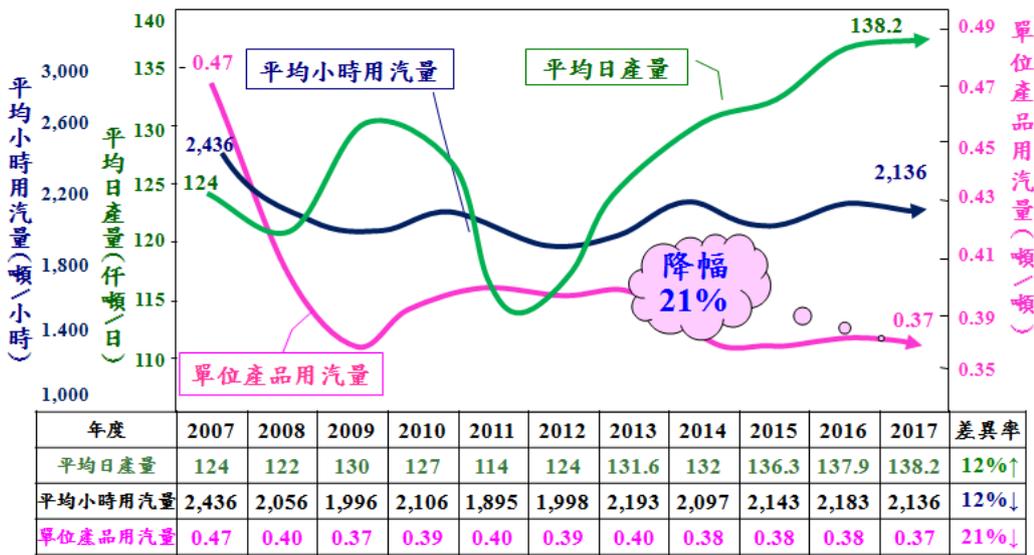


圖 12 麥寮園區 2007~2017 年用汽減量趨勢圖

3.4 廢棄物減量及資源化再利用

本企業麥寮園區為了建構生態工業園區，園區內廢棄物處理原則係以(1)廠內製程減廢，(2)資源回收再利用，(3)無法回收之可燃廢棄物採焚化處理回收熱能，(4)無法回收之不可燃廢棄物採掩埋處理等原則，將廢棄物對環境的衝擊最小化。

1999 年至 2017 年，麥寮園區針對廢棄物減量已完成 112 件改善案，廢棄物發生量共減少 61,961 噸/年，目前尚有 4 件改善案進行中，預計可再減少 5,384 噸/年，麥寮園區歷年廢棄物改善案執行情形詳見表 5。

麥寮園區廢棄物再利用率近年均維持 94 % 以上(趨勢圖詳見圖 13)，其中資源化項目除了煤灰可取代部分水泥，製成混凝土之外，還包括(1)廢觸媒中貴重金屬的回收再利用，(2)排煙脫硫污泥製成紅磚，(3)氟化鈣污泥再製成人造螢石作為煉鋼廠的助熔劑等(資源化案例詳見圖 14~15)，目前尚在進行相關再利用作業的項目，包括廢噴砂廢棄物及鹽泥，已評估可再利用作為控制性低強度材料(Controlled low strength materials, CLSM)，廢耐火材則可再利用作為 CLSM 或再製成耐火材料重複使用。

表 5 麥寮園區歷年廢棄物改善執行情形

項目 \ 年度	1999~ 2015 年	2016 年	2017 年	累計量 (1999~2017 年)	進行中*	總計
改善件數	106	3	3	112	4	116
源頭減量 (噸/年)	33,876	4,625	7,620	46,121	240	46,361
資源化 (噸/年)	15,841	0	0	15,841	5,144	20,985
合計減量 (噸/年)	49,717	4,625	7,620	61,962	5,384	67,345

備註*：進行中係指尚未完成仍在進行中之改善案。

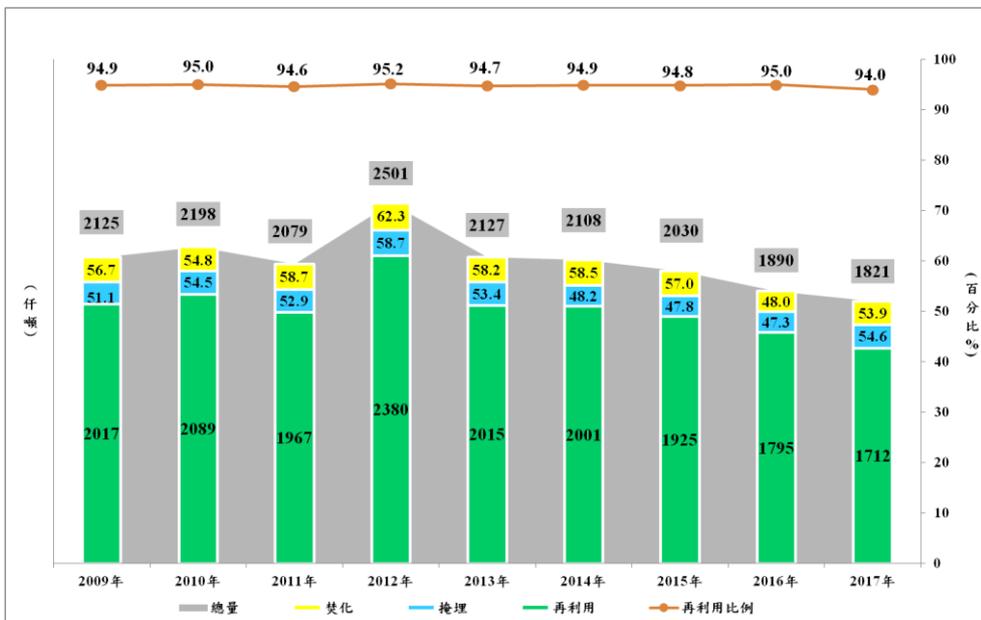


圖 13 麥寮園區近年廢棄物發生量趨勢圖



圖 14 麥寮園區廢棄物資源化案例(1/2)

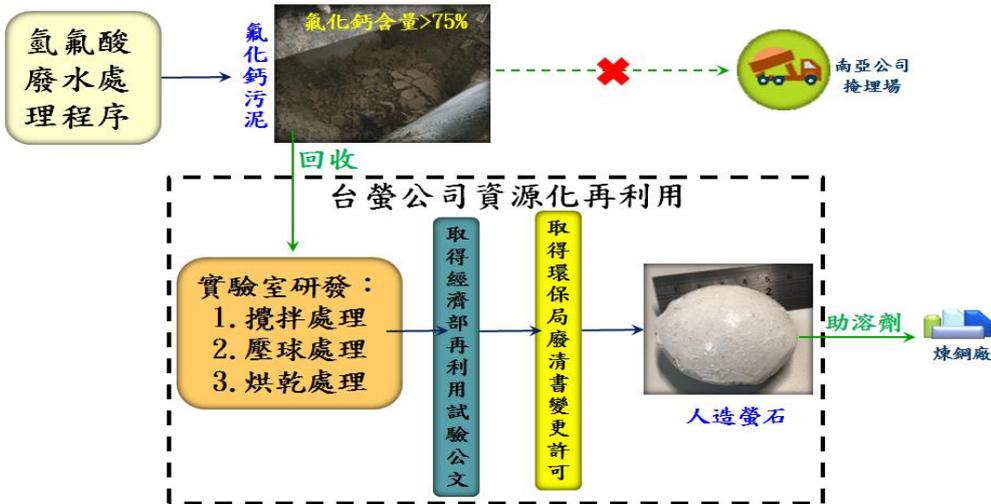


圖 15 麥寮園區廢棄物資源化案例(2/2)

3.5 循環經濟整合案例

本企業麥寮園區各廠皆以 4 個面向推動循環經濟，包括原物料循環、能源循環、水循環及廢棄物循環，進行跨公司、跨廠處整合，以麥寮園區正丁醇廠為例(示意圖詳見圖 16)：

