經濟部

經濟部工業局 107 年度

「產業綠色技術提升計畫」

綠色技術與工程實務研討會

主辦單位：經濟部工業局

執行單位：財團法人台灣產業服務基金會

中華民國 107 年 11 月

序

永續發展的重要性，在國內外各界早已形成共識，在綠色發展的過程中，產業除持續推動環境保護、節能減碳、水資源再利用等議題外，更必須思考如何提高資源使用效率，減少廢棄物產生，以邁向循環經濟的時代。經濟部工業局(以下簡稱本局)深知工業發展在國家經濟成長中，占有舉足輕重的角色，亦為帶動國民生活水準的重要指標。但隨著經濟成長的提升，民眾對環境品質的要求也日益提高，因此，在提升產業發展的同時，保持高品質的生活環境，更是產業永續發展的重要課題。本局除積極協助推動產業發展外，並透過產業綠色技術提升的各項輔導、宣導與推廣作為，協助產業推動相關污染防治技術等措施，以因應國際環保趨勢及提升產業競爭力，達到企業永續發展之目標。

為提供產、官、學、研各界之經驗與環保技術交流平台，本局自 1990 年起開始辦理綠色技術與工程實務相關研討會，彙整無數寶貴經驗，以實際的工程技術相互切磋，促進學術、技術的經驗與交流，在工廠提升綠色技術與污染防治能力方面有直接的貢獻。本年度辦理之「107 年綠色技術與工程實務研討會」，以「空氣品質與節能減碳技術類」、「資源循環利用類」、「產業節水及水資源再生處理類」、「循環經濟與環境管理類」為主軸，廣納各界實務經驗，藉以提升國內產業綠色與環保技術，並擴展工業污染防治之成果與績效。

本研討會共收錄 34 篇論文，包含口頭發表 28 篇、海報發表 6 篇，期提供業界因應國際環保趨勢、提升綠色技術及廠內污染防治管理知能，並落實擴散推廣，為業界追求持續改善與企業永續發展提供寶貴的知識與技術傳承。對提供論文之先進，能毫無藏私地將推動環保技術及工程實務經驗與心得提供各界分享，在此致上由衷謝忱。

最後，感謝論文審查委員、本局相關同仁及負責研討會籌備工作之執行單位－財團法人台灣產業服務基金會，由於大家辛勞的投入，方能使本研討會順利舉辦及本論文集如期付梓。

經濟部工業局 謹誌

中華民國 107 年 11 月

目　錄

論文簡報發表議程1—空氣品質與節能減碳技術類

1-1 鈀/氧化鈰觸媒於甲苯完全氧化反應之影響
蕭晴雪、陳郁文、林韋劭、曾卉蓁 ----------1-1

1-2 利用電子式燃燒系統降低鍋爐一氧化碳與氮氧化物排放
劉興權---------- 1-13

1-3 水泥業水泥磨系統改善工程實例 - 組合式動靜式三分離選粉機
盧俊澄、郭榮芳 ---------- 1-20

1-4 石化業溫室氣體減量現況與實際案例研析
陳裕民、林宣宏、王登楷、溫淑媛 ---------- 1-31

1-5 空調溫水系統運轉參數最佳化
陳逸璋、吳柏毅、林照閔 ---------- 1-44

1-6 六輕工業園區源頭減廢及循環經濟推動成效
吳宜展、吳宗進 ---------- 1-55

1-7 以超臨界流體製備奈米觸媒應用於氣相污染物熱光催化之研究
林雅雯、呂英杰、蔡靜宜、謝哲隆 ---------- 1-62

論文簡報發表議程2—資源循環利用類

2-1 以循環經濟觀點評估蛋殼回收再利用之效益
李琳、李育明 ----------2-1

2-2 生質燃料混燒飛灰應用於混凝土之性質分析及 CNS3036 改版研究
曾志富、郭麗雯 ---------- 2-16

2-3 廢棄氟污泥再生為煉鋼用人造 CaF_2 產品之應用潛力
林啟明、何長慶、凌宇康、邱彥杰、江謝立恆、吳威德---------- 2-31

2-4 LED 發光二極體廢棄石英砂添加廢觸媒調質生產綠色多孔材料於室內環境調濕優化應用
林凱隆、羅康維、張文軒 ---------- 2-47

2-5 工業區廢水污泥與下水污泥共同氣化轉換能源之可行性評估研究
陳又新、江康鈺 ---------- 2-60

2-6 廢溶劑提純技術落實減量與創造資源循環再利用
郭昱伶、陳哲宇、黃秋芬、林姵妤、蘇政隆---------- 2-75

2-7 下水污泥進行減量改質之碳化處理探討
楊仁泊、徐忠龍 ---------- 2-87

論文簡報發表議程3—產業節水及水資源再生處理類

3-1 整合運用 BioNET、陶瓷過濾膜及 NF 膜進行水源氨氮、COD、錳、及 EC 的去除
林正祥、梁德明、吳少鈞、朱冬晔、高思懷 ----------3-1

3-2 廢水回收系統回收水質應用優化改善實例
盧彭潭、黃俊評、黃冠哲 ---------- 3-18

3-3 天然無機質凝聚劑汙水處理之優勢
楊世寧---------- 3-33

3-4 BioNET ®技術於工業區放流水回收前處理之應用
廖昌郁、林冠佑、顏嘉亨、邱聖壹、張婷婷、洪仁陽、梁德明、林威---------- 3-41

3-5 鈣鹽-鋁鹽及鈣鹽-磷酸鹽化學沉澱法除硼之應用及限制
李中光、王悅慈、李庭慧 ---------- 3-50

3-6 高級氧化-解離技術處理工業廢水中 COD、氨氮、硼與氟化物的應用
陳佑瑞、Matthew Pankow ---------- 3-66

3-7 改質廢棄 PAN 纖維處理光電業含砷廢水
劉傳崑、葉美賢、林玉寶、李海萍、徐毓蘭、林畢修平---------- 3-74

論文簡報發表議程4—循環經濟與環境管理類

4-1 生物炭碳足跡查證之研究
吳贊鐸、黃一元、柯禹伸 ----------4-1

4-2 氫氟碳化物(HFCs)管制策略及替代品研析
徐麗瀅、楊斐喬 ---------- 4-14

4-3 光電廠有機污泥轉化生質碳材技術評析
王蔚、詹明峯、陳文華、陳郁文 ---------- 4-26

4-4 歐盟標竿法核配及國內應用問題
邱文琳、陳盈君、李佩玲、江國瑛 ---------- 4-41

4-5 Fenton 高級氧化系統智能化應用之研究
黃筱婇、連文萍、陳靜瑩、張蕙蘭、徐淑芳、黃國豪、邱昱翔---------- 4-51

4-6 氣候變遷風險評估與調適行動計畫經濟效益分析-以南部某化學材料商為例
張銘城、蔡易廷、王登楷 ---------- 4-68

4-7 營運中公共污水處理廠溫室氣體排放量評估
胡芳瑜、王郁萱、李孟翰、顏慧敏 ---------- 4-80

海報發表

1. 高效益瓦斯節能技術(運用專利陶瓷爐頭)
張宇君 ----------P-1

2. 節汽系統®的蒸汽節能技術
官政明 ----------P-6

3. 我國工業用水區域水資源整合再利用推動策略與案例
徐秀鳳、蔡人傑、魏名軍 ---------- P-17

4. 我國再生水產業鏈發展與產銷現況
蔡家茗、徐秀鳳、蔡人傑 ---------- P-26

5. 可調變頻率之智慧吸音板專家系統
邱銘杰 ---------- P-34

6. 真空蒸餾機於廢液濃縮減量之技術應用
洪明忠 ---------- P-49

鈀/氧化鈰觸媒於甲苯完全氧化反應之影響

蕭晴雪*、陳郁文**、林韋劭***、曾卉蓁****

摘　要

近年全球工業蓬勃發展，但隨之而來的環境汙染問題也日益嚴重，揮發性有機廢氣因其易擴散與高毒性的特性在減排問題上備受關注。現以觸媒燃燒法為去除有機廢氣最佳處理方式，其中貴金屬觸媒對揮發性有機廢氣的氧化有良好的效率，本研究的目的在於發展出低溫反應活性最佳的且符合經濟效益之有機廢棄物去除之金屬觸媒。本研究探討將奈米級的鈀承載於經過一系列以添加金屬物改質的氧化鈰擔體上，並比較不同製備法。以初濕含浸法及共沉澱法製備 Pd/CeO_2 系列觸媒，添加不同金屬氧化物以增加其活性，探討觸媒對於甲苯的完全氧化反應之影響。觸媒鑑定方面，主要是以 X 光繞射儀，氮氣吸附-脫附儀，穿透式電子顯微鏡，高解析度穿透式電子顯微鏡，X 光電子能譜儀與程溫還原系統，進行鑑定與分析。並使用甲苯作為本研究觸媒焚化之指標物。反應物甲苯之進料濃度為 2085ppm，空間流速為 $10{,}000h^{-1}$。鈀的顆粒約為 2 到 4 奈米，且均勻分布在擔體上，BET 測量結果顯示在同樣的條件下因為添加金屬物改質使得的觸媒的表面積有明顯差異，也間接提升鈀金屬在觸媒間能分散的位置。不同金屬物引入能提升鈀元素態的比例，同時增進反應活性。反應測試以共沉澱方法製備的擔體在反應活性表現上比初濕含浸法來得好，證明以共沉澱方式添加金屬引入物使擔體間有更佳的交互作用。

本研究以連續式固定床反應器來量測鈀觸媒於甲苯氧化反應之活性。所有觸媒中以 Pd/MnO_x-CeO_2 系列觸媒有著較高的甲苯氧化活性，引入 Al 及 Zr 之 Pd/ MnO_x-CeO_2 觸媒活性最佳，分別於 96℃及 134℃達到 50%甲苯轉化、且於 190℃皆將甲苯完全氧化。證明在同樣的條件下，適度的引入金屬添加物能使得觸媒間產生協同作用，使得觸媒有更佳的表現。

【關鍵詞】觸媒焚化、鈀、氧化鈰、氧化錳、金屬添加物、甲苯

---

*國立中央大學化工系 博士後

**國立中央大學化工系 教授

***國立中央大學化工系 碩士生

****國立中央大學化工系 碩士生

一、引言

揮發性有機物(VOC_S)從各種工業上和自然中的源頭排放至我們的環境中。VOC 的排放可以透過幾種不同的方式減少，其中完全催化氧化已被確定為消除 VOC 最有效的方法，因為此方法效率高、操作溫度低、熱式氮氧化物的排放量低且與熱氧化相比具有較高的靈活性(Lin 和 Chen 2016; Saqer 等人 2011; Shim 等人 2008; Zuo 等人 2013; Zhang 等人 2002; Tidahy 等人 2006; Tidahy 等人 2007; Tang 等人 2006）。VOC 的破壞反應可表示為：

$$VOC_S + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (1)$$

據報導鈀金屬觸媒是 VOC 破壞反應的良好催化劑（Cubeiro 和 Fierro 1998; Ferreira 等人 2004; Giraudon 等人 2007; Hosseini 等人 2012; Ihm 等人 2004; Kim 等人 2005; Kim 和 Shim 2009; Rooke 等人 2012; Tidahy 等人 2016）。為了提高鈀金屬觸媒的效能，必須使用合適的載體來優化鈀的分散，並且必須透過氧化物的形成來達到不同物質之間的協同效應（Li 等人 2010; Shim 等人 2008; Tidahy 等人 2007; Zuo 等人 2013）。在之前的一項研究中（Lin 和 Chen 2016），其中一位作者已經證明 Pd / MnO_2-CeO_2 對氧化甲苯的催化具有高活性。將 MnO_2 引入 CeO_2 會形成 MnO_2-CeO_2 固溶體，它會提高 CeO_2 的還原性、晶格氧負荷、儲氧能力、熱穩定性、表面積和氧化還原性能（Chen 等人 2001; Chen 等人 2008; Azalim 等人 2011; Tang 等人 2006)。透過從鈰到錳陽離子的電子轉移，二氧化鈰可以供氧給錳離子，改善錳-氧化物相的氧化還原性質，並維持具有更高氧化活性的高價態錳氧化物(Imamura 等，1996）。此外，已知 Mn^{4+}可以提高二氧化鈰的儲氧性能，且由於鈰在 Ce^{4+}和 Ce^{3+}氧化態之間轉換的能力使得如此形成的混和氧化物表現出良好的熱穩定性（Morikawa 等人，2008）。MnO_2-CeO_2 表面積小，為了提高活性，使用 Al_2O_3 作為載體，假設將它們沉積在 Al_2O_3 上，MnO_2-CeO_2 會具有更高的分散性。該研究的目的是開發用於 VOC 破壞的活性催化劑，選擇甲苯作為標準試驗化合物，通過 XRD、氮吸附、TEM、HRTEM、H_2-TPR 和 XPS 來定性此催化劑。

二、研究方法

(一) 材料與方法

透過共沉澱或初濕含浸法用金屬硝酸鹽製備 MnO_2-CeO_2-Al_2O_3。在共沉澱中，將金屬硝酸鹽加入 1M NH_4OH 溶液，在整個沉澱過程中將 pH 值控制在 9，並使其老化 2 小時，過濾樣品，然後在 95℃ 下乾燥 2 小時，並在 450℃ 下煅燒 4 小時。在初濕含浸法中，將硝酸錳和硝酸鈰的水溶液加入 Al_2O_3（Strem Chemicals）中。使用 $PdCl_2$ 作為起始材料，通過初濕含浸法將 0.5 wt% 鈀負載在金屬氧化物載體上，此觸媒表示為 Pd / $Ce_xMn_yAl_z$，其中 x：y：z 是重量比，對於那些用含浸法製備的載體，在符號中加入 IMP。

(二) 觸媒特性分析

透過 X 光粉末繞射儀（Bruker-AXS Siemens）以 CuKα 輻射（V = 40kV; I = 30mA）分析觸媒的晶體結構。通過掃描電子顯微鏡（SEM，JEOL JSM-6390LV）和場發射穿透式電子顯微鏡（FETEM，JEOL JEM-1011）觀察觸媒的形態和微觀結構。基於在 77K（Nova 2200e-Quantachrome Instruments）測量獲得的氮氣吸附–脫附，以 BET 法來測定比表面積。以 BET（Brunauer-Emmett-Teller）法測量樣品的表面積，並以 BJH（Barrett-Joyner- Halenda）法測定孔徑分佈。由能量色散 X 光光譜（EDX）分析觸媒的化學組成和金屬含量。以 X 射線光電子能譜（XPS）（VG Microtech 3000）研究元素的結合能。