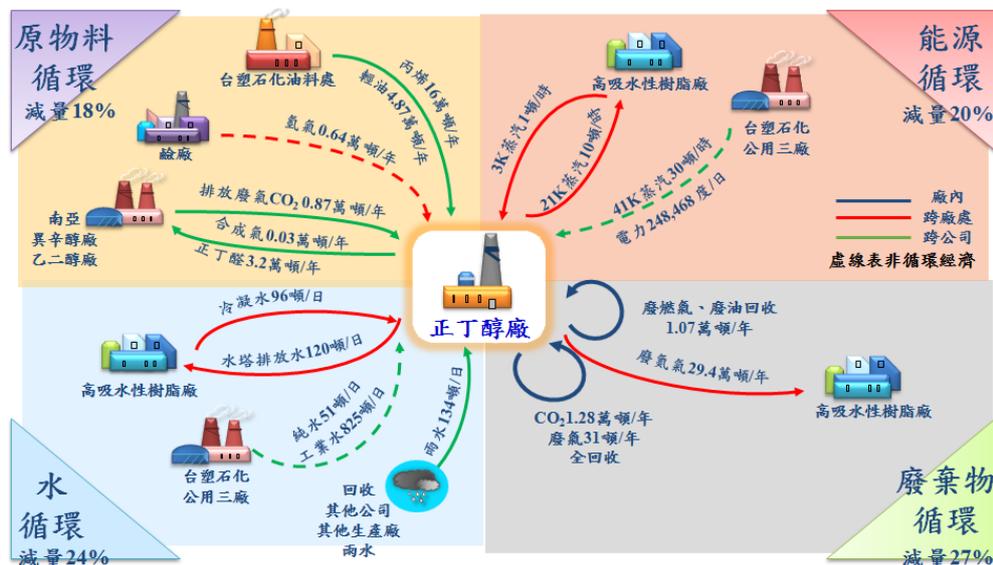


圖 16 台塑企業麥寮園區正丁醇廠循環經濟整合示意圖

- (一)原物料循環：正丁醇廠原料主要為輕油、丙烯及氫氣，分別來自塑化公司油料處及台塑公司鹼廠，由於南亞公司異辛醇廠及乙二醇廠會產生高濃度之 CO₂ 廢氣，經檢視後，正丁醇廠可將此股廢氣回收取代輕油使用量，且產出之半成品正丁醛及合成氣可再回送至南亞公司異辛醇廠及乙二醇使用，經整合後總原物料用量可減量 18%。
- (二)能源循環：正丁醇廠能源主要由塑化公司公用三廠提供蒸汽及電力，而正丁醇廠的鍋爐及焚化爐經熱交換後會產生 21K 蒸汽，可再輸送至吸水樹脂廠使用，該股蒸汽經吸水樹脂廠使用後會轉變為 3K 低壓蒸汽，再回送正丁醇廠使用，經整合後能源使用量可減少 20%。
- (三)水循環：正丁醇廠用水主要由塑化公司公用三廠提供純水及工業用水，另外再使用自行收集的雨水與其他廠所收集之雨水，減少工業用水量；而正丁醇廠水塔原本每日排

放 120 噸，經整合後將該股排放水送至吸水樹脂廠使用，而吸水樹脂廠每日產生 96 噸之蒸汽冷凝水則送回正丁醇廠使用，如此水循環可減少用水 24 %。

(四)廢棄物循環：正丁醇廠會產生廢燃氣及廢油，原本都直接送至焚化爐燃燒以產生蒸汽供製程使用，現將此廢燃氣及廢油回收取代原料輕油，降低輕油使用量，另正丁醇廠之氧氣工廠會產生乾燥氮氣，則輸送至吸水樹脂廠使用，經整合後廢棄物發生量可減少 27 %。

四、循環經濟的展望

循環經濟並非只是廢棄物回收再利用，而是要透過重新定義廢棄物、重新設計產品與製程、改變消費者習慣、運用新科技讓資源、材料或廢棄物回到產業內不斷循環，因此循環經濟要成功並非單一策略可以完成，需要依據不同的產業技術、消費文化、政治局勢等特性擬定完整的配套措施，更需要產官學各界共同努力。

本企業推動循環經濟係秉持本企業層峰提出的三大原則來執行，(1)領導者之決心，(2)研發取得先進技術，及(3)良好的管理制度，並且努力思考改善，例如冷卻水冷卻後產生大量蒸發損失，思考如何將製程廢熱回收使用以降低冷卻水的耗用，以及全面做好製程物洩漏管理，確保雨水回收水質。未來本企業仍會努力精進，以歐洲或其他先進國家為學習目標，朝向綠色化學/產業邁進，以歐洲低碳轉型循環經濟為例，低碳技術產生的聚胺脂 (polyurethane) 於低碳製程中排放 1 噸的 CO₂，下游端將其端運用在營建工程上至少可以減少 5 噸的 CO₂ 排放，秉持同樣的理念，本企業將來執行循環經濟，除了持續加強廢棄物回收再利用之外，也將擴大循環經濟的精神，持續累積研發能量，開發低碳產品(如碳纖)，協助其他產業減少溫室氣體排放。

參考文獻

中華民國化學公會責任照顧協會，化學工業創造生活的萬花筒，p 9-10。

經濟部工業局(2017)，石化產業發展綱領。

行政院主計處(2011)，100 年產業關聯表編制報告。

210 台塑企業參寮區循環經濟執行成果

行政院環境保護署(2015)，溫室氣體減量與管理法。

Ellen MacArthur Foundation (2013), Towards the Circular Economy.

European Climate Foundation (2014), Europe's low-carbon transition: Understanding the challenges and opportunities for the chemical sector.

空氣污染與噪音類

由光化學評估監測站長期累積數據探討六輕工業園區 VOCs 排放自主管理之成果

歐育憲*、楊國賓**

摘 要

台塑企業六輕工業區依「特殊性工業區緩衝地帶及空氣品質監測設施設置標準」第 12 條規定共設置 10 座監測站，為麥寮站、台西站、大城站、崙背站、褒忠站、東勢站、土庫站、四湖站、東石站與西螺站，分別監測一般空氣污染物、氣象監測、揮發性有機光化前驅物及有害空氣污染物等項目。揮發性有機光化學前驅物監測係採用環保署 NIEA A505.12 方法，並比照國際監測站設置規範建置光化學評估監測網連續監測 54 種光化學前驅物，監測頻率為 1 次/每小時。監測資料由第三公正單位執行每日、每月、每季測站系統與數據的品保查核作業，並接受各級主管機關不定期品質保證功能、績效與系統查核，確保光化學評估監測站系統功能與數據品質。

然六輕工業區為減少廢氣排放對於環境衝擊，積極推動廢氣燃燒塔、儲槽、裝載操作設施與設備元件等各項 VOCs 源頭減廢及污染防制改善後，透過光化學評估監測站歷年連續監測資料得知，已對鄰近地區空氣品質影響降至最低，除工業區周界監測站所測得之光化學前驅物平均濃度，屬全台較低之監測站外，另石化工業區特徵物乙烯、丙烯等亦有顯著的下降趨勢，足見六輕工業區長期以來推動 VOCs 排放自主管理措施，對於空氣污染減量及改善的努力已具成效。

212 由光化學評估監測站長期累積數據探討六輕工業園區 VOCs 排放自主管理之成果

【關鍵字】六輕工業園區、光化學評估監測站

*台塑企業總管理處安衛環中心 高級工程師

**台塑企業總管理處安衛環中心 副處長

一、前言

六輕工業園區因應自我管理需求，自 2010 年即開始規劃於園區鄰近鄉鎮設置 10 座光化測站，設置地點跨越彰化、雲林及嘉義等 3 縣市。另為確保監測數據品質，測站設置時即比照環保署光化測站數據品保做法，委託第三公正單位執行數據品保查核，查核方式除依環檢所公告標準方法執行外，另再增加每日系統運作查核、監測數據查核等，期間多次接受工業局、環保局等機關查核皆獲得肯定。

環保署自 2003 年起陸續於台灣地區設置 9 座固定式光化學評估監測站及 2 部移動式監測車，但在臭氧前驅物排放特性解析部份，過去研究多應用總體(TNMHC)監測數據進行解析，少有針對台灣地區各地排放特性之研究。

工業園區廢氣排放對於周邊環境的影響，一直是受到大眾關心的議題，本研究以六輕工業區設置 10 座光化測站及環保署北、中、南光化測站之監測結果進行分析，以實際監測結果瞭解六輕工業園區對於麥寮大環境之影響程度，另藉由長期累積之監測數據探討六輕工業區 VOCs 排放自主管理之成效。