(三) 觸媒活性測試

甲苯的破壞在固定床微反應器中進行，甲苯作為 VOC 的模型化合物，透過甲苯在空氣中的完全氧化測試催化劑，其中進料濃度為 2085ppm，GHSV = 10,000h^{-1}。在反應器內測量反應溫度。將一個熱電偶放置在管狀爐內，用於調節反應器的溫度。將另一個熱電偶插入觸媒床中以測量實際反應溫度。以配備有火焰離子化檢測器（FID）和熱導檢測器（TCD）以及 HP-5 毛細管柱的氣相層析儀分析反應物和產物混合物。

三、結果討論

(一) X 光粉末繞射儀(XRD)

圖 1 展示了不同方法製備的 Pd /$Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 觸媒的 XRD 圖譜。用共沉澱製備的 Pd / $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 觸媒是非晶性的。相反，由於 CeO_2 負載在 Al_2O_3 上，含浸法製備的樣品如預期的顯示出 CeO_2 的 XRD 峰，在通過含浸法製備的樣品中檢測到 Mn_2O_3，其 XRD 峰出現在 2θ= 18.1°，28.9°，31°，32.3°，36.1°和 59.8°處。在這些樣品中沒有檢測到在 2θ= 40.1°（111），46.6°（200）和 68.1°（220）處的明顯 Pd 峰，因為鈀的顆粒尺寸太小而不能檢測到，這證實 Pd 顆粒小於 4nm 並且很好地分散在載體上。

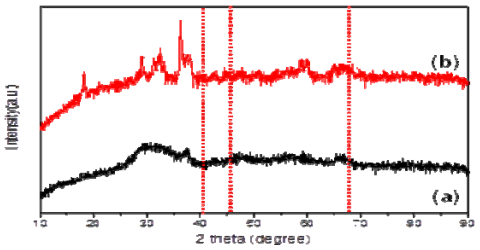


圖 1 （a）Pd / $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 的 XRD 圖，其中載體以共沉澱製備，和（b）Pd / $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$，其中載體以含浸法製備。

(二) 氮氣吸附

Pd/CeO_2-MnO_2 及 Pd/CeO_2-MnO_2-Al_2O_3 的 BET 表面積，平均孔徑和孔洞體積歸納於表 1 中。圖 2 顯示了吸附-脫附等溫曲線，均顯示第 IV 型，通常與介孔固體相遇。就如預期的，含氧化鋁的樣品在所有觸媒中具有最高的表面積和孔洞體積，因為氧化鋁是 γ- Al_2O_3 形式。隨著 Cu 含量增加，樣品的比表面積的減少，也可能與 Cu^{2+}或 Cu^{3+}離子取代 Ce^{4+}離子有關，導致氧空位的莫耳分率增加以維持中性電荷，其促進擴散係數的增加，導致粒徑增加（Morikawa 等人，2008）。氧化物載體的高表面積通常導致金屬的分散性增加，且所研究的樣品觀察到這種趨勢（如表 1）。 Pd/CeO_2-MnO_2-Al_2O_3 觸媒的等溫線對應於第 IV 型（IUPAC 分類），這是介孔材料的典型。在相對高壓（P /Po≈0.7 至 0.9）下觀察到 H1 型磁滯迴線的出現，這可歸究於質地中孔性的形成。觸媒的孔徑分佈曲線 (圖 4(b))呈現單峰分佈，孔徑變化範圍為 2-50nm，孔隙為規則的圓柱形狀和/或具有開口端的多面體（Rooke）等人，2012; Saqer 等，2011; Si 等，2012）。

表 1　觸媒的 BET 表面積

Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	V_{Pore} (cm^3/g)	Avg. D (nm)
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}$	57	0.208	14.6
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$	179	0.676	15.1

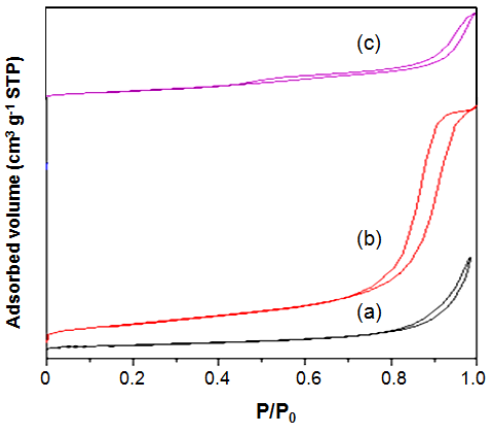


圖 2　(a) $Ce_{15}Mn_{85}$、(b)$Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$和(c)$Ce_{15}Mn_{85}$Al(IM)的氮氣吸附-脫附等溫曲線。

(三) TEM and SEM

圖 3 所示 Pd/Al_2O_3-CeO_2-MnO_2 觸媒的 TEM 圖像，顯示在共沉澱法合成的樣品中，Al_2O_3 與 CeO_2 和 MnO2 混合良好，以致 Pd 分散度高。相反地，在含浸法合成的樣品中，就如預期的，Al_2O_3、CeO_2 和 MnO_2 不會隨機混合和分散。

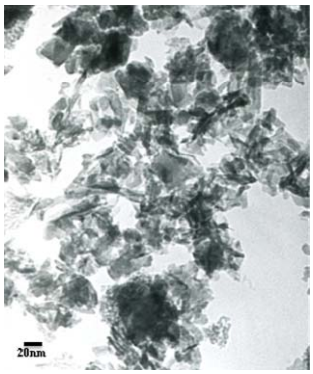


圖 3　Pd / $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 的 TEM 圖像

樣品的 SEM 圖像顯示出不規則的團聚，具有具有粗糙表面的碎屑狀顆粒。還發現 CeO_2 的晶格平面（220）造成的反射，而 Pd 和 CeO_2 之間的接觸周長可以在圖像中清楚地發現。這指出觸媒中金屬和載體之間的強交互作用，且由於這種強交互作用有利於催化活性，因此更容易形成活性位點。

(四) HRTEM

HRTEM 用於研究鈀的粒度。 圖 4 顯示鈀粒子位於 $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 載體界面上，Pd 顆粒大小為 2-4 nm。由於 Mn、Ce 和 Al 物種之間的強交互作用，晶格的距離是不規則的。

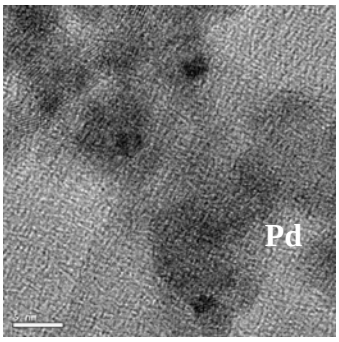


圖 4　Pd/$Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 的 HRTEM 圖片

(五) XPS 分析

許多研究人員已經表示 Pd 載體觸媒對 VOC_S 氧化的表現和 Pd 的氧化態高度相關。一些作者認為金屬物種（Pd^0）較氧化物形式（PdO / Pd^{2+}）具有更有催化氧化活性（Ihm 等人，2004），而其他人則斷言相反看法（Shim 等人，2008）。根據文獻（Zuo 等人 2013; Chen 等人 2001），每種鈀物種顯示出兩個峰值，即 Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 躍遷。塊狀金屬鈀的峰值集中在 336.5eV(±0.4eV)和 341.6eV(±0.4eV)，然而 PdO 的峰值為 337.8eV(±0.4eV) 和 343.4eV (±0.4eV)。圖 8 顯示 Pd / CeO_2-MnO_2-Al_2O_3 觸媒的 Pd 3d 光譜，如表 2 所示 Pd / CeO_2-MnO_x-MO_x 觸媒中金屬態（Pd^0）和氧化態（Pd^{2+}）的原子百分比透過 XPS 擬合面積計算， Pd/$Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 幾乎是其他觸媒的兩倍。表 4 總結了 Pd/CeO_2-MnO_x-MO_x 觸媒的束縛能。束縛能在這些樣品中沒有明顯變化。圖 5 顯示了 $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 的 XPS Pd 3d 光譜。

圖 6 顯示了具有不同金屬添加劑的 O 1s 軌道的光譜，O 1s 的光譜顯示出兩個不同的峰值，這些峰值是由於氧晶格和氧表面缺陷。由於電子轉移效應，在 Ce-Mn-Al 觸媒上的氧晶格峰值移動到更高的值，使得能夠形成反應性親電子氧。

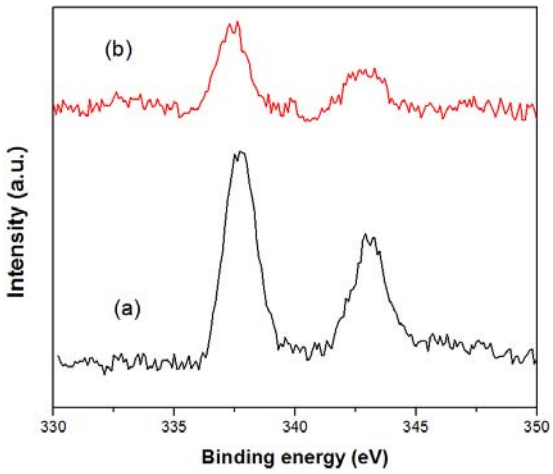


圖 5　XPS Pd 3d 光譜 (a) $Ce_{15}Mn_{85}$ and (b) $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$

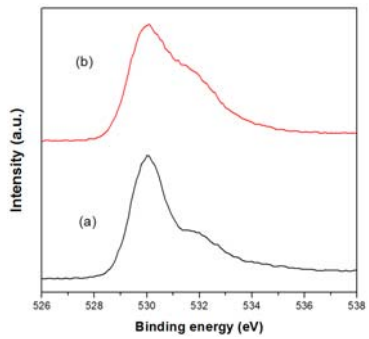


圖 6　XPS O 1s 光譜(a) $Ce_{15}Mn_{85}$ and (b) $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$

表 2　各種化學狀態的 Pd 含量

Catalysts	Pd^{0+}(%)	Pd^{2+}(%)
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}$	18.9	81.1
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$	30.0	70.0

表 3　鈀在不同觸媒的束縛能（eV）

Catalysts	Pd	
	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}$	337.5	342.7
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$	337.6	342.9

表 4　氧晶格的束縛能（eV）

Catalysts	O 1s (Lattice oxygen)
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}$	530.0
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$	530.2

表 5　不同金屬添加劑的氧晶格的束縛能（eV）

Catalysts	O 1s (Lattice oxygen)
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}$	530
$Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$	530.2

(六) H_2-TPR

H_2-TPR 技術已被廣泛用於描述觸媒的還原性。據報告指出，觸媒還原能力的增加順序與其氧化還原能力相關（Doggali 等人，2012）。圖 7 顯示了 $Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 和 $Pd/Ce_{15}Mn_{85}$ 樣品在 25 和 800℃之間的 H_2-TPR 曲線。二氧化鈰的 TPR 曲線含有兩個峰值，一個在較低溫度（近 500℃），另一個在較高溫度（近 800℃）。錳具有多步驟還原過程，以致其峰值在 120-150℃、250-300℃和 350-400℃之間。在此研究中可以看出，對於 $Pd/Ce_{15}Mn_{85}$，TPR 峰值出現在約 90、170、260 和 400℃，對於 $Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$，TPR 峰值出現在 90 和 320℃。在約 90℃的 TPR 峰值是由於 MnO_2 的還原。當在 CeO_2-MnO_2 載體中加入 Al_2O_3 時，TPR 峰值轉移至近 320℃，說明了加入 Al_2O_3 改變了 $Pd/Ce_{15}Mn_{85}$ 觸媒的氧化還原性能。由於 Al_2O_3 具有高表面積，CeO_2-MnO_2 會分散並與 Al_2O_3 交互作用。

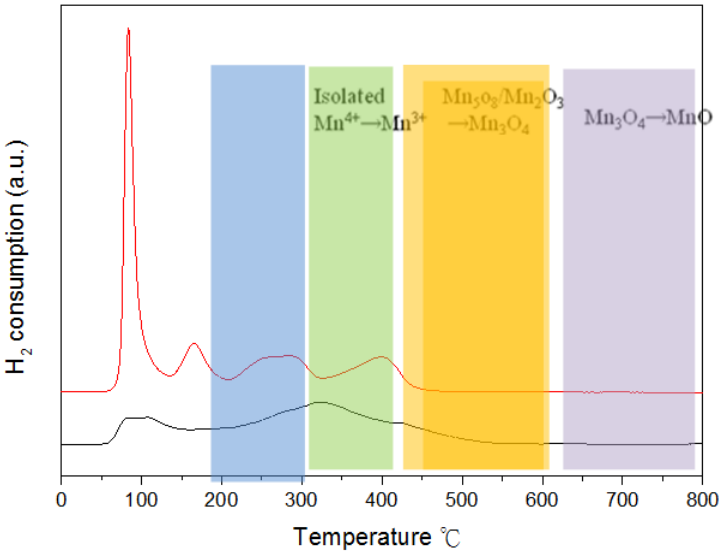


圖 7　觸媒的 TPR 曲線，(a) $Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ and (b) $Pd/Ce_{15}Mn_{85}$.