二、光化測站規劃、設置及運作說明

2.1 光化測站規劃、設置及運作情形

因應自我管理需求及「特殊性工業區緩衝地帶及空氣品質監測設施設置標準」法規要求，於六輕工業園區附近半徑 40 公里內橫跨彰化縣、雲林縣、嘉義縣共設置 10 座光化測站，分別為彰化大城站、雲林麥寮站、台西站、崙背站、褒忠站、東勢站、土庫站、西螺站、四湖站與嘉義縣東石站等(設置地點如圖 1)，所使用之儀器皆採用與環保署光化測站相同之美國 Perkin Elmer 的自動 VOCs 分析系統，並依環檢所公告之「空氣中有機光化前驅物檢測方法—氣相層析/火焰離子化偵測法 (NIEA:505.12B)」操作，採每 1 小時分析 1 次之頻率每日 24 小時連續自動監測，監測對象包含石化特徵物乙烯、丙烯等 54 種臭氧前驅物(監測項目請參閱表 1)。

為即時掌握監測數據變化，六輕工業園區整合 10 座光化測站監測數據，設置 1 套「光化學評估監測網」(如圖 2)，嚴密監測園區周界環境變化情形，監測數據超過企業自設內



圖 3 雲林縣環保局環境監測網

Compound(Alkane)	ppbc		Compound(Alkane)	ppbc
1. Ethane	28		22. n-Hexane	36
2. Propane	47		23. Methycyclopentane	31
3. Isobutane	30		24. 2,4-Dimethylpentane	47
4. n-Butane	48		25. Cyclohexane	48
5. Isopentane	49		26. 2-Methylhexane	30
6. Cyclopentane	24		27. 2,3-Dimethylpentane	62
7. n-Pentane	31		28. 3-Methylhexane	31
8. 2,2-Dimethylbutane	49		29. 2,2,4-Trimethylpentane	37
9. 2,3-Dimethylbutane	60		30. n-Heptane	30
10. 2-Methylpentane	25		31. Methylcyclohexane	37
11. 3-Methylpentane	48		32. 2,3,4-Trimethylpentane	31
			33. 2-Methylheptane	31
Compound(Alkene)	ppbc		34. 3-Methheptane	32
12. Ethylene	26		35. n-Octane	38
13. Propylene	25		36. n-Nonane	31
14. trans-2-Butene	29		37. n-Decane	37
15. Isobutene/1-Butene	36		38. n-Undecane	37
16. cis-2-Butene	42			32
17. trans-2-Pentene	29		Compound(Aromatic)	ppbc
18. 1-Pentene	30		39. Benzene	36
19. cis-2-Pentene	41		40. Toluene	47
20. Isoprene	46		41. Ethylbenzene	30
			42. m/p-Xylene	47
			43. Styrene	43
Compound(Alkyne)	ppbc		44. o-Xylene	30
21. Acetylene	37		45. Isopropylbenzene	41
			46. n-Propylbenzene	36
			47. m-Ethyltoluene	32
			48. p-Ethyltoluene	46
			49. 1,3,5-Trimethylbenzene	30
			50. o-Ethyltoluene	38
			51. 1,2,4-Trimethylbenzene	48
			52. 1,2,3-Trimethylbenzene	31
			53. m-Diethylbenzene	47
			54. p-Diethylbenzene	30

表 1 光化測站 54 種臭氧前驅物

2.2 監測數據品保/品管查核作業說明

為確保監測數據品質，提升數據有效率，本企業委託環保署光化測站數據 QA/QC 方法建置團隊中央大學環境研究中心執行數據 QA/QC，另因應自我管理需求再增加每日系統運作查核、監測數據查核等作業，期間更接受各級主管機關不定期品質保證查核，結果均符合國家標準。

三、六輕工業園區臭氧前驅物排放特性解析結果

3.1 研究方法

- 監測資料:

區域	測站
北部地區	環保署(EPA)萬華
中部地區	環保署(EPA)忠明
雲嘉南地區	環保署(EPA)台西、朴子、台南
南部地區	環保署(EPA)小港、潮州
六輕工業園區	台塑企業(FPG)10 座光化測站

- 分析物種

類型	特徵物
石化製程特徵排放物	乙烯、丙烯
主要交通排放物	苯、甲苯、間/對-二甲苯

- 分析方式

主題	分析方式
麥寮大環境空氣品質現況分析	<ul style="list-style-type: none"> ● 依測站距離遠近探討與六輕工業區之關係
麥寮大環境與台灣地區北、中、南空氣品質現況分析	<ul style="list-style-type: none"> ● 2008~2016 年環保署北、中、南測站之年均值比對分析 ● 2016 年六輕工業園區下風測站 EPA 台西站、FPG 台西站與環保署北、中、南測站之月均值比對分析

3.2 麥寮大環境空氣品質現況分析

石化特徵物乙烯、丙烯，僅台西站之平均濃度略高其他測站，但並未有於離六輕工業園區越遠濃度越低之相關性，其中人為活動較為密集的西螺站，濃度亦有相對較高之現象(如圖 4)。交通源排放之苯環類 VOCs，離六輕越近之地區，濃度並未較高，但人為活動較為密集的地區(西螺站)，濃度則有相對較高之現象(如圖 5)。

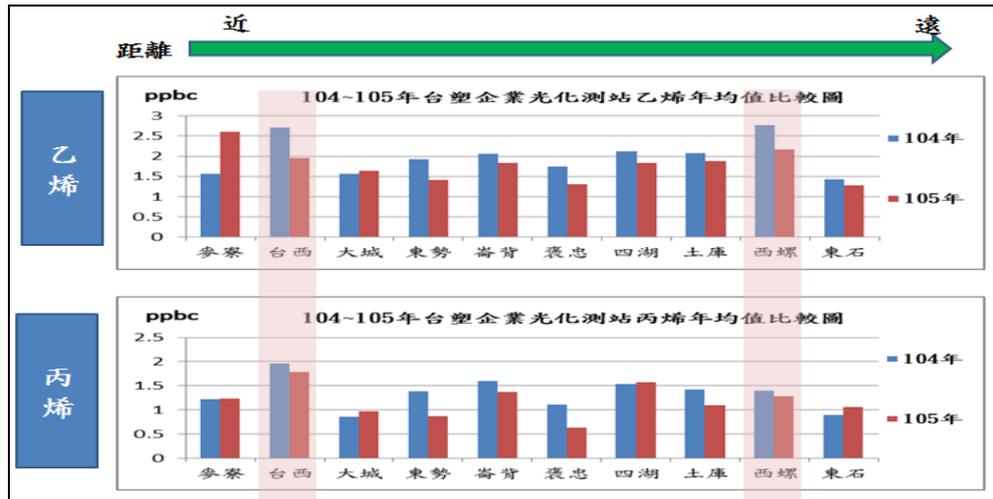


圖 4 麥寮大環境中石化特徵物乙烯、丙烯濃度分布狀況

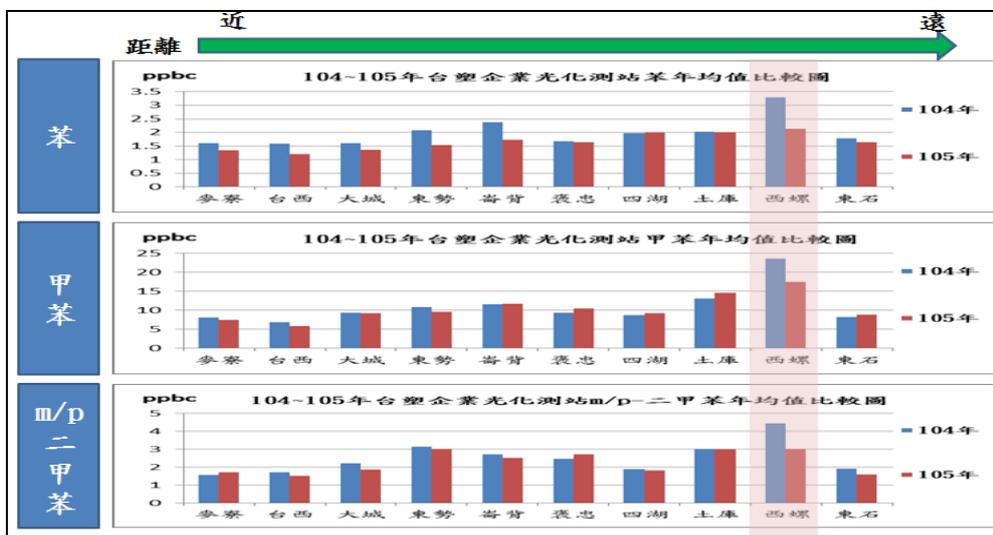


圖 5 麥寮大環境中交通源排放之苯環類 VOCs 濃度分布狀況

3.3 六輕工業園區監測站與環保署監測站監測數據比對分析

由六輕工業園區監測站與環保署監測站監測數據比對分析結果顯示(如圖 6~9)，無論台塑企業(FPG)或環保署(EPA)設置之台西測站，所測得之乙烯、丙烯，苯、甲苯、m/p-二甲苯等 VOCs 皆屬台灣地區較低之測站，另由 2008~2016 年長期濃度變化趨勢顯示皆呈現下降趨勢。