圖 8 和 9 表示與不含 Al_2O_3 的樣品和通過含浸法製備的樣品相比，藉由共沉澱法製備的 Pd/MnO_2-CeO_2- Al_2O_3 觸媒具有更高的轉化率。

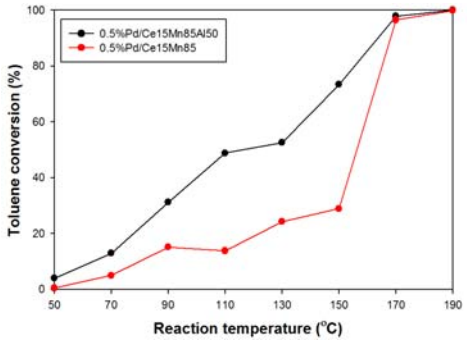


圖 8　Pd / MnO-CeO_2 觸媒的光照曲線。 反應條件：觸媒重量= 0.2g，空氣中甲苯濃度 = 8.564g / m^3; 總流速= 40 ml / min，GHSV = 10,000 h^{-1}。

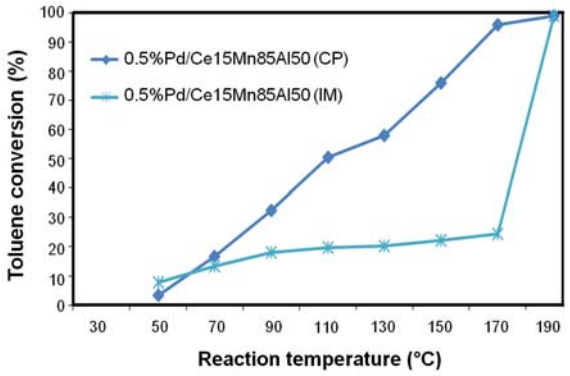


圖 9　以不同方法製備 Pd / $Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$ 觸媒的光照曲線。 （反應條件：觸媒重量= 0.2g，空氣中甲苯濃度= 8.564 g/m^3; 總流速= 40 ml / min，GHSV = 10,000h^{-1}。）

(七) 甲苯氧化反應

假設甲苯皆可在鈀和 Ce-Mn-M 混合載體上被氧化。觸媒上的鈀質增強了 Ce-Mn-M 混合載體的氧化還原反應。在鈀金屬上，甲苯與來自氣相的氧氣反應，氣相微弱地吸附在鈀上。另一方面，在 Ce-Mn-M 載體上，甲苯可以與微弱吸附的氧氣和氧晶格反應。 因此，鈀上氧化的反應機制是 Mars-van Krevelen。

$$VOC + MO \rightarrow VOC\text{-}O + M \qquad (2)$$

$$2\,M + O_2 \rightarrow 2MO \qquad (3)$$

其中 M 是金屬陽離子, VOC 是碳氫反應物。

Mars-van Krevelen 催化氧化金屬氧化物的機制是一種涉及氣相和氧晶格的氧化還原機制。

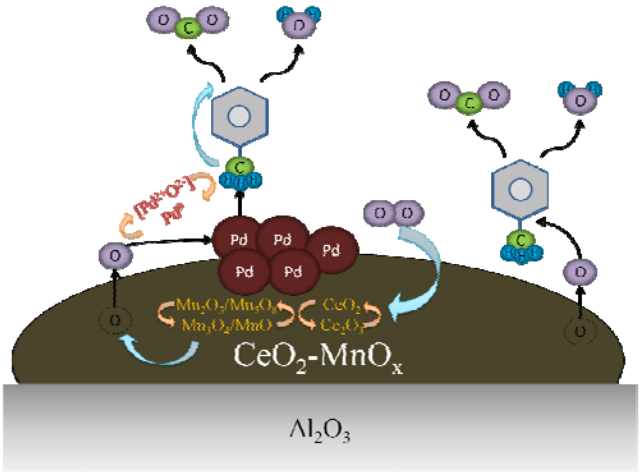


圖 10　鈀觸媒上甲苯氧化反應之反應機制

四、結論

甲苯的氧化反應在0.5wt% Pd/CeO_2-MnO_2-Al_2O_3觸媒上進行。氧化物載體製備是透過共沉澱法或初濕含浸法，並以初濕含浸法加鈀金屬。以共沉澱法製備的載體觸媒相較於以初濕含浸法製備的載體觸媒具有較高的催化活性。鈀的粒徑小於4nm，且在所有觸媒中鈀均勻分散在載體上。0.5wt% $Pd/Ce_{15}Mn_{85}Al_{50}$表現較Pd/MnO_2-CeO_2具更高的甲苯氧化催化活性。Pd / MnO_2-CeO_2-γ-Al_2O_3觸媒的高活性是由於其較多的氧空缺和鈀與混合氧化物載體之間較強的交互作用。γ- Al_2O_3提供MnO_2-CeO_2高表面積，而鈀沉積於MnO_2-CeO_2。

五、參考文獻

1. Azalim S, Franco M, Brahmi R, Giraudon JM, Lamonier JF (2011) Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts. J Harzard Mater 188:422-427.
2. Chen HY, Sayari A, Adnot A, Larachi F (2001) Composition–activity effects of Mn–Ce–O composites on phenol catalytic wet oxidation. Appl Catal B: Environ 32:195－204.
3. Chen M, Ma Y, Li GF, Zheng XM (2008) Support effect, thermal stability, and structure feature of toluene combustion catalyst. Catal Comm 9:990－994.

4. Cubeiro ML, Fierro JLG (1998) Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts. Appl Catal A: Gen 168:307-322.
5. Doggali P, Teraoka Y, Mungse P, Shah IK, Rayalu S, Labhsetwar N (2012) Combustion of volatile organic compounds over Cu-Mn based mixed oxide type catalysts supported on mesoporous Al2O3, TiO2 and ZrO2. J Mol Catal A: Chemical 358:23-30.
6. Ferreira RSG, Oliveira PGP de, Noronha FB (2004) Characterization and catalytic activity of Pd/V2O5/Al2O3 catalysts on benzene total oxidation. Appl Catal B: Environ 50:243-249.
7. Giraudon JM, Elhachimi A, Wyrwalski F, Siffert S, Aboukaı's A, Lamonier J F, Leclercq G (2007) Studies of the activation process over Pd perovskite-type oxides used for catalytic oxidation of toluene. Appl Catal B: Environ 75:157-166.
8. Hosseini M, Barakat T, Cousin R, Aboukais A, Su BL, Weireld GD (2012) Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: the effect of metal deposition. Appl Catal B: Environ 111-112:218-224.
9. Ihm SK, Du Y, Kim DC, Jeong KE (2004) Low-temperature deactivation and oxidation state of Pd/γ-Al2O3 catalysts for total oxidation of n-hexane. Catal Today 93－95: 149－154.
10. Imamura S, Shono M, Okamoto N, Hamada A, Ishida S (1996) Effect of cerium on the mobility of oxygen on manganese oxides. Appl Catal A: General 142:279－288.
11. Kim HS, Kim TW, Koh HL, Lee SH, Min BR (2005) Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on γ-alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity. Appl Catal A:Gen 280:125－131.
12. Kim SC, Shim WG (2009) Properties and performance of Pd based catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds. Appl Catal B: Environ 92:429-436.
13. Li G, Wang Q, Zhao B, Zhou R (2010) The promotional effect of transition metals on the catalytic behavior of model Pd/Ce0.67Zr0.33O2 three-way catalyst. Catal Today 158:385-392.
14. Lin HQ, Chen YW (2016) Complete oxidation of toluene on Pd/modified-CeO2 catalysts. J Taiwan Inst Chem Eng 67:69–73.
15. Menon U, Poelman H, Bliznuk V, Galvita VV, Poelman D, Marin GB (2012) Nature of the active sites for the total oxidation of toluene by CuO-CeO2/Al2O3. J Catal 295:91-103.
16. Morikawa A, Suzuki T, Kikuta K, Suda A, Shinjo H (2008) A new concept in high performance ceria–zirconia oxygen storage capacity material with Al2O3 as a diffusion

barrier. Appl Catal B: Environ 78:210－221.
17. Pozan GS (2012) Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyst for toluene combustion. J Harzard Mater 221-222:124-130.
18. Rooke JC, Barakat T, Siffert S, Su BL (2012) Total catalytic oxidation of toluene using Pd impregnated on hierarchically porous Nb2O5 and Ta2O5 supports. Catal Today 192:183-188.
19. Saqer SM, Kondarides DI, Verykios XE (2011) Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ-Al2O3. Appl Catal B Environ 103:275-286.
20. Si R, Raitano J, Yi N, Zhang L, Chan SW, Flytzani-Stephanopoulos M (2012) Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu-CeO2 catalysts. Catal Today 180:68-80.
21. Shim WG, Shim L, Kim SC (2008) Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties. Appl Catal B: Environ 84:133-141.
22. Shim WG, Shim L, Kim SC (2008) Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties. Appl Catal B Environ 84:133-141.
23. Tang XF, Li YG, Huang XM, Xu YD, Zhu HQ, Wang JG, Shen WJ (2006) MnOx–CeO2 mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature. Appl Catal B Environ 62:265-73.
24. Tidahy H L, Siffert S, Lamonier JF, Zhilinskaya EA, Aboukas A, Yuan ZY, Vantomme A, Su BL, Canet X, De Weireld G, Frere M, N'Guyen TB, Giraudon JM, Leclercq G (2006) New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO2, TiO2 and ZrO2-TiO2 catalysts for VOCs total oxidation. Appl Catal A General 310:61-69.
25. Tidahy HL, Siffert S, Wyrwalski F, Lamonier JF, Aboukaïs A (2007) Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation. Catal Today 119:317-20.
26. Zhang F, Chan SW, Spanier JE, Apak E, Jin Q (2002) Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. Appl Phys Lett 80:127-32.
27. Zuo S, Du Y, Liu F, Han D, Qi C (2013) Influence of ceria promoter on shell-powder-supported Pd catalyst for the complete oxidation of benzene. Appl Catal A: General 451:65-70.

利用電子式燃燒系統降低鍋爐一氧化碳與氮氧化物排放

劉興權 *

摘　要

空氣污染愈來愈嚴重，已經成為政府和百姓共同必須面對和解決的議題。工業鍋爐的空氣污染排放佔有總排放很高的比例(大約百分之四十左右)。因此環保署也正研擬更嚴格的鍋爐空氣污染排放標準。事實上，世界各國也朝著這個方向努力。中國大陸更訂定比我國還嚴格的排放標準。

電子式燃燒控制系統可以控制天然氣的燃燒與排放(一氧化碳與氮氧化物)低於新的排放標準。歐美各國與中國大陸都廣泛使用來控制鍋爐空氣污染物的排放。

利用雙感測探測棒(KS1D)，可以很快速的在幾秒鐘之內偵測到一氧化碳(CO)與氫氣(H_2)等可燃氣體的濃度、以 CO_e表示，回饋到電子式燃燒控制系統，快速的調整燃燒空氣量，使含氧量與一氧化碳都控制在最佳範圍(標準)。

FGR (Flue Gas Recirculaltion)是使用電子式燃燒控制系統，將部分的鍋爐煙氣排放引入燃燒室降低燃燒空氣的氧氣含量。因此可以降低氮氧化物的形成與排放。

【關鍵詞】電子式燃燒控制系統、一氧化碳、氮氧化物、KS1D、FGR

---

*財團法人台灣產業服務基金會低碳策略與技術服務、增誠科技有限公司 顧問

前言

由於空氣污染嚴重，$PM_{2.5}$問題等引起社會廣泛的關注與討論。工、商業用鍋爐排放問題也列入政府管制與輔導的重點。日前已經公告新的鍋爐空氣汙染排放標準。以天然氣作為鍋爐燃料已經是未來的趨勢、事實上歐美、日本、韓國等國家早就使用天然氣作為鍋爐的主要燃料。本文主要討論使用天燃氣時如何有效的提升燃燒效率並降低一氧化碳(CO) 與氮氧化物(NOx)的排放。兼顧能源使用效率與空氣污染排放。

一、如何有效控制鍋爐一氧化碳(CO)的排放

使用天然氣燃燒時，空氣污染物、含氧量與 CO 排放可以用下面圖示清楚的顯示。

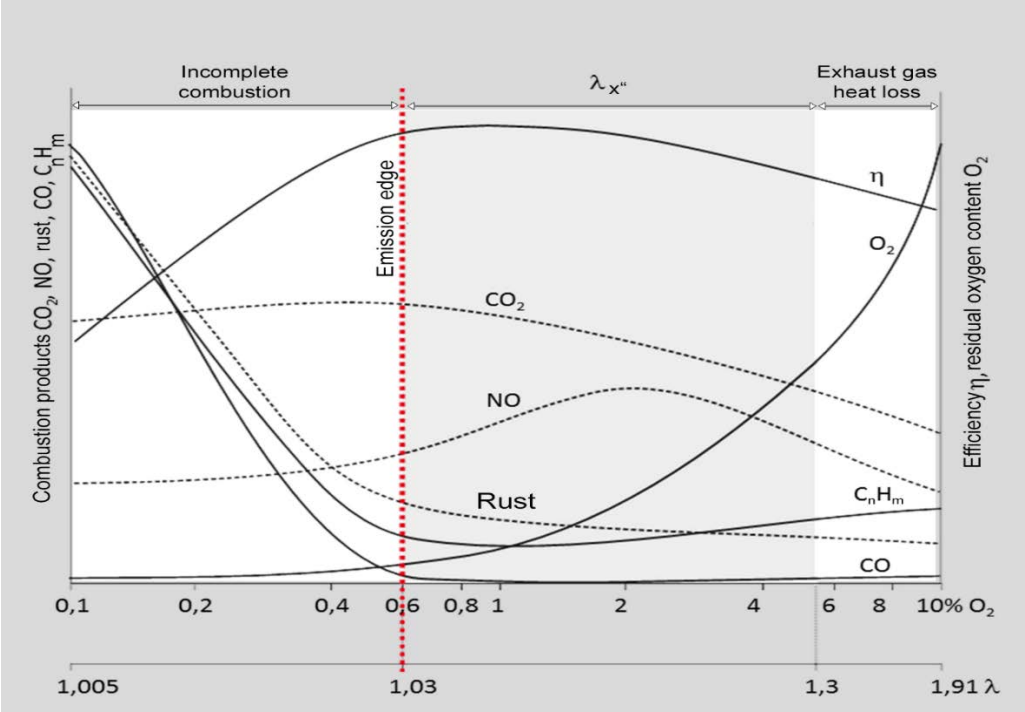
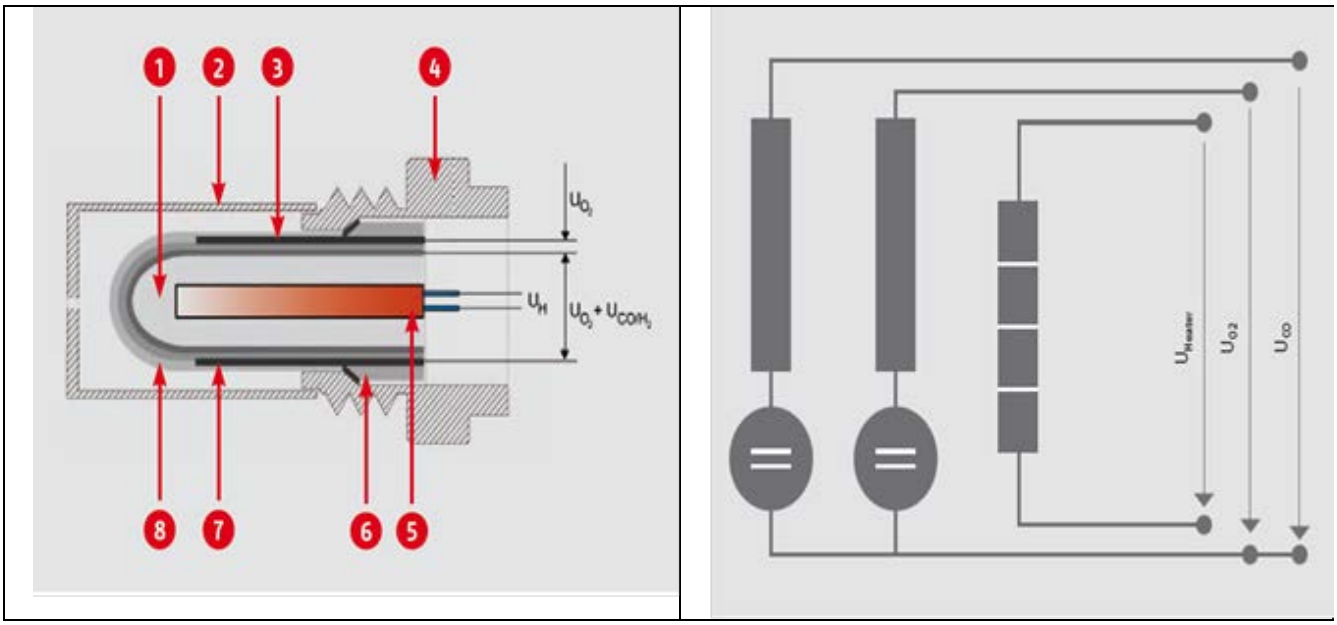