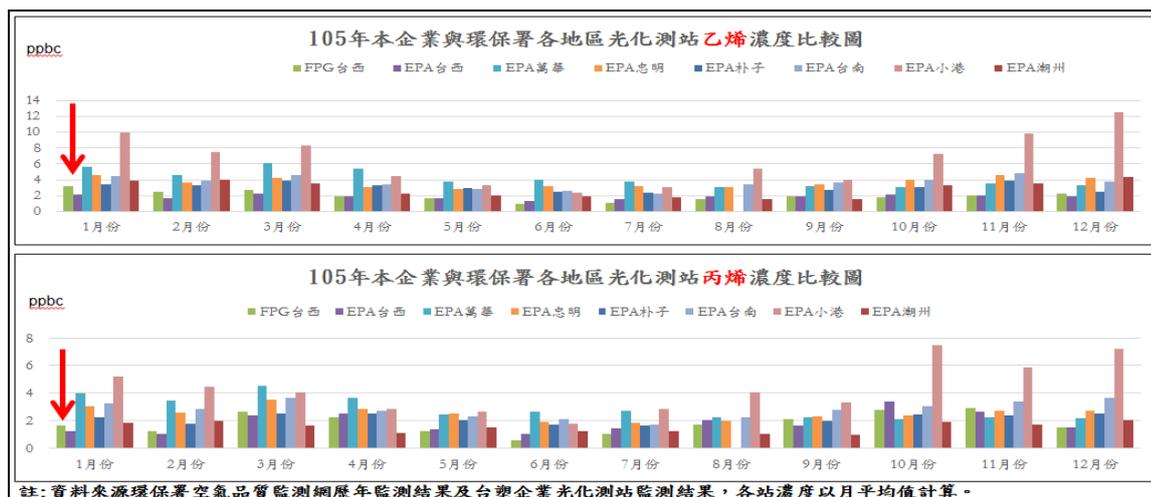


圖 6 2016 年台塑企業與環保署北中南地區光化測站乙烯、丙烯月均值變化趨勢

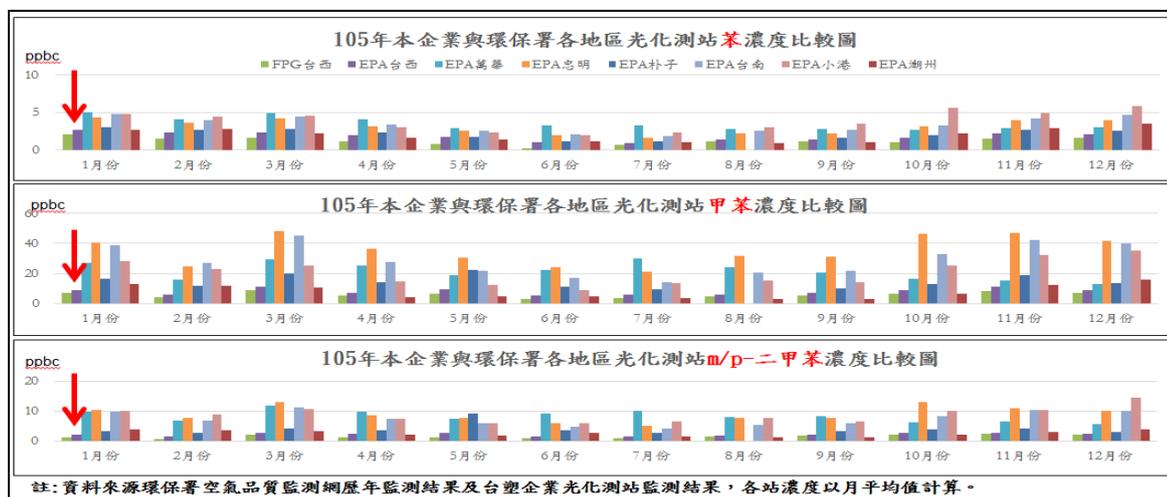


圖 7 2016 年台塑企業與環保署北中南地區光化測站苯環類月均值變化趨勢

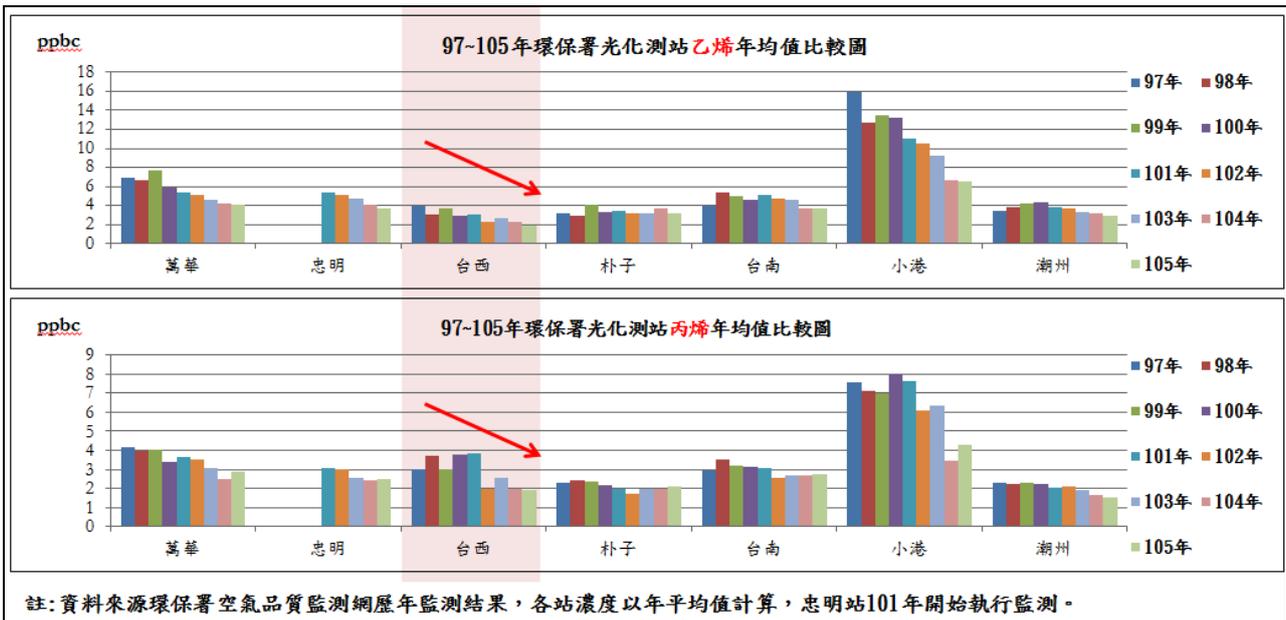


圖 8 2008~2016 年環保署全省北中南光化測站乙烯、丙烯濃度化趨勢

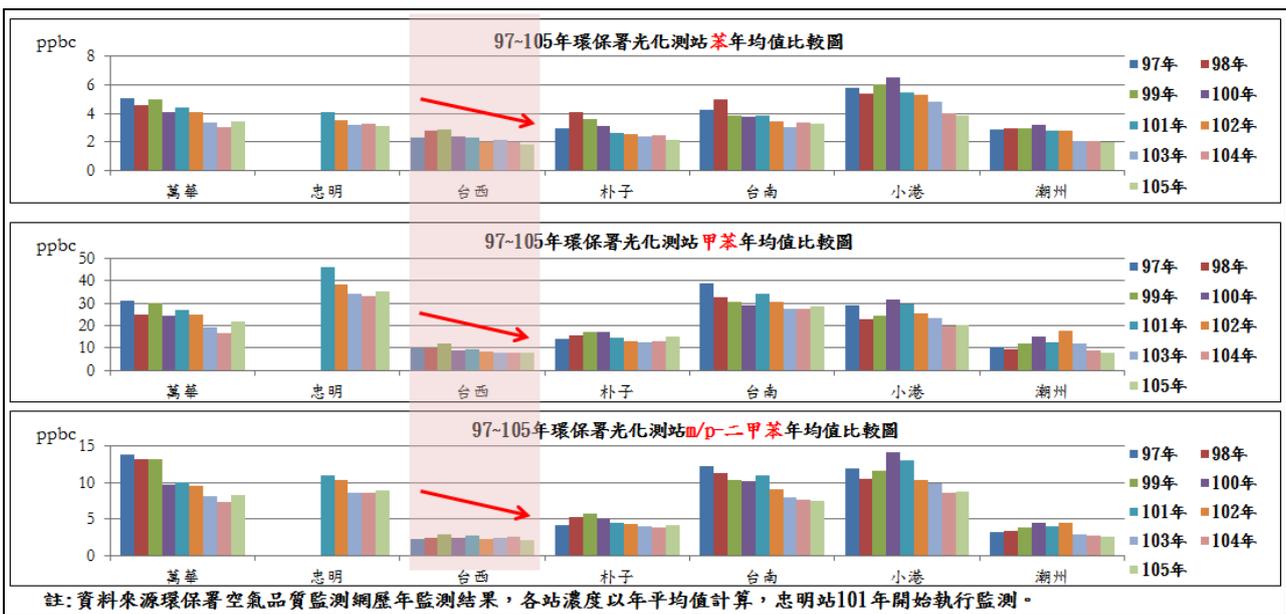


圖 9 2008~2016 年環保署全省北中南光化測站苯環類濃度化趨勢

四、六輕工業園區 VOCs 自主減量方案

台塑企業以清潔生產與綠色生產力的方向發展，自六輕工業園區建廠設計階段，即考量上、中、下游製程充分整合，將上游製程之副產品及廢棄物循環再利用做為中、下游製程之原物料、燃料，由廠與廠間之廢氣、廢熱及與低階能源的充分整合再利用，發揮資源及能源之最佳使用效率，追求生產製造到再生利用的循環經濟模式。六輕工業園區以最佳可行技術(Best Available Techniques, BAT)及最佳可行控制技術(Best available control technology, BACT)的理念，採用最先進的製程及污染防制設備外，運轉以後更以優於國家標準及環評承諾嚴格管制各污染源的排放，並不斷地自主檢討，推動各項源頭減廢及污染防制的精進做法，減少對環境的衝擊。