圖 1　燃燒效率與汙染物的相關曲線

從上示圖中、我們可以清楚發現降低鍋爐排氣含氧量並且沒有一氧化碳(CO)的產生時是燃燒效率最高的區段。問題是如何有效偵測、快速的監測到含氧量(O_2)與一氧化碳(CO)。



1 參比電極 2 進氣口的蓋子 3 O2電極 4 外罩 5 加熱器 6 陶瓷 7 COe電極 8 保護塗層

圖2 組合探頭KS1D的設計原理 **圖3 KS1D工作原理**

KS1D 組合探针是利用二氧化鋯陶瓷 (ZrO_2) 加熱之後的電化學測量原理來做為探針的基礎元件。它有 3 種電極：

□. O_2 電極 (鉑)

□. CO_e 电極 (鉑/貴金属)

對照電擊 (鉑探針的內置加熱器把二氧化鋯陶瓷預热至 650°C，在保持此温度時，二氧化鋯陶瓷吸收了傳導氧離子。這時，兩個傳感器的電壓信号 UO_2（對照和 O_2電極之間）和 UCO_e（對照和 UCO_e電極之間）將會產生，並被檢測。傳感器的電壓信號 UO_2 [mV]對應着該材料的“能斯特”電壓值，這取决於該傳感器的温度 T[K]和對照及檢測之間的 O_2分壓比，與常数 k = 0.21543 [mV/K] 和傳感器特定的偏移電壓 U0[mV]。可按以下公式：

$$UO_2 = U0 + k \,.\, T \,.\, \ln(pO2,ref \,/\, pO2,meas)$$

除了 CO_e電極和 O_2電極的功能是相同之外，這兩個電極的不同在於原材料的電化學性質和催化性質，從而辨識並檢測到煙氣中的可燃成份如 CO、H_2。

在完全燃燒的狀態下“能斯特”電壓 UO_2也在 CO_e的電極形成而這兩個電極有著相同曲線的特性。當檢測未完全燃燒或可燃成份的情況下，非-〝能斯特〞UCOe 也會形成在 CO_e電極上，但是這兩個電極的特性曲線反而分開移动。(見圖 4“**KS1D** 雙傳感器的典型電壓信號特性”曲線圖)。

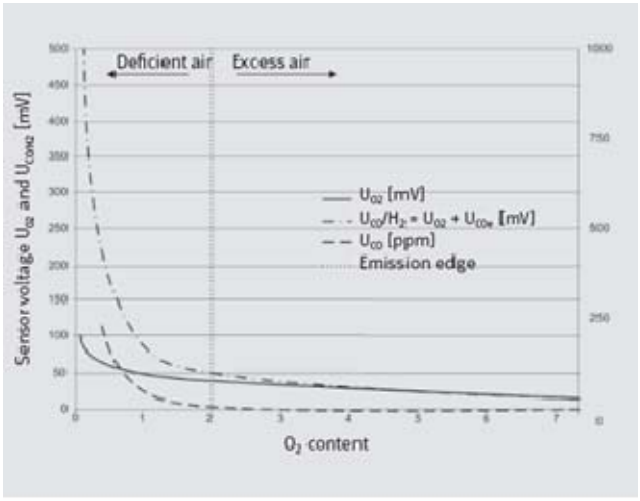
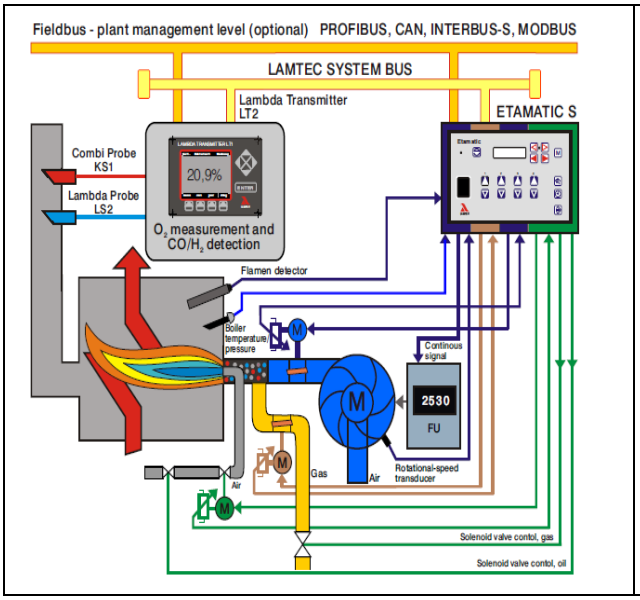


圖 4　典型雙感測器 KS1D 特性曲線

總傳感器的電壓信号 UCO/H_2，就是 CO_e 電極測量的電壓信號，這個型號包括以下兩種信號：

UCO/H_2（總合訊號）= UO_2（氧量）+ UCO_e（可燃成份）。

利用雙傳感器 KS1D 的特性，就可以回饋控制鍋爐排氣含氧量與一氧化碳(CO)的排放並使燃燒效率最優化。見圖 5 與圖 6。



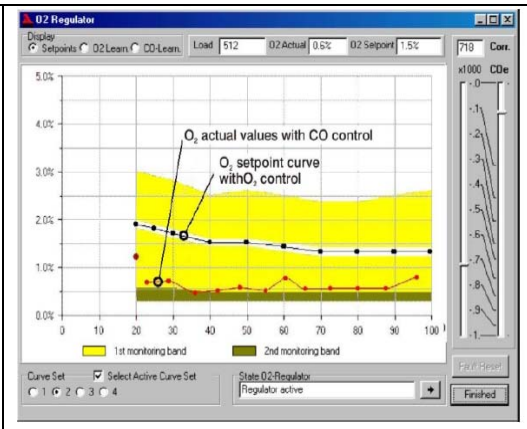


圖 5　電子式空氣/燃料比例控制系統　　**圖 6　CO回饋控制曲線**

二、如何有效控制鍋爐氮氧化物(NO_X)的排放

鍋爐燃燒另外一種汙染物，氮氧化物(NO_X)也是全世界關心的議題。NO_X

是燃燒的副產物，有害的空氣污染物.氮氧化物有三個來源：

1. 熱 NO_X (Thermal NO_X) 與火焰溫度有關。
2. 快速 NO_X 與化學反應有關。
3. 由燃料引起的 NO_X,與燃料中的氮含量有關。

美國加州南岸在 2000 年前便規範轄區內各類鍋爐氮氧化物排放不得大於 40ppm。東京於西元 2000 年訂定京都內之鍋爐氮氧化物排放不得超過 45-75ppm。降低 NO_X 的可行技術 ：

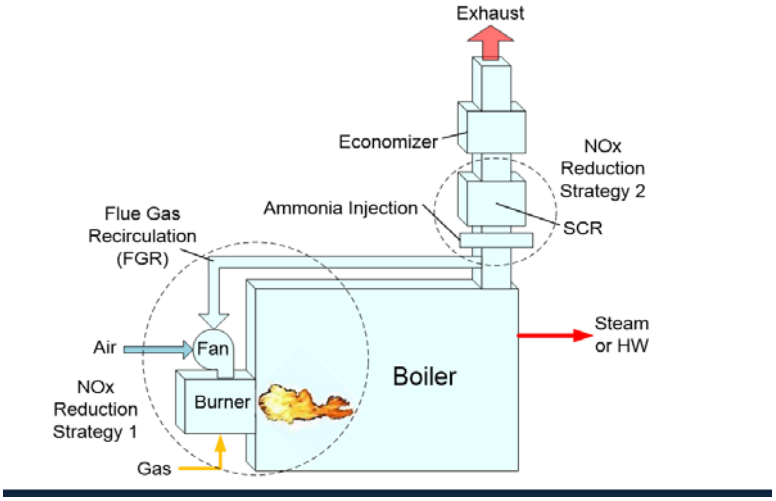


圖 7　降低 NO_X 可行技術

本文主要探討 FGR (Flue Gas Recirculation)

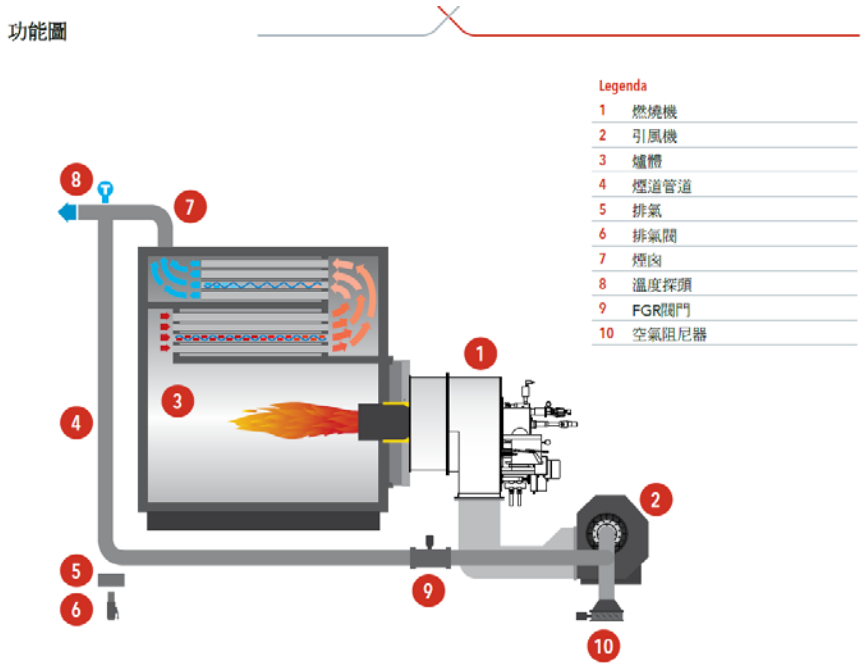


圖 8　FGR 的系統構造

煙氣再循環系統成功應用於所有熱水，過熱鍋爐和蒸汽發生器。考慮到天然氣作為燃料，這種方法用於降低 NOx 的效果是顯著的，並且是以下功能：

1. 再循環煙氣的百分比。
2. 使用的燃燒器類型。
3. 鍋爐類型。

單體燃燒器的 FGR，對於整體式燃燒器，最簡單的方法是使用燃燒器風扇從煙囪中抽出煙氣並將其與燃燒空氣混合。通過使用由燃燒器的電子設備管理的伺服控制節流閥來執行煙氣流量調節。

這種方法可以減少燃燒器的工作範圍，因為會發生以下情況：

1. 在等體積流量下減少氧氣量。
2. 燃燒空氣溫度升高。
3. 由於再循環管道中的壓頭損失導致的壓降。

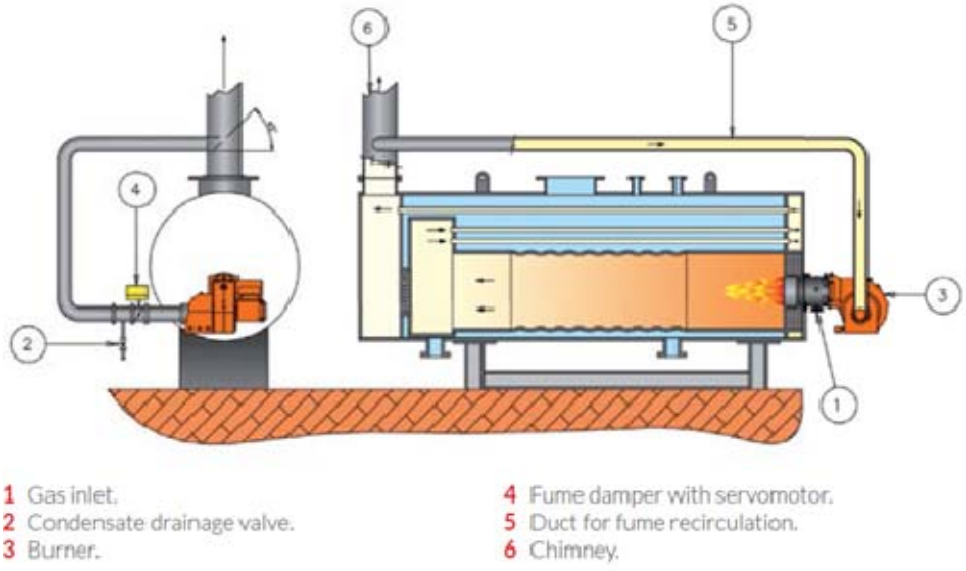
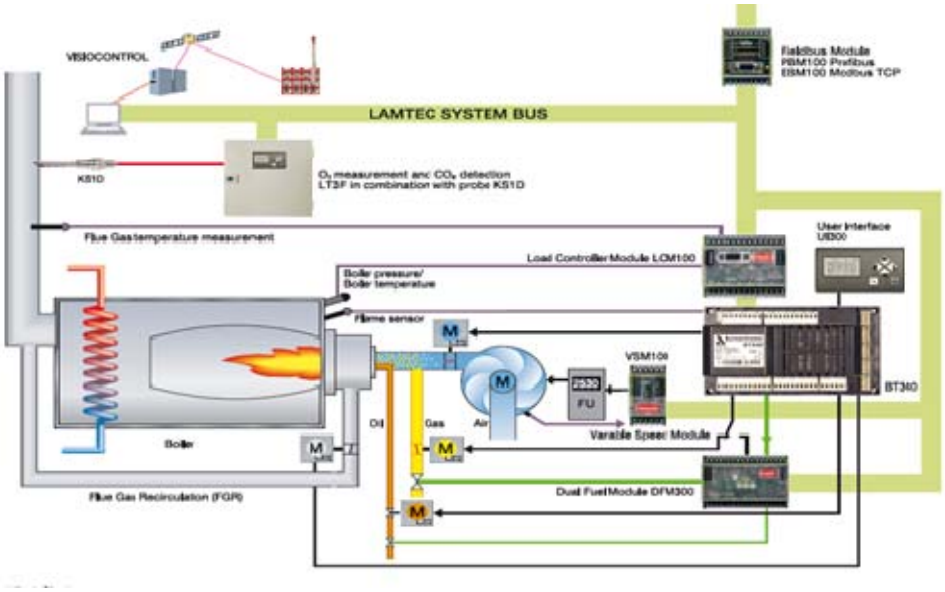