六輕工業園區由 1999 年起以各廠自行執行製程節能及污染減量，例如排放管道、設備元件、儲槽與廢水處理場等多項 VOCs 減量作業(圖 10)，藉源頭的製程設備及操作條件精進，至尾端的污染防制設備效率提升等技術，亦由各廠自行針對製程能源使用減量、廢熱回收、設備效率提升及能源管理措施等進行改善，大幅減少 VOCs 排放及逸散，減少對環境的衝擊。

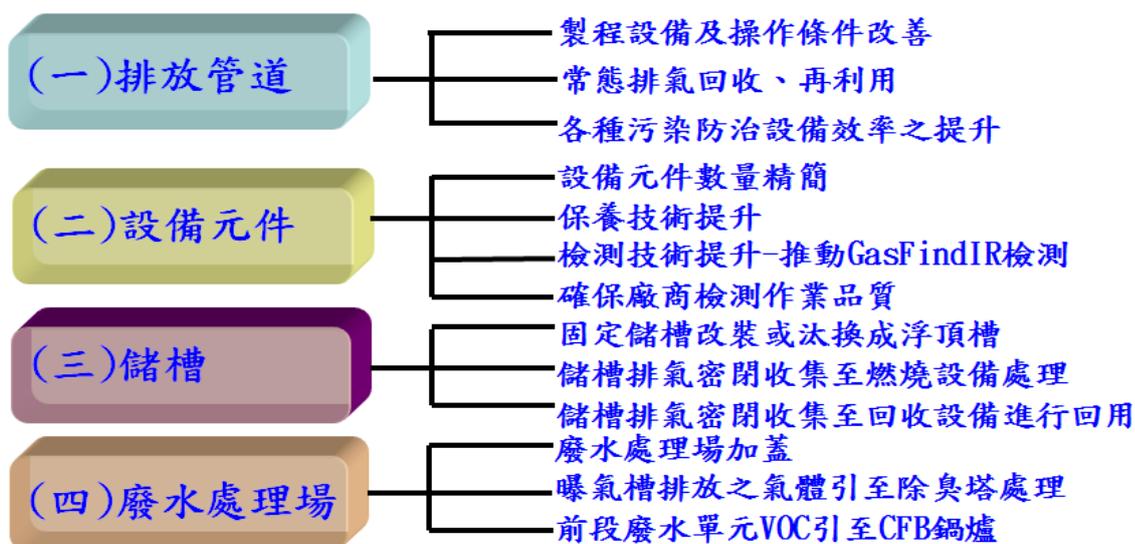


圖 10 六輕工業園區 VOCs 減量措施

以常態廢氣回收再利用為例，初期先從各廠具有高熱值之製程廢氣回收到該廠製程再

利用，無法回收利用的廢氣則送至鍋爐作為替代原料，若仍有過剩廢氣則由同公司進行跨廠整合，將廠之廢氣轉為另一廠之原料或能源，經初期各廠內部自行摸索至同公司內跨廠整合，發現尾氣及原物料回收再利用尚有提升空間，遂於 2004 年開始推行全企業跨公司跨廠能資源整合，由各公司內部跨廠整合之規模擴展至全企業，將過剩高濃度有機尾氣轉送下游廠回收使用，並依照高濃度有機尾氣回收方式，加強高流量尾氣之回收。以 C 公司製程甲烷尾氣回收利用為例(圖 11)，在自行回收使用後每日仍過剩燃料氣 136 噸，經跨公司跨廠能資源整合後，再依各公司甲烷氣需求量，將製程尾氣回收供下游廠再利用，每年可節省大量燃料費。

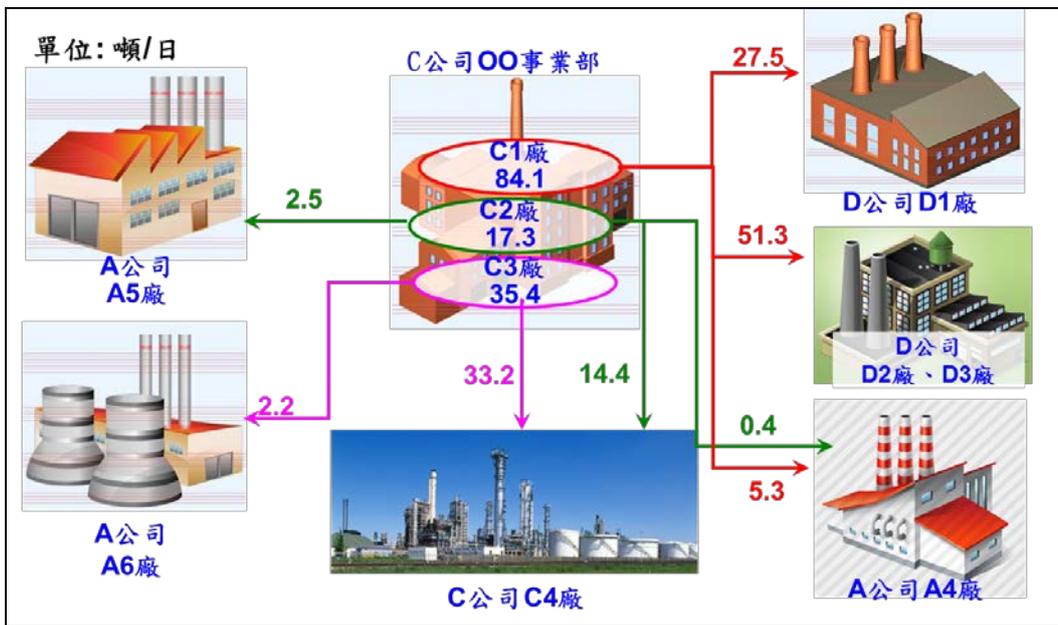


圖 11 排放管道廢氣回收再利用案例

五、結論

1. 麥寮大環境中乙烯、丙烯及苯環類 VOCs，以人為活動較為密集的西螺站月平均濃度較高，並未有離六輕工業區越近濃度越高之相關性。
2. 麥寮大環境中乙烯、丙烯及苯環類 VOCs 之年平均濃度，自 2008 年起濃度即屬台灣地區較低之測站，顯示麥寮大環境空氣品質受六輕工業園區開發影響程度低。

222 由光化學評估監測站長期累積數據探討六輕工業園區 VOCs 排放自主管理之成果

3. 乙烯、丙烯及苯環類 VOCs 平均濃度，有逐年下降趨勢，顯示六輕工業園區積極推動各項常態 VOCs 回收再利用措施，已對鄰近地區空氣品質影響降至最低。
4. 現階段六輕工業園區污染物排放皆遠低於國家法規標準及六輕環評要求，麥寮大環境之空氣品質已經接近建廠營運前之水準。

參考文獻

台塑關係企業總管理處安衛環中心(2016),「由光化學評估監測站長期累積數據探討六輕工業區 VOCs 排放自主管理之成果」，第 31 屆環境分析化學研討會。

台塑關係企業總管理處安衛環中心(2016),「六輕工業園區推動排燃燒塔廢氣回收及促進循環經濟之成效」，環境工程會刊。

台塑關係企業總管理處安衛環中心(2010),「六輕空氣污染物減量自主管理計畫書」。

空氣污染與噪音類

低碳燃料推廣成效及案例分析

何皇智*、林育群**、吳冠諭**

摘 要

目前在國際間任何一個國家，皆針對於能源轉型議題持續努力，且在綠色低碳能源的發展中，扮演著引領產業繼續往前進的推手，能源不只是經濟成長的動力來源，更是綠色能源發展驅動經濟發展的引擎。

本文介紹本團隊在製造產業上，積極透過專業技術能量與顧問資源，協助國內製造業針對能源進行診斷，並提供製造業者在低碳燃料替代方面相關之節能技術、熱能設備檢測分析、轉用天然氣可行性評估及進行低碳燃料替代之經濟效益分析等成果，期望能促使更多業者改用天然氣，進而減少溫室氣體排放、減少空氣污染物排放，同時達到永續經營之目標。

【關鍵字】低碳燃料、溫室氣體減量

*財團法人台灣綠色生產力基金會 副理

**財團法人台灣綠色生產力基金會 工程師

一、背景與現況

現今在國際間任何一個國家，皆針對於能源轉型議題持續努力，且在綠色低碳能源的發展中，扮演著引領產業繼續往前進的推手，能源不只是經濟成長的動力來源，更是綠色能源發展驅動經濟發展的引擎。同時，在全球歷經 3 次重大核災事件，以及國內面臨核廢料處理議題下，我國重新檢視核能發電的定位，體認儘速達成非核家園的必要性。爰應積極增加資源投入，全面加速推動包含節能、創能、儲能及智慧系統整合之能源轉型，以逐步降低核能發電占比，期達成 2025 年非核家園的目標。

為全面引導產業低碳生產、提升能源效率及使用潔淨能源，經濟部工業局推動「製造部門低碳生產推動計畫」，除持續推動能源效率提升外，並藉由製程設備汰舊換新、新製程技術導入與低碳燃料替代等，引領產業低碳生產轉型升級，開拓寬廣減量潛力空間，以促成產業低碳永續發展，並加速落實製造部門溫室氣體減量的目標。

二、低碳燃料推廣

透過專業輔導團隊協助國內廠商進行現場診斷評估，提供製造業者在低碳燃料替代方面相關之鍋爐節能技術、熱能設備檢測分析、轉用天然氣可行性評估及進行低碳燃料替代之經濟效益分析等，期能藉由低碳燃料推廣，促使更多業者改用天然氣，進而減少溫室氣體排放。

本次針對 32 家業者提供低碳燃料改善建議評估，其推廣流程如圖 1 所示，分為 4 個步驟：1. 能源與鍋爐操作情況、2. 現場設備效率量測、3. 專家顧問節能建議、4. 燃料替代效益分析。以下針對各步驟進行說明：

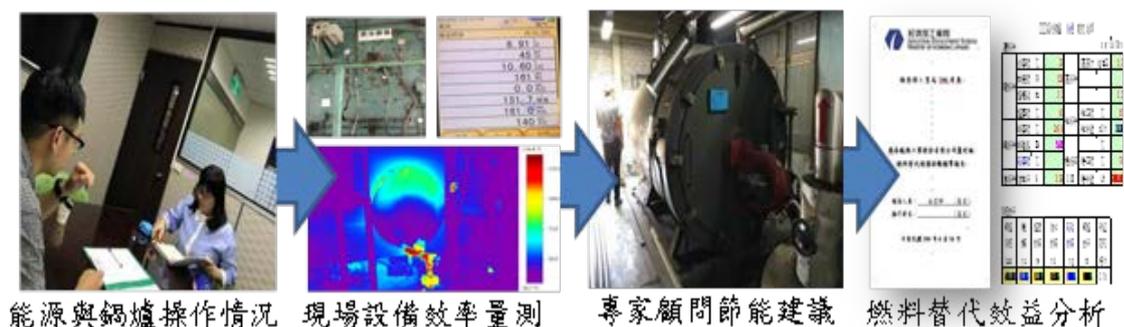


圖 1 低碳燃料推廣流程

1. 能源與鍋爐操作狀況

在推廣過程中，先透過查檢表蒐集廠商鍋爐設備/熱能設備之設備規格、設置年份、燃料類型、操作狀況等基本資料，加熱設備基本資料表格式如表 1 所示。

表 1 各廠商加熱設備基本資料表

鍋爐編號	A	B
廠牌	建○	大○
設備類型	水管式蒸汽鍋爐	貫流式熱媒鍋爐
年份	2001	2005
燃料類型	燃料油	柴油
噸數(ton/h)	60	1
年用油量(kL)	16,256	5

2. 現場設備效率量測

現場設備效率乃利用溫濕度計、風速計、紅外線溫度計及燃燒效率分析儀等(如表 2)，分別檢測現場環境條件、爐壁溫度分布、排氣溫度及含氧量，記錄檢測資料，

並配合工廠提供之日常操作報表，藉以分析探討節能空間與提供改善建議，現場診斷服務評估情形如圖 2 所示。

表 2 檢測分析儀器

儀器名稱	檢測內容	功用
<p>燃燒效率分析儀</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 排氣含氧量 (O₂) 2. 排氣溫度 3. 排氣二氧化氮(NO₂) 4. 排氣二氧化硫(SO₂) 5. 排氣一氧化碳(CO) 6. 鍋爐效率 	<p>瞭解鍋爐燃燒效率現況及比對替代燃料效益</p>
<p>熱顯像儀</p> 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 溫度分層 2. 爐體保溫 3. 管路保溫 	<p>檢視鍋爐設備及管線附屬設備保溫現況，進而針對保溫措施加以改善</p>



圖 2 現場診斷服務評估情形

3.專家顧問節能建議

為提供受業者更多協助，於現場推廣時，皆邀請低碳燃料專家顧問共同赴廠提供評估建議，歸納相關建議如下：

- A. 蒸氣鍋爐及熱媒鍋爐，建議加裝自動監測系統，量測排氣溫度、O₂、CO 濃度等數值，以保持最佳效率持運轉，提高鍋爐效率。
- B. 排氣之 CO 數值偏高，燃燒控制可再進行調整，建議 O₂ 控制在 3~5%，空氣燃料比控制在 1.3。
- C. 燃料改為天然氣能夠提高燃燒效率，更可減少空氣污染物及溫室氣體(如二氧化碳)排放。
- D. 蒸氣鍋爐及熱媒鍋爐系統之排氣溫度偏高，可評估加裝熱回收裝置，將排氣溫度降至 110℃，同時提高鍋爐效率。
- E. 為保障現場工作人員之安全及減少爐壁熱損失，一般爐壁溫度建議應在 40~50℃。

4.燃料替代效益分析

完成現場診斷評估後，彙整現場輔導蒐集之鍋爐設備/熱能設備操作參數與檢測數據，併同專家顧問提供建議，彙整成現場診斷評估報告，提供業者參考。其報告內容包含：基本資料、熱能設備現況說明、檢測紀錄及問題分析結果、熱能設備之基本耗能、改善範疇、專案經費、節能效益與回收年限初步評估等，以提供業者作為後續推動低碳燃料替代之參考。