圖 9　單體式燃燒機 FGR 組成

電子式燃燒比例控制系統在 FGR 的應用：



因為 FGR 系統要控制調整元件較多、也要求更準確。傳統機械比例控制已經無法滿足。

四、結論

電子式燃燒管理控制系統在歐美已經普遍使用，結合現代化精密的氧氣分析儀和 CO 分析儀，可以將鍋爐的燃燒控制在最佳的狀態，具能節約能源(燃料、電力)又能將鍋爐的排放控制在最小的影響範圍。

水泥業水泥磨系統改善工程實例－組合式動靜式三分離選粉機

盧俊澄*、郭榮芳**

摘　要

水泥業屬能源密集產業，投入節能改善工作行之有年且成果豐碩。分析歷年水泥廠溫室氣體自願減量措施顯示，減量措施有件數減少但減碳投資金額與減碳成本升高之趨勢，顯示水泥業業者對於節能減碳之投入不遺餘力，雖然減碳投資與成本逐年攀高，依然不放棄持續推動節能減碳與低碳生產。

水泥業主要能源消耗為熱能及電能，能源消耗占比約 80%及 20%，其中電力消耗又以水泥磨系統為大宗，約占整體用電量之 46%。本文係以水泥磨系統之電力耗用改善為標的，探討利用高效選粉機來提升水泥磨系統之能源效率，並分析工程改善之經濟效益及評估業界推廣應用之潛力。

組合式動靜式三分離選粉機屬高效率之選粉技術，係裝置於水泥磨系統之豎磨熟料出口處後端，將出口熟料進一步分選成粗顆粒熟料、中顆粒與細粉熟料三部分，利用選粉技術將粗顆粒熟料送返回豎磨繼續研磨，中顆粒熟料送入球磨機粉磨，而細粉熟料則由旋風筒收集後直後接進入水泥庫，可避免原來由不分粗細熟料經檔板依比例回送至豎磨及球磨繼續研磨，造成耗電情形。經此一製程改善，入球磨機的物料粒度可由選粉機控制，避免大顆粒熟料進入球磨機，影響球磨機的粉磨效率；也同樣可避免過多的細粉回到豎磨，影響豎磨的操作與用電，水泥磨整體用量效率提升 10.1%。另因入到球磨機熟料粒徑大小影響鋼球粒徑配比及鋼球用量，進而影響球磨機用電量，本案經多次測調整鋼球配比，水泥磨整體用量效率進一步提升 18.4%，效率提升幅度相當可觀。

【關鍵詞】低碳生產、水泥磨系統、效率、組合式動靜式三分離選粉機

*財團法人台灣綠色生產力基金會 副理

**亞洲水泥股份有限公司花蓮製造廠 工程師

一、前　言

自世界上第一座生產波特蘭水泥熟料的立窯誕生以來，水泥工業已經走過一百多年的歷程。回首過去從技術水準、生產管理和環保意識出發，世界各國的水泥工業發展均具有明顯的共通性。水泥工業由經驗型、技術型、高效型、綠色型循序四個發展階段在資源利用、技術裝備、生產管理、水泥品質和環境保護對資源和環境發生不同的影響。

目前國內水泥產業正積極邁向綠色水泥工業製程。它的主要特點為採用新技術設備，全面實行高效率低耗能製程，並綜合利用各項資源及循環利用為處理其他工業廢棄物、生活垃圾等，為改善環境品質作出重大的貢獻。

發展綠色、低碳、友善環境技術已成為目前水泥產業的新趨勢。故提升水泥製程技術，達到節能減碳也成為水泥業朝向發展高效率、低耗能產業的不二目標。

水泥製程中，預分解燒成技術為新型乾法水泥生產技術之代表，是國際公認代表現代技術發展的水泥生產方法；而進一步優化系統內各單項設備技術或優化製程技術，以提高產量和質量，並降低熱耗和電耗，使水泥生產具有高效、優質、節能、資源利用，符合環保和可持續發展的要求。

水泥業自 95 年起與經濟部簽署水泥業節約能源與二氧化碳自願減量工作，積極配合政府政策進行相關節能減碳措施。104 年我國水泥業能源耗用占全國最終能源消費量約 2.0%，水泥業耗能指標主要為熟料單位耗熱與水泥單位耗電，在熟料單位耗熱方面，我國熟料生產單位耗熱為 3,140 MJ/公噸熟料，優於全球平均(3,510MJ/公噸熟料)與歐盟平均水準，僅次於日本與印度；在單位耗電方面，我國水泥生產單位耗電為 92 度電/公噸水泥同樣優於全球平均(104 度電/公噸水泥)與歐盟平均水準，僅次於印度。另水泥業歷年在自願減碳之成效良好，依據經濟部工業局「產業溫室氣體管理與調適計畫」水泥業自願減量書面查核報告版統計，自 93 年至 106 年共執行 213 項節能減碳措施，總共投入約 72.58 億元，共節約電力 719,243,603 度、燃料煤 302,307 公噸、燃料油 10,216 公秉及柴油 61,152 公升，總共減量 1,177,609 公噸 CO_2^e。分析歷年自願減量措施，水泥業投入節能改善之金額及取得自願減量額度有逐年成長趨勢，另外以減碳投資成本角度分析，減碳投資成本亦有逐年升高趨勢，顯示水泥業對於節能減碳之投入不遺餘力，雖然減碳投資成本逐年高漲，繼續投資節能減碳，如圖 1 所示。

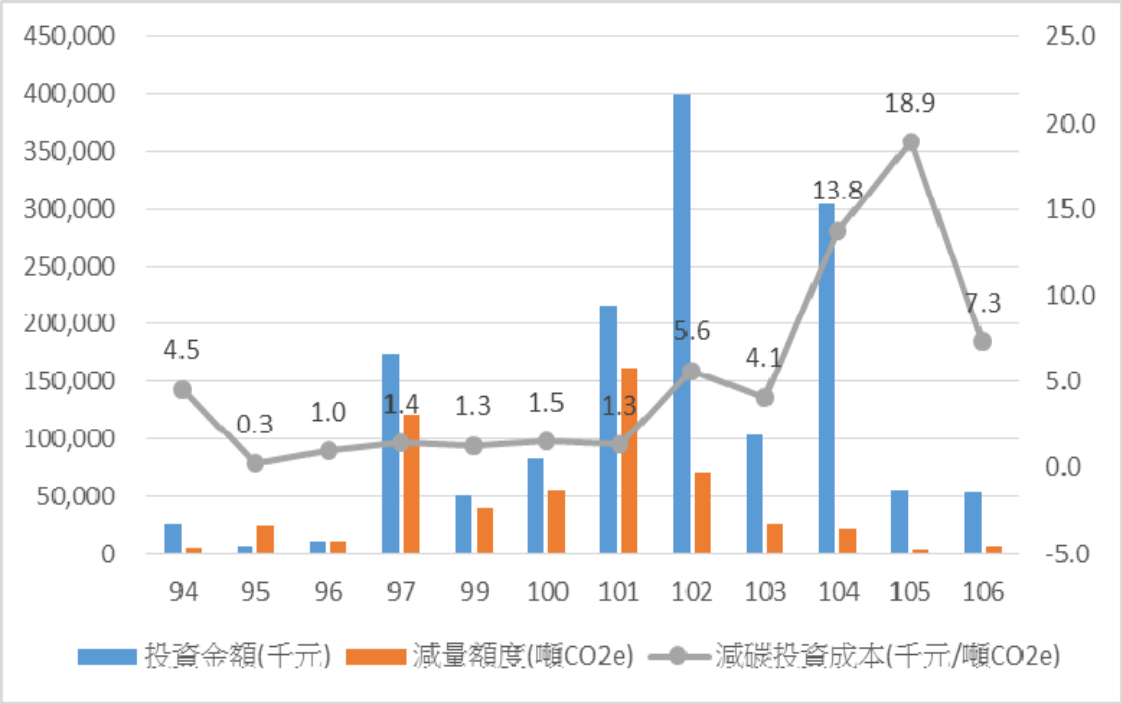


圖 1　水泥業歷年自願減量及低碳投資趨勢

二、水泥磨節能低碳技術

1.水泥製程特性及溫室氣體排放

卜特蘭水泥製造最基本之化學反應，係將原料中碳酸鈣加熱煅燒(calcination)到 800～900℃以上，使其分解成為氧化鈣及二氧化碳，當溫度再升高至 1,400~1,500℃時，氧化鈣將會再與原料中之矽、鋁、鐵等氧化物燒結(sintering)成熟料(clinker)，熟料與石膏及其他摻料一起研磨成細粉即得水泥。

水泥的製造流程可分為：原料開採、生料研磨、熟料燒成及、泥研磨等級包裝出貨等 5 部份，如圖 2 所示。水泥業最主要之溫室氣體排放來自於製程熟料燒成階段之製程及燃料排放，占整體排放量約 94.5%，其他為外電電力及其他排放，約占 5.5%。除熟料燒成使用之電力外，以水泥磨研磨電力之排放為最大者。溫室氣體排放源占比如表 1 所示。

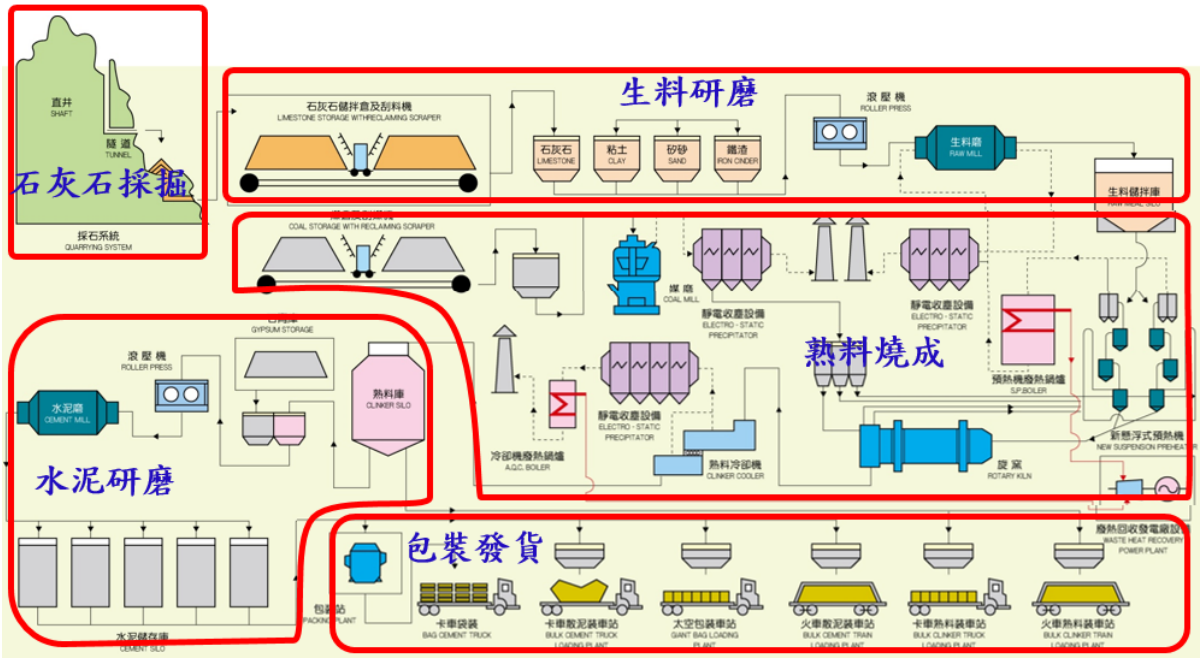


圖 2　水泥製造流程範例

表 1　水泥製程溫室氣體主要排放源比例範例

生產製程	溫室氣體主要排放源比例(%)			
	製程	燃料	電力	其他
原料採掘	✗	✗	0.06	0.5
生料研磨	✗	✗	1.04	
熟料燒成	59.0	35.5	1.96	
水泥研磨	✗	✗	1.90	
包裝出貨	✗	✗	0.04	
合計	59.0	35.5	5.0	0.5

2.水泥磨節能低碳技術

水泥研磨是水泥製造的最後工序，也是耗電度最多的製程環節。其主要功能在於將水泥熟料、緩凝劑及添加材料等研磨至一定的細度，形成一定的顆粒級配，以增大其水化面積，調節水化反應進程，滿足水泥漿體凝結、硬化要求。

水泥的細度越細，水化與硬化反應就越快，水化愈易完全，水泥膠凝性質的有效利用率就越高，水泥的強度，尤其是早期強度也愈高，而且還能改善水泥的泌水性等性能。反之，水泥中有過粗的顆粒存在，粗顆粒只能在表面反應，從而損失了熟料的活性。

在滿足水泥品種和強度的前提下，水泥細度不宜太細，因為水泥細度過細，會導致研磨系統的產量下降，單位產品的耗電度增加，同時也增多了混凝土的用水量，直接影響混凝土的使用性能。所以，在滿足水泥品種和強度等級的前提下，一般水泥的比表面積在 3,300~3,800 cm^2/g 之間比較合適。

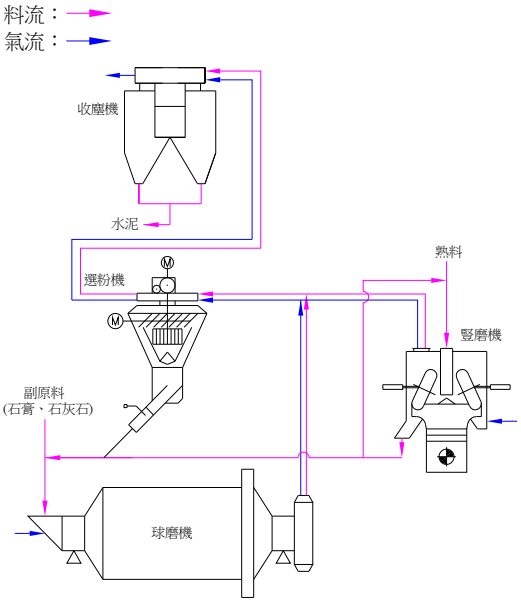
水泥磨系統在節能技術在之特點包括：高效率研磨機、高效率選粉機、適當助磨劑及自動化操作等，如表 2 所示。