三、推廣成效分析

彙整推廣成效分析以下評估改善措施之效益，相關說明如後：

1. 燃料替換為天然氣

針對 32 家業者，共計完成 54 座鍋爐燃料替換為天然氣之改善評估，若各業者後續皆依評估建議改換使用天然氣為燃料，則預估合計可促成廠商投資費用約 3.3 億元，減少使用燃料油約 9.6 萬公秉、燃料煤約 1 萬噸及柴油約 2 百公秉，並減少約 10.5 萬公噸 CO₂e 排放，以及節省能源費用約 3.3 億元。各業者燃料使用量如圖 3 所示。

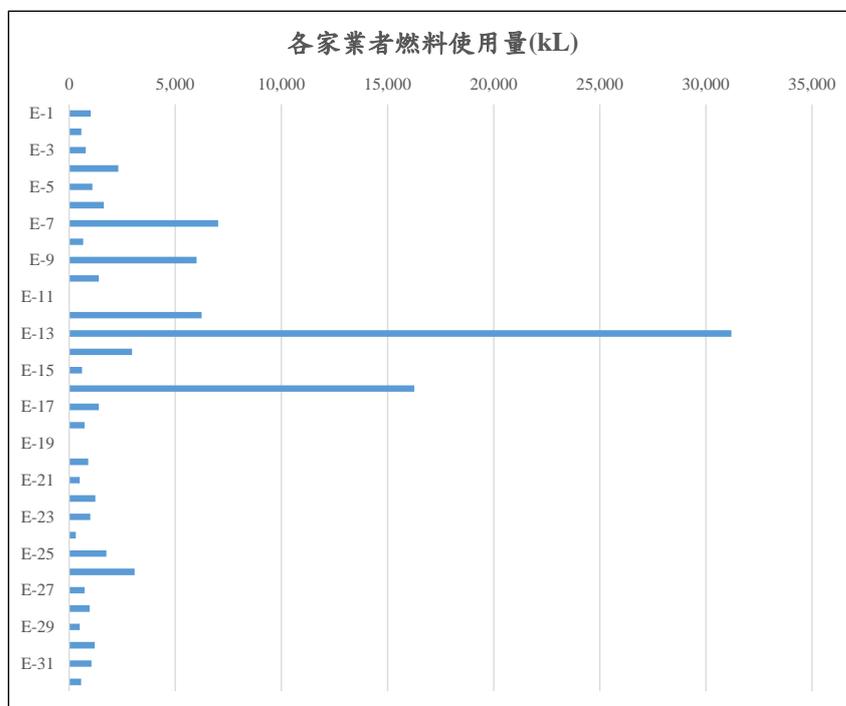


圖 3 各業者燃料使用量

2.排氣含氧量適當控制

針對 32 家業者評估，有 7 家業者需進行改善，鑒於進行排氣含氧量適當控制不需任何投資費用，故業者應可於短期內完成改善，預估合計可減少溫室氣體排放量 240 公噸 CO₂e 及節省能源費用 101 萬元。

3.鍋爐爐壁保溫檢修

針對 32 家業者評估，有 6 家業者需進行改善，預估可促成廠商投資費用 632 萬元，並減少約 1,198 公噸 CO₂e 排放，以及節省能源費用 567 萬元。

4.加裝熱回收設備

針對 32 家業者評估，有 9 家業者需進行改善，預估可促成廠商投資費用 1,099 萬元，並產生溫室氣體減量約 1,374 公噸 CO₂e 及節省能源費用 834 萬元。

5.其他效益

彙整改善前(燃料油、燃料煤、柴油)之合計 TSP 排放量為約 28 萬公斤、SO_x 排放量約為 110 萬公斤、NO_x 排放量約為 75 萬公斤。若改善後均改用天然氣作為燃料，則可減少相對數量的 TSP、Sox 及 NO_x 排放量。

四、案例分析(以某食品業者為例)

該業者在熱能使用方面共設置 3 座蒸汽鍋爐，包括 46 噸燃木蒸氣鍋爐、40 噸重油鍋爐及 2.8 噸柴油鍋爐，供應現場提油及精油製程使用，年用油量約 4,416 公秉，年運轉時數約 7,200 小時，操作負載在 30~50%之間，目前各鍋爐已裝設節煤器之熱回收設備。其熱能示意圖如圖 4 所示。

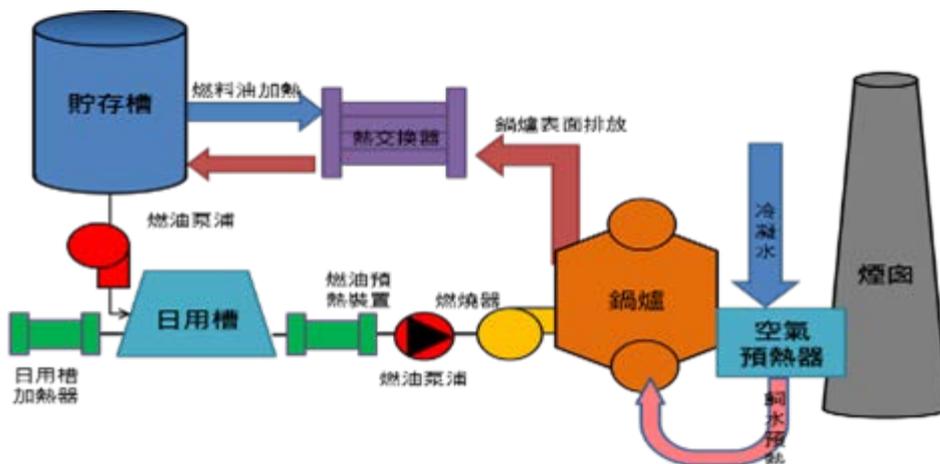


圖 4 某食品業者之熱能設備使用設置示意流程

表 3 某食品業者之熱能設備使用之空氣污染檢測結果

環境條件	大氣溫度	°C	37.6	蒸汽條件	蒸汽壓力	kg/cm ² G	7.0
	相對濕度	RH %	50.0	給水條件	給水溫度	°C	98.0
	爐側風速	m/s	0.1		給水計量	m ³ /h	8.0
	爐壁溫度	°C	70.0	燃料條件	燃料溫度	°C	85.0
排氣溫度	°C	210.1	燃料計量		L/h	621.5	
排氣條件	排氣含氧	O ₂ %	14.3				

鍋爐負載	燃燒熱損	爐壁熱損	洩水熱損	排氣熱損	鍋爐效率	淨產蒸汽
%	%	%	%	%	%	ton/h
16.6	0.7	1.7	0.0	22.9	74.7	7.68

配合現場蒸汽需求進行現況檢測分析，40 噸重油鍋爐檢測運轉負載點為 30%、鍋爐效率 74.6%。經現場量測鍋爐系統，從火焰顏色觀察燃燒情況及比對現場含氧量偵測數值，鍋爐排氣溫度為 222.5°C，但排氣含氧量為 14.3%，換算空氣比為 3.13，理想液體燃料燃燒空氣之建議空氣比為 1.2，顯示過剩空氣量偏高。

改善前重油年使用量為 596.4 公秉，柴油鍋爐為 322.8 公秉，依 106 年 11 月中油公司公告之燃料油牌價為每公秉 12,056 元，柴油價格為每公升為 23.9 元，全年總費用為 1,490 萬元，46 噸重油鍋爐效率為 74.8%，換算全年重油供應熱值為 4,282 Mcal，檢測結果如表 3 所示。其 105 年蒸氣總用量為 8,236.8 公噸，改善前每噸蒸

氣碳排放量為 0.225 噸 CO₂e，柴油蒸氣總用量為 8,236.8 公噸，改善前每噸蒸氣碳排放量為 0.217 噸 CO₂e。

新系統決定將原系統(40 噸重油鍋爐)作為備用，重新設立 3 台 2 噸貫流式鍋爐取代原 40 噸重油鍋爐，能源採天然氣(中壓 NG1)，以 105 年平均燃料油用量為 51.8kL/月，可產生蒸氣量約 1.3 噸，重油與產出蒸氣比為 13.8，因此 40 噸重油鍋爐產出的蒸氣量 1.3 噸低於新設的貫流式鍋爐蒸氣量 6 噸，設立 3 台 2 噸貫流式鍋爐可以滿足現行生產狀況。