表 2　水泥磨節能技術特點及設備

節能技術面向	節能技術特點及設備說明
高效率研磨機	在設備大型化的同時，力求選用高效、節能型磨機。用於水泥研磨的鋼球磨機直徑可達 5m 以上，電機功率達 7,000kW 以上，單位產能可達 300t/h 以上。
高效率選粉機	採用高效選粉機，如日本小野田研發的 O-Sepa、丹麥 FLSmidth 公司研發的 SEPAX 型選粉機、德國 KHD 公司研發的高效選粉機等，其選粉能力可達 500t/h 以上。
適當助磨劑	使用助磨劑，可提高研磨效率，增加水泥強度，降低單位產能的研磨耗電。因為在研磨過程中，加入少量的助磨劑，可以消除細粉的黏附和聚集現象，加速物料的研磨過程。
自動化操作	實現自動化操作，研磨製程及其設備的發展，除了主要表現在節能、提高產能、穩定而優良的品質和高可靠度運轉率、減少易磨損零件、降低成本外，廣泛使用各種先進的自動化儀表進行自動控制、降低勞動力、實現安全環保的文明生產，也是水泥研磨技術發展的重要方向。

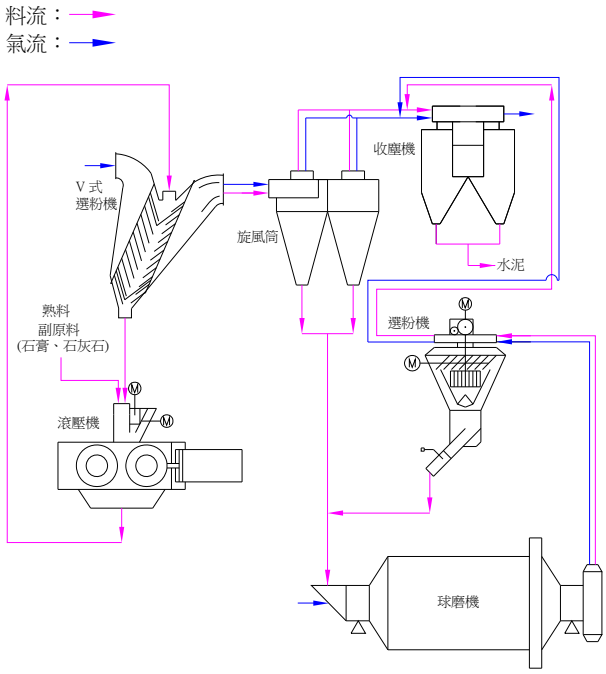
資料來源：水泥業低碳製程潛力評估報告，經濟部工業局，2017。

水泥研磨最新低碳技術主要用豎磨機或滾壓機作為預磨設備，之後再進入球磨機設備進行研磨以達到水泥細度的要求。豎磨機+球磨機的水泥研磨系統以及滾壓機+球磨機的水泥研磨系統範例如圖 3 及圖 4 所示。



資料來源：水泥業低碳製程技術選用評估彙編，經濟部工業局，106 年。

圖 3　豎磨機+球磨機的水泥研磨系統示意圖



資料來源：水泥業低碳製程技術選用評估彙編，經濟部工業局，106 年。

圖 4　滾壓機+球磨機的水泥研磨系統示意圖

三、組合式動靜式三分離選粉機改善工程及推廣

1.組合式動靜式三分離選粉機改善工程

本方案係利用新增組合式動靜態選粉機系統，組合式動靜式三分離選粉機係裝置於水泥磨系統之豎磨熟料出口處後端，將出口熟料進一步分選成粗顆粒熟料、中顆粒與細粉熟料三部分，利用選粉技術將粗顆粒熟料送返回豎磨繼續研磨，中顆粒熟料送入球磨機粉磨，而細粉熟料則由旋風筒收集後直後接進入水泥庫，可避免原來由單一旋風筒分選後，中、粗熟料回送豎磨及球磨繼續研磨，造成耗電情形。新增組合式動靜態選粉機系統如圖 5 紅色虛線處所示。

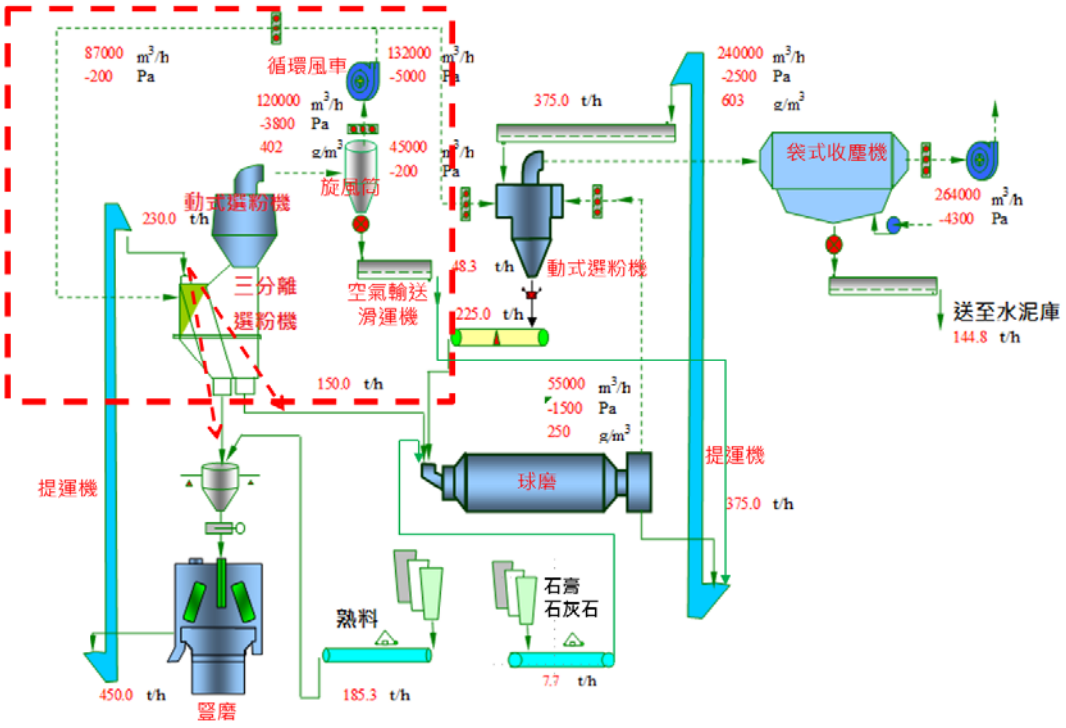


圖 5　組合式動靜式三分離選粉機系統示意圖

豎磨出口後粗中細三部分的熟料喂入靜態式選粉機，細部作業流程說明如下，改善流程示意如圖 6 所示，實際動靜式選粉機實際如圖 7 所示。

1. 當原料進入靜態式選粉機後落到階梯散開，因粗顆粒熟料較重，會直接落下進入豎磨再研磨。
2. 中、細粉料較輕而被抽送至動態選粉機旋轉葉輪進行風選。
3. 風選後中顆粒料由動式選粉機篩選後回料至球磨機。
4. 而篩選合格的成品細粉則被抽送至旋風筒進行細粉與氣體分離。
5. 分離後的合格成品細粉則經過密閉式輸送設備輸送到成品庫。
6. 分離後氣體部份回到靜態選粉機循環利用。

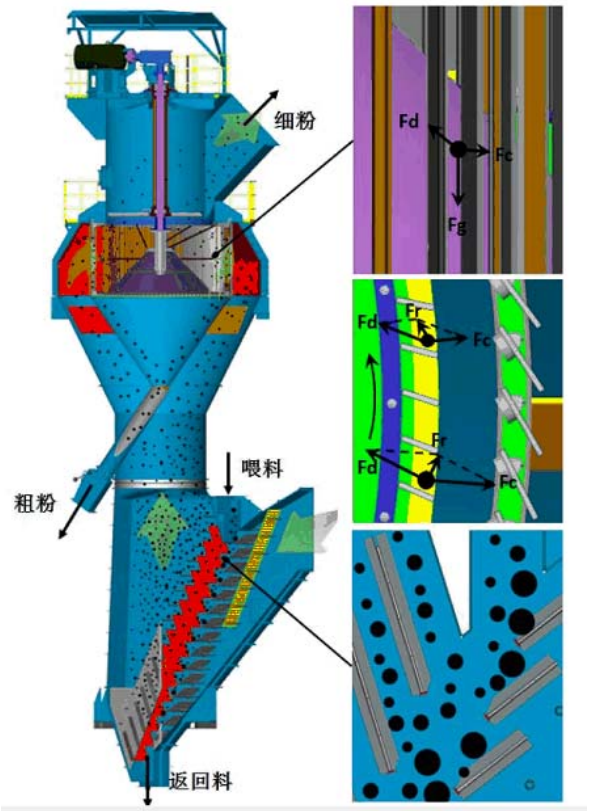


圖 6　三分離選粉機系統作用示意圖



V 式靜態選粉機　　動式選粉機

圖 7　組合式動靜態三分離選粉機系統實際設備圖

經過此一製程改善，入球磨機的物料粒度全部由選粉機控制，進而避免大顆粒的物料進入球磨機，影響球磨機的粉磨效率；也同樣可以避免過多的細粉回到豎磨，影響豎磨的做功。如此達到改善成品品質及提高單位產能，同時也降低系統單位產能耗電。

節電之量測係依據改善前水泥磨系統二年基線資料，在產品細度3,550~3,650cm^2/g 基線情境下，並依據經濟部能源局於 101 年 9 月 24 日公告「水泥製造業應遵行之節約能源與能源效率指標規定」之水泥磨系統定義之邊界範圍，量測改善前水泥磨產品產量及系統用電量，經量測效率資料為 46.7 度電/噸水泥，新增組合式動靜態選粉機系統後，實測用電效率資料為 42.0 度電/噸水泥，水泥磨效率提升 10.1%。以該水泥磨平均年產量 1,124,904 噸計算，總計可節電約 5,287,049 度電，減碳量約 2,792 噸 CO_2^e(電力排放係數以 0.528 公噸 CO_2^e/千度計算)，投資金額為 7,240 萬元，回收年限約 7.7 年。

2.水泥磨鋼球配比最佳化

水泥磨研磨時，會在球磨內配置各大小鋼球做為水泥研磨用，工廠依據鋼球球徑、配重及投入位置等因素，進行最佳研磨效率之配置，依據原改善之技術廠商設計之鋼球配比，水泥磨整體效率較改善前可提升 10.1%左右，但以持續改善之精神探討，透過組合式動靜式三分離選粉機篩選後，進入球磨之粉料會減少，理論上應可降低鋼球總重量以及配比，進一步應可減少球磨之用電量。因此透過數月反覆試驗(錯誤嘗試 trial and error)，得出最佳鋼球配置比例，最佳實際測試時間為 107.10.5~107.10.7，調整水泥磨各倉位鋼球投入重量等因素，找尋最佳效率配比，詳細如表 3 所示，在相同產品細度 3550~3650cm^2/g 基線情境下，調整後最佳鋼球總重量由原技術廠商建議之 345.1 噸，降低至 276 噸，鋼球重量減少 20%，水泥磨實測單耗由 42.0 降低到 38.1 度電/噸水泥，效率進一步提升 9.3%，相較最原始改善前之總效率提升約 18.4%(產品單耗從 46.7 下降到 38.1 度電/噸水泥)，成效卓著。

表 3　水泥磨鋼球球徑、位置及配重最佳化配比

產品研磨細度 3550~3650cm^2/g		原技術廠商建議		鋼球最佳配比
投入倉位	投入位置	球徑 (mm)	配球重量(噸)	配球重量(噸)
第一倉	第 1 人孔	70	0	15
		60	5.2	25
		40	15.5	27
	第 2 人孔	30	46.6	16
		20	36.2	0

第二倉	第 3 人孔	20	72.5	62
	第 4 人孔	15	120.8	101
		12	48.3	30
鋼球總重量(噸)		--	**345.1**	**276**
水泥磨實測單耗(度電/噸水泥)			42.0	38.1

資料來源：亞洲水泥花蓮廠實測資料

改造後之水泥成品，於相同比表面積下#325 篩餘(>45um)比例略為下降，粒度分佈較集中。相關物理性質於改造前後並無負面影響。如表 4 所示。

表 4　水泥磨系統改造前後產品物理特性檢驗數據

類別	#325 篩餘 %	比表面積 cm^2/g	稠度%	凝結時間		ASTM 抗壓強度 (kgf/cm^2)			水泥粒徑分佈數據(um)		
				初凝 h：m	中凝 h：m	3D	7D	28D	$D_{(10)}$	$D_{(50)}$	$D_{(90)}$
改造前	4.4	3630	25.7	1：53	3:15	238	332	440	4.8	16.4	39.9
改造後	3.0	3628	25.8	1:50	3:28	244	330	436	4.4	15.6	38.5

資料來源：亞洲水泥花蓮廠實測資料。

3.組合式動靜式三分離選粉機產業推廣及低碳潛力

亞洲水泥花蓮廠配合經濟部工業局「製造部門低碳生產推動計畫(1/4)」，辦理組合式動靜式三分離選粉機改善案例現場示範觀摩，提供水泥同業赴亞泥花蓮廠現場進行觀摩學習，進而達到推廣之效益，示範觀摩於 106 年 11 月 19 日辦理，總計 35 位水泥同業及業界先進到場觀摩，並且主動熱烈討論及觀摩學習，示範觀摩情形如圖 7 所示。



圖 7　水泥業低碳製程示範觀摩現場情形

依據經濟部工業局106年「水泥業低碳製程潛力評估報告」實地訪查台灣水泥業前十大工廠低碳製程現場調查，十大水泥工廠總計有24套水泥磨系統，2017年水泥產量約為1,178萬噸，若以加權計算各水泥磨系統之效率值為 44.8 度電/噸水泥，推估將此低碳生產技術推廣至其他水泥廠，以效率38.1度電/噸水泥計算，台灣水泥業水泥磨改善節電潛力約為7,848萬度電，減碳潛力約41,438噸CO_2^e，推廣潛力大。

四、結　論

隨著全球暖化問題日益嚴峻及傳統能源加速耗竭，節能減碳已成為國際間最受關注的議題，面對國際與國內溫室氣體管制壓力逐漸加強，水泥業除積極配合政府推動自願減量外，現階段以漸漸朝向大型製程低碳技術改善，提升能源效率為目標，而水泥磨系統又是水泥業製程用電之大宗，推動水泥磨系統之低碳生產刻不容緩。