改善後檢測 3 台貫流式鍋爐之效率分別為 92.4%、93.4% 及 91.9%，平均為 92.5% 估算，鍋爐效率由 74.8% 提升至 92.5%，以 596.4 公秉重油相當於使用天然氣 514,430 度，42 噸重油鍋爐改善後每噸蒸氣碳排放量為 0.136 噸 CO₂e。

在改善後運轉模式下，經由鍋爐系統各項耗能及運轉時間，估算改用天然氣之經濟效益，初步估計鍋爐效率提升 17.7% 後，在相同燃料熱值下，每月燃料油用量由 596.4 公秉改為 514,430 立方米天然氣，每月燃料費用可節省約 65 萬元，每月柴油用量由 26.9kL 改為 23,083 立方米天然氣，每月燃料費用可節省約 25 萬元，合計每月共可節省費用約 90 萬元，轉換之減碳量約 3,722 公噸 CO₂e。

五、結論

本團隊在製造產業上，積極透過專業技術能量與顧問資源，協助國內製造業針對現場能源進行診斷，並提供製造業者在低碳燃料替代方面相關之節能技術、熱能設備檢測分析、轉用天然氣可行性評估及進行低碳燃料替代之經濟效益分析等，期望能促使更多業者改用天然氣，進而減少溫室氣體排放，同時達到非核家園與永續經營之目標。

本次針對 32 家製造業者，累計完成 54 座鍋爐燃料替換為天然氣之改善評估，若各廠家後續皆依建議改換使用天然氣為燃料，則預估合計可促成廠商投資費用 3.3 億元，減少使用燃料油 9.5 萬公秉、燃料煤 1 萬噸及柴油 198 公秉，推估可減少約 10.5 萬公噸 CO₂e 排放，以及節省能源費用 3.2 億元。

在此，期望透過本次的改善技術案例成果分享，以達到拋磚引玉的效果，讓更多製造業者能主動進行能源轉型，為國家盡一份心力。

參考文獻

- 「製造部門低碳生產推動計畫」，經濟部工業局，106 年 12 月。
- 黃仁智，「熱能設備發展現況及節能計算重點」，產業低碳技術人才培訓，中山大學機械系，103 年 6 月。
- 曾世昌，「熱能回收及利用」，製程及公用設備節能專業技術講習，雲林科技大學，92 年 10 月。

「工業污染防治」 廣邀各界投稿

一、本刊特點

1. 為國內歷史最悠久之環保期刊之一，於 71 年 1 月創刊，至 106 年底止已發行 141 期，專業論著已逾 1,710 篇。
2. 列入國內重要專業期刊，專業技師投稿將取得 60 分之積分。
3. 本刊物納入國家圖書館期刊文獻資訊網，各期紙本刊物於國家圖書館中永久保存。

二、徵稿內容

1. 本刊闢有下列類型領域，凡有處理技術、工程規劃設計、操作維護、污染防治實例、清潔生產、污染預防、資源循環技術及法令規章等稿件均歡迎。
 - (1) 空氣污染與噪音類
 - (2) 廢(污)水處理類
 - (3) 廢棄物類
 - (4) 環境化學與環境微生物類
 - (5) 環境規劃與管理類
2. 來稿限未在其他刊物發表過之文稿。稿件請勿一稿兩投，文稿篇幅盡量勿超過 25 頁(含圖表)，請附中文摘要(300 字以內)，並附關鍵字。一經採用酌酬稿費，其版權歸本刊所有，請檢附「著作權讓渡同意書」(詳附件)。
3. 來稿請附真實姓名、服務單位、地址及電話，以利聯絡並對讀者負責。
4. 本刊對來稿有刪改權，不採用恕不退稿，如需退稿或不願被刪改，請在來稿中註明。
5. 來稿請寄「工業污染防治編輯組」E-mail:hcwu@ftis.org.tw。
6. 詢問本刊相關事宜，請電(02)2325-5223 轉 418 「工業污染防治」編輯組。

三、刊物編寫格式(文稿格式範例請洽本刊編輯組)

1. 版面設定：文稿請以 A4 規格 21cm*29.7 cm 編排，本文版面規格則為上界 3.4cm、下界 6.4cm、左界 2.05cm、右界 5.34cm；內文段落則採固定行高 20 pt。
2. 字型設定：除標題(21 號粗體字，置中)、作者(12 號，靠右)、摘要、章標題(16 號粗體字，置中) 及節標題(12 號粗體字，靠左)採標楷體字型外，其餘內容請採用新細明體(內文為 10 號，左右對齊，首行首字須位移 2 字元；圖名及表名則採 10.5 號粗體字並置中)；英文及數字請用 Time News Roman。
3. 章節編序：一、1、(1)、a 依序類推為原則，章節編寫系統範例如下：一、→1.1→1.1.1→1.→(1)→a。
4. 圖表配置：文中之圖表請隨文插入，序號請依撰文順序依次編號，如表 1、表 2，圖 1，圖 2 等；圖表則須清晰可供辨識，另圖表中之說明文字請採用中文。

5. 文稿篇幅：請依上述格式編排並盡量控制於 25 頁以內(含圖表)。
6. 外文引述：翻譯名詞應採易通易懂者，首次出現請附原文，如沉澱(sedimentation)；原文名詞為首字則不必大寫，如活性污泥法(activated sludge process)；一般通用之縮寫文字亦不必加點，如 BOD、SS 等(不必寫成 S.S)
7. 數據規範：文中數字請採用阿拉伯數字，年份則以西元紀年，可量化數字每超過 3 位數請以逗點區隔，如 1,250；文中所用數據單位應為公制單位，如 mg/L、m/d、kg/m³、d、m、min、℃等。數字及英制單位之間請空半形 1 格，如 12mg/L，改為 12 mg/L。
8. 行文要求：文句簡明，用字通俗即可，請儘可能避免如“的”、“之”混用情形。
9. 文獻格式：文獻引用請隨文以文獻作者、年份註解於括號內，如陳國城等(1991)、(Gzara, 1991)；參考文獻以中文在前，英文在後之原則序列，中文請依第一作者姓名筆劃順序排列，英文則依作者姓氏字母順序羅列。
 - 期 刊：作者(出版年)。篇名。出處。卷期。頁數。
 - 書 籍：作者(出版年)。篇名。出處。頁數。
 - 機關出版品：編寫機構(出版年)。篇名。出版機構。頁數。
 - 研討會論文：作者(出版年)。篇名。會議論文冊名稱。主辦單位。頁數。
 - 報 告：作者(出版年)。報告名稱。○○○委託之專題研究報告(若是政府委託需填寫報告編號)。出版地點：出版商。
 - 網 頁：作者(網頁日期)。資料名稱。網站站名網域網址。

【參考文獻 格式範例】

- 王義基(2014)，製造業產品碳足跡輔導歷程與成果，永續產業發展季刊，第 66 期，p 3-9。
- Gzara, L. and Dhahbi, M. (2001), Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants, *Desalination*, 137(1-3): p241-250.
- 楊正邦、劉志成(2004)，快濾地反沖洗廢水之處理技術及回收再利用，自來水會刊第 23 期，p81-86。
- 鄭宏德(2002)，自來水淨水廠脫水污泥資源再利用可行性研究，第十九屆自來水研究會論文集，p10-15。
- 經濟部工業局(2011)，放流口線上光學 COD/SS 監測開發計畫，100 年度 CITD 專案計畫結案報告。
- 林靜宏翻譯(1999)，儀器分析，美亞書版股份有限公司。
- 林振誠(2012)，IBP 塑網，「丙烯市場展望」，<http://goo.gl/ypB800>。

附件

著作權讓渡同意書

作 者： _____
題 目： _____
作者通訊處： _____

- 一、保證本篇文章除本次投稿外，相同內容未投國內外其他有版權之期刊，或有抄襲之情事；如有上述情形願抽回本文。
- 二、同意將本篇文章之著作權自接受刊登日起，讓渡給經濟部工業局，財團法人台灣產業服務基金會因承辦經濟部工業局計畫，有重新製作並將本篇文章置於該會所屬網站及刊物等刊載供外界查詢之權利，但須註明本文章作者。作者保留引用文章在自己著作之權利。如爾後有抄襲、版權、著作權等之法律紛爭，文責由作者自負。

此 致

財團法人台灣產業服務基金會

作者： _____ 簽章

年 月 日