組合式動靜式三分離選粉機屬最新型高效率之低碳生產技術，以實際改善案例資料顯示，搭配鋼球配置最佳化，在水泥產品細度3550~3650cm_2/g基線情境下，水泥磨系統整體用電效率可達到38.1度電/噸水泥，提高水泥磨系統整體用電效率達18.4%，另鋼球重量也可減少20%。高效選粉技術若推廣至國內水泥業，推估每年可減少7,848萬度電，減碳潛力約41,438噸CO_2^e，推廣潛力大。

五、參考文獻

1. 水泥業低碳製程潛力評估報告，經濟部工業局，106年11月。
2. 水泥業低碳綠色製程技術選用評估彙編，經濟部工業局，106年11月。
3. 產業溫室氣體自願減量統計資料，經濟部工業局，107年10月。
4. 能源統計年報網站，http://web3.moeaboe.gov.tw/ecw/populace/content/ContentLink.aspx?menu_id=378。

石化業溫室氣體減量現況與實際案例研析

陳裕民*、林宣宏*、王登楷**、溫淑媛***

摘　要

「巴黎氣候協定」已於 2016 年 11 月生效，協定 2020 年後全球應對氣候變遷建立典章制度與具體行動。而為響應溫室氣體減量此全球議題，我國早於 2005 年在經濟部工業局的號召下，由全國工業總會、鋼鐵業、石化業、造紙業、水泥業、人纖業、棉布印染業、絲綢印染業、複合材料業半導體業及液晶顯示器業等 11 大產業公(協)會率其所屬會員廠商，共同推動溫室氣體自願減量工作。

2006 年至 2018 年間，在各產業公(協)會、參與溫室氣體自願減量廠商與經濟部工業局共同協力下，總計投入新台幣 569 億元執行 11,930 項減量措施，並減少溫室氣體排放達 1,280 萬公噸 CO_2^e。其中，又以石化業貢獻最為顯著，總計投入新台幣 242 億元推動減量措施共 3,692 項，並減少溫室氣體排放 767 萬公噸 CO_2^e，占總體產業減量績效約 60%。

本研究擬透過工業局歷年溫室氣體自願減量工作推動經驗，彙整我國石化業廠商推動減量之重要成果，以及研析石化業具推廣應用之減量措施與實際案例，如具熱值之廢氣回收、廢氣熱能回收及低壓蒸汽回收等，以供各界作為推動節能減碳的參考，及增進各界對於石化業溫室氣體減量努力的瞭解。

【關鍵詞】溫室氣體、自願減量

---

*財團法人台灣綠色生產力基金會　工程師

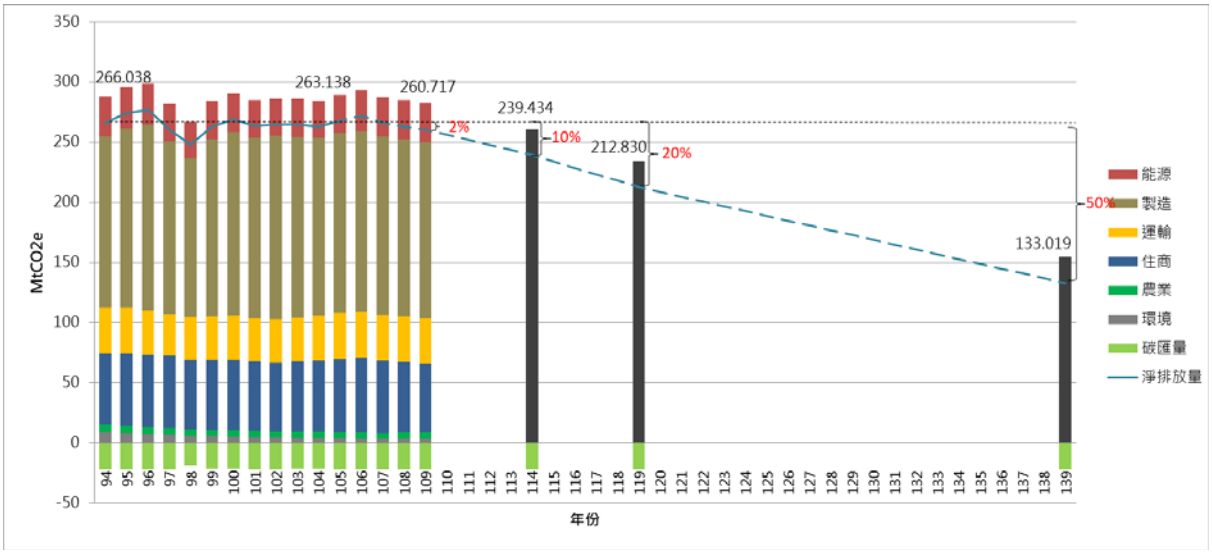
**財團法人台灣綠色生產力基金會　經理

***經濟部工業局永續發展組　技士

一、前言

經濟部早於京都議定書生效年(2005 年)，即號召全國工業總會、鋼鐵業、石化業、造紙業、水泥業、人纖業、棉布印染業、絲綢印染業、複合材料業、半導體業及液晶顯示器業等 11 大產業公協會率其所屬會員廠商，共同推動溫室氣體自願減量工作，以因應國際減碳趨勢。緣此，我國 2010 年成立行政院節能減碳推動會，擬定國家節能減碳總計畫，以協助產業因應氣候變遷，並促進產業升級。

2015 年 7 月 1 日公告施行「溫室氣體減量及管理法(以下簡稱溫管法)」，更是奠定我國因應氣候變遷的重要里程碑，也代表我國將正式邁入減碳的新紀元。為達成溫管法明訂之我國長期減量目標「2050 年溫室氣體排放量降為 2005 年排放量 50%以下」，及呼應我國巴黎協定所提出的「2030 年溫室氣體排放量降為 2005 年排放量再減 20%」減量承諾。行政院已於 2018 年 1 月 23 日公布「第一期(105 年至 109 年)溫室氣體階段管制目標」與我國減碳路徑規劃：(1)109 年(西元 2020 年)溫室氣體排放量較基準年 94 年(2005 年)減量 2%為目標、(2)114 年(2025 年)較基準年減量 10%為努力方向、(3)119 年(2030 年)較基準年減量 20%為努力方向，如圖 1 所示。至此，我國溫室氣體短、中與長期的減碳目標皆以明確。



資料來源：行政院環境保護署第一期溫室氣體階段管制目標

圖 1　我國六大部門排放現況與短中長期減量目標

二、石化業溫室氣體自願減量績效

在經濟部工業局、各產業公協會及各廠商的共同努力下，參與溫室氣體自願減量廠商於 2006 年至 2018 年，總計已投入新台幣 569 億元推動減量工作，共計執行 11,930 項減量措施，減少溫室氣體排放減量達 1,280 萬公噸 CO_2^e 的減量績效。

分析歷年產業推動的減量措施與溫室氣體自願減量，發現我國廠商所推動減量措施件數自 2006 年起逐年攀升，至 2018 年以年推動減量措施 1,375 件，顯示出我國產業界對減碳工作的重視。然而，隨著產業持續推動減碳工作，減碳困難度亦逐年提高，以歷年平均每件措施貢獻減碳量進行探討，2006 年平均每件措施貢獻減碳量約在 1,340 公噸 CO_2^e，至 2018 年度平均每件措施貢獻減碳量僅 550 公噸 CO_2^e，顯示廠商減碳工作越趨困難，如圖 2 所示。

即使減碳工作日趨艱難，但我國廠商仍每年新增溫室氣體減量績效達 70 萬公噸 CO_2^e 以上，據本研究分析歷年減量績效尤以石化業最為顯著，占歷年減量績效約 60%，而 2018 年度石化業減碳貢獻亦占 57%，故本研究針對石化業 2018 年與近五年(2014 年至 2018 年)減碳現況進行探討，並提出實際減量供產業參酌。

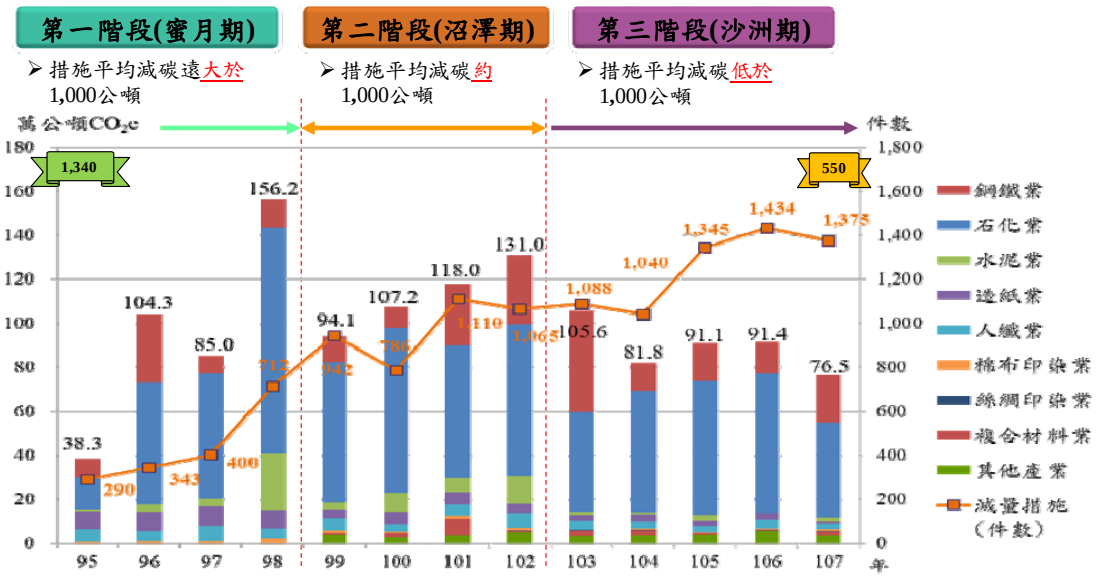


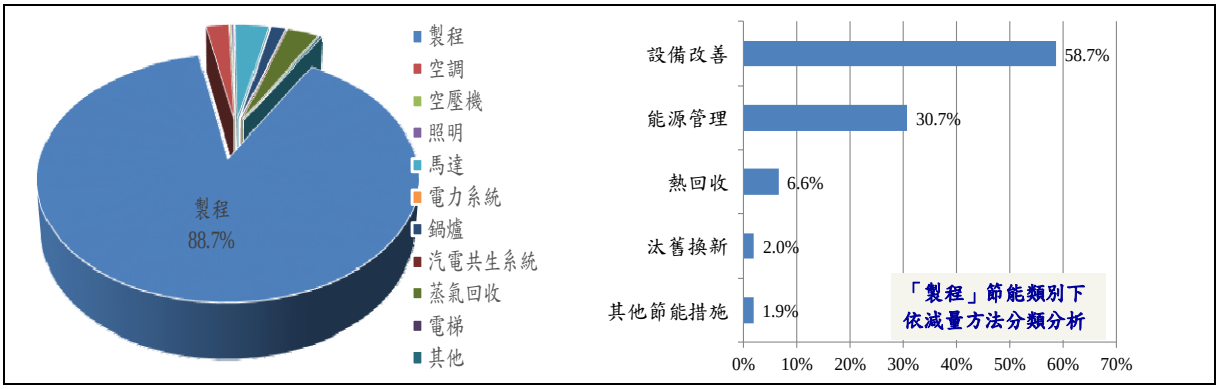
圖 2　溫室氣體自願減量措施數與減碳量趨勢圖

(一)石化業 2018 年度減量現況

參與工業局自願減量工作之各產業廠商，2018 年度共投入 277 億新台幣推動減量措施計 1,375 件，累計減量績效約 76.5 萬公噸 CO_2^e，其中石化業廠商合計投入 17 億新台幣自主推動減碳工作，總計執行減量措施 562 件，並減少約 43.7 公噸 CO_2^e 排放量。

1.減量績效

依節能類別分類分析石化業 2018 年度減量推動成果發現，減量工作主要落於「製程」方面的改善，共計推動減量措施 147 件(占石化業年度推動減量措施的 56.6%)，減少溫室氣體排放量 38.7 萬公噸 CO_2^e(占石化業年度減量績效的 88.7%)，其他減量績效占比大於 1%的分類依序為「馬達(占 3.5%)」、「蒸氣回收(占 3.22%)」、「空調(占 2.4%)」及「鍋爐(占 2.0%)」。進一步依節能方法分類針對「製程」減量績效深入分析，減量績效占比 1%以上的節能方法分別為「設備改善(占 58.7%)」、「能源管理(占 30.7%)」、「熱回收(占 6.6%)」、「汰舊換新(占 2.0%)」與「其他節能措施(占 1.9%)」，如圖 3 所示。



註：「製程」節能類別下依節能方法分類分析結果，僅摘錄減量績效占比 1%以上的方法。

節能類別分類：製程、空調、空壓機、照明、馬達、電力系統、鍋爐、汽電共生系統、蒸氣系統、電梯與其他。

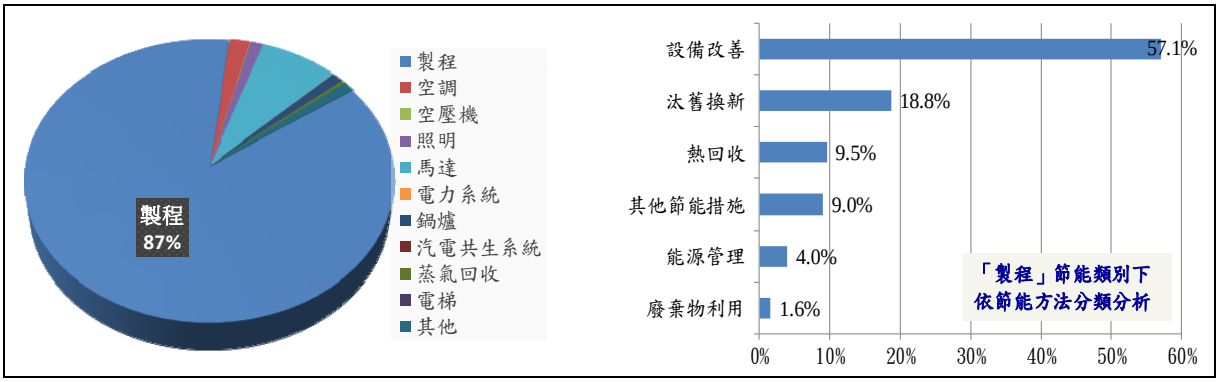
節能方法分類：能源管理、汰舊換新、設備改善、保養維修、可停電力、廢棄物利用、熱回收、水回收、新設或增設、其他節能措施、非能源燃燒。

圖 3　石化業 2018 年度減量績效分析

2.投資金額

石化業 2018 年共計投資約 17 億新台幣推動自願減量工作，依節能類別分類分析，投資金額主要集中於「製程」節能類別，占石化業整體投資金額 86.6%，如圖 4 所示。為瞭解石化業減碳費用支出，進

一步依節能方法分類分析「製程」投資金額，發現 2018 年度石化業製程項目的投資費用，主要花費在「設備改善(占 57.1%)」，其次為「汰舊換新(占 18.8%)」。而設備改善支出主要用於電解槽改善為零極距電槽、製程整合改善等。



註：「製程」節能類別下依節能方法分類分析結果，僅摘錄減量績效占比 1%以上的方法。

圖 4　石化業 2018 年度投資金額分析

(二)石化業近五年(2014 年至 2018 年)減量現況

近五年各行業參與自願減量協議的廠商總計投資 277 億新台幣，推動減量措施計 6,282 件，累計貢獻減量績效 446.3 萬公噸 CO_2^e，並可每年節省能源費用 194 億新台幣，其中石化業減碳量為 269.6 萬公噸 CO_2^e，占整體減碳貢獻的 60.4%。以下分別說明石化業近五年減量措施、減量績效、投資金額與節省能源費用現況。

1.減量措施

石化業近五年推動的減量措施總計 2,027 件，依節能類別分類探討，發現近五年累計執行減量措施最多的類別為「製程」，且此分類之減量措施實施數占總推動措施之比例逐年提高，如圖 5 所示。

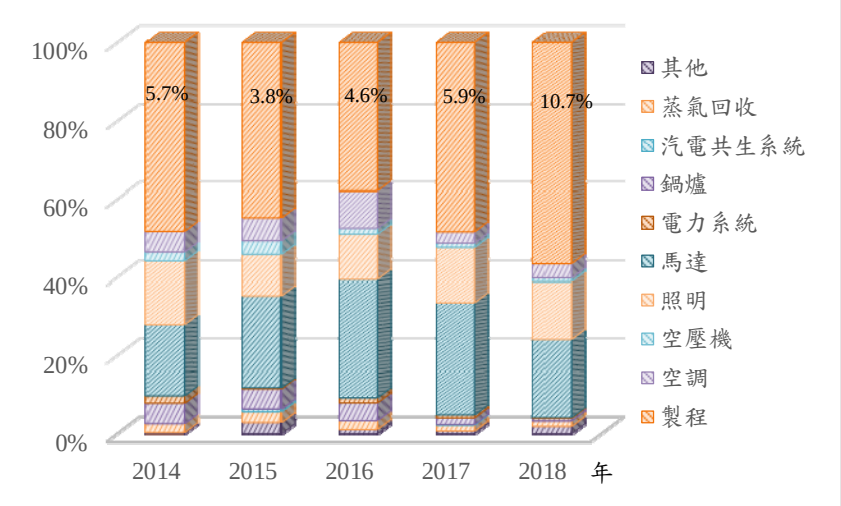


圖 5　石化業 2014 年至 2018 年減量措施分布

此外，石化業近年推動的減量措施，回收年限大於 9 年的減量措施數比重亦逐漸增長，至 2018 年已占 10.7%，如圖 6 所示。顯示石化業廠商的減量工作，可能逐漸面臨瓶頸，故減量推動重心由易執行且低風險的公用設施節能減碳，轉向較難執行且易影響生產的製程改善，並逐漸加強推動回收年限長的減量措施。

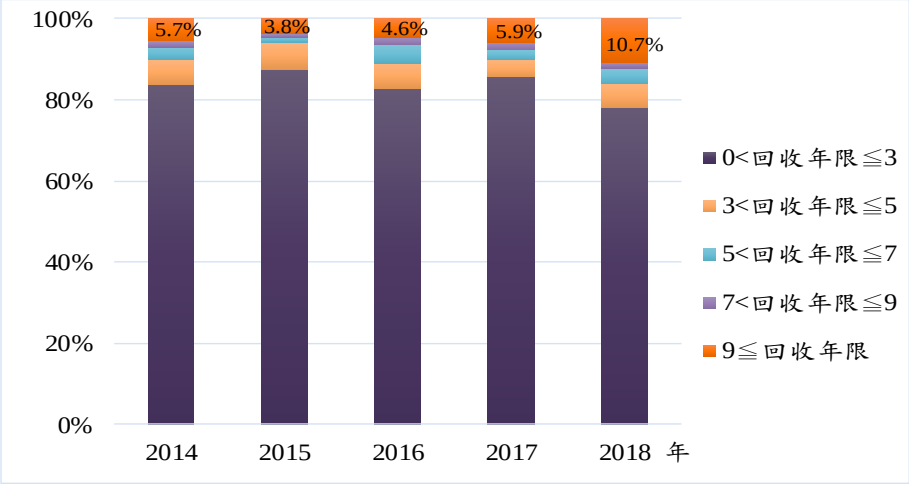


圖 6　石化業 2014 年至 2018 年減量措施分布

2.減量績效

石化業近五年推動的減量績效總計 269.6 萬公噸 CO_2e，每年減碳量仍在 40 萬公噸 CO_2^e 以上，但 2014 年平均每件措施貢獻減碳量尚有約 1,700 公噸 CO_2^e，至 2018 年平均每件措施貢獻減碳量尚不足千(約 780)公噸 CO_2^e。同時根據節能類別分類分析結果，「製程」改善貢獻之

減碳比重顯著成長，2014 年僅占 62.8%成長至 2018 年已達 88.7%，如圖 7 所示。顯示石化業的減碳重心已轉向製程，與前述減量措施的分析結果一致。

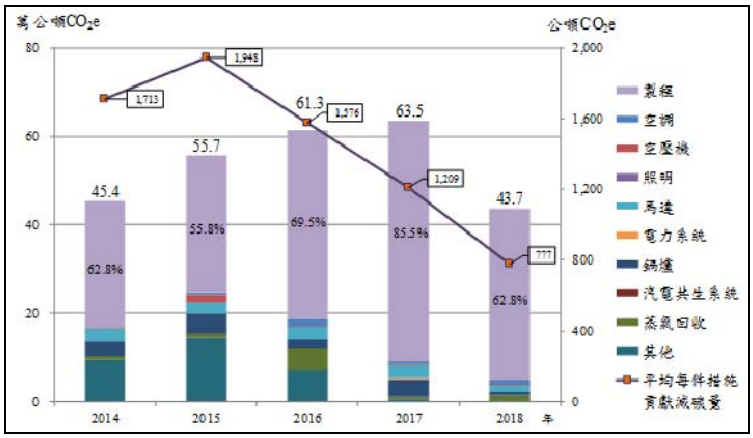


圖 7　石化業 2014 年至 2018 年減量績效分析

3.投資金額與節省能源費用

分析近五年石化業廠商自主投入減量工作費用(投資金額)與經濟效益(節省能源費用)，可發現 2014 年節省能源費用仍高於投資金額，但 2015 年起投資金額已大於每年回饋的節省能源費用，如圖 8 所示。若後續石化業廠商自主投入減碳工作的效益，未能因新科技或技術而扭轉此現象，且政府仍未有明確法令規範或減量誘因支撐，石化業自願減量成效可能將持續趨緩。

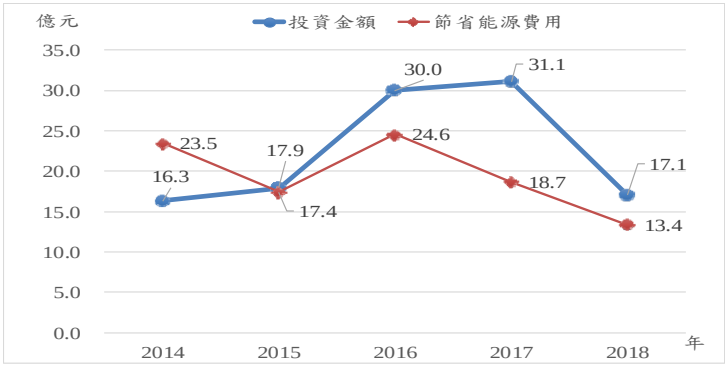


圖 8　石化業 2014 年至 2018 年投資金額與節省能源費用分析

三、石化業溫室氣體減量實際案例

石化業依產品特性約可分為生產基本原料如乙烯、丙烯、丁二烯等的

上游端，生產塑膠原料、人造纖維原料、橡膠原料等多樣化學品的中游產業，以及進行高分子材料加工應用的下游產業等三大部分。但即使是同階段之石化業廠商，其製程亦有顯著差異，故本研究蒐集參與工業局溫室氣體自願減量工作之石化廠商，已實際落實且具顯著減量成效或仍可持續推廣之廢熱能回收再利用、具熱值氣體有效利用、電槽零極距改善等減量案例進行分享。

(一)廢熱能回收再利用

本研究蒐集參與工業局溫室氣體自願減量工作之石化業廠商，已執行之「廢熱回收節省鍋爐燃料油」與「脫除塔塔頂冷凝器熱能回收」等廢熱能回收再利用減量措施案例進行分享。

1.廢熱回收節省鍋爐燃料油

(1)改善重點

由於汽提槽尚有廢熱未能加以運用，故增設熱交換器回收廢熱進行蒸氣鍋爐入料純水預熱，減少加熱純水需使用之燃料油量。

(2)改善說明

本案例為汽提槽廢蒸氣之潛熱未能加以運用，廠商經評估後增設一台熱交換器，將此潛熱回收後加熱蒸氣鍋爐之入料純水，可從使純水水溫由 30℃預熱至 80℃。蒸汽鍋爐用水流程、增設之熱交換器位置如圖 9 所示。

(3)改善效益

回收之熱能可每年節省燃料油用量 3.1 千公秉，並可減少溫室氣體排放量 9.3 千公噸 CO_2。以廠商落實減量措施時之燃料油價格估算，約可每年節省能源費用 3,982 萬元。

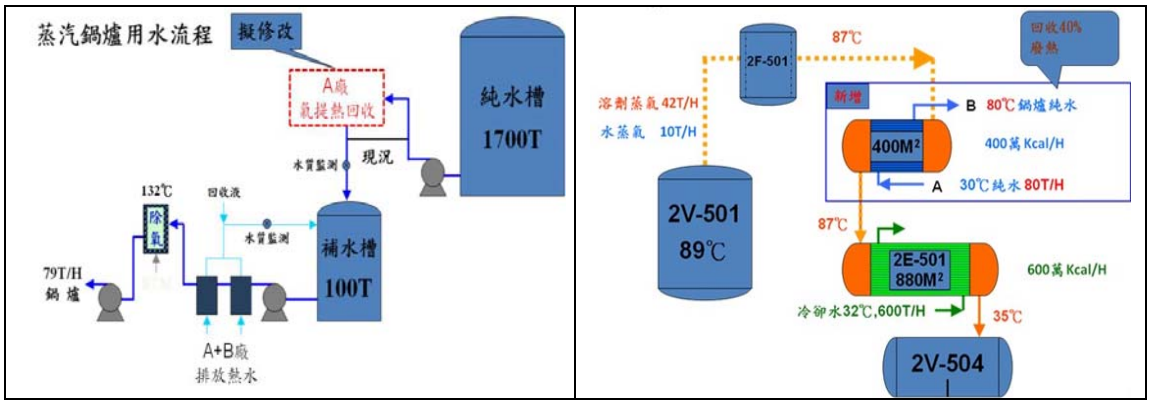


圖 9　蒸汽鍋爐用水流程與增設熱交換器位置示意圖

2.脫除塔塔頂冷凝器熱能回收

(1)改善重點

脫除塔塔頂冷凝器產生之熱能尚未充份回收利用，汰換新的冷凝器將熱能完全回收，減少蒸氣耗用。

(2)改善說明

冷凝器傳熱面積之大小係依據熱淨水需求量多寡而設計，建廠當時，僅規劃回收脫除塔塔頂產生之部份熱能(VCM+水蒸氣，約 90℃)用於加熱冷淨水供脫除塔多孔板沖洗用。

惟經脫除塔多孔板沖洗用使用後，仍有熱能未完全再利用。因此本案例廠商增加脫除塔塔頂冷凝器之熱交換面積，以提高熱能回收能力，用以加熱冷淨水成熱淨水，如圖 10 所示。

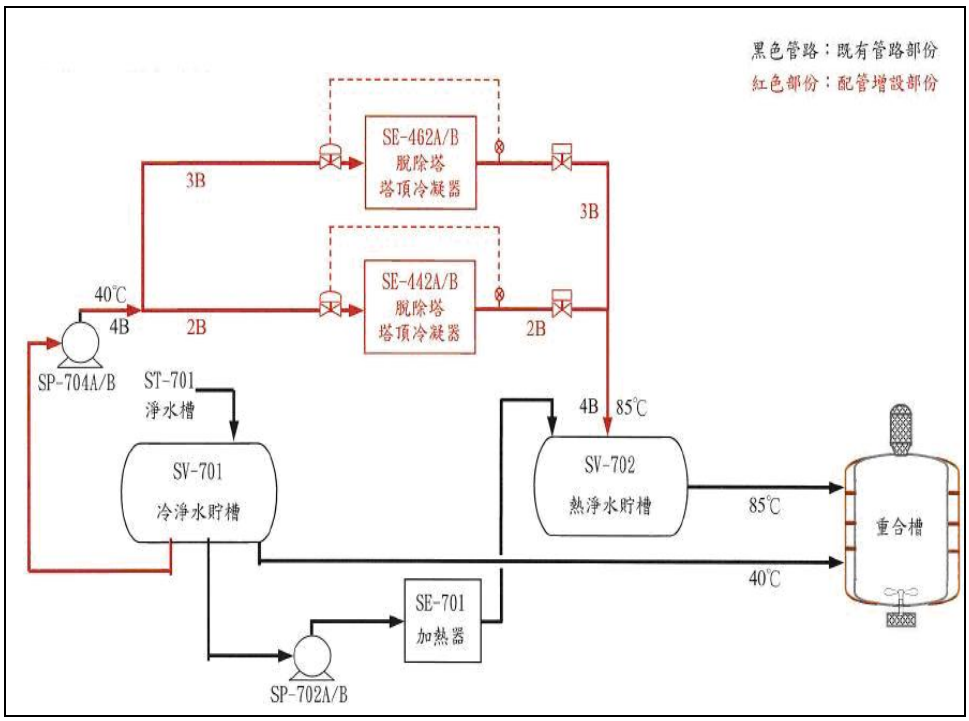


圖 10　脫除塔加裝冷凝器進行熱回收示意圖

(3)改善效益

回收之熱能可每年節省蒸汽量 1.4 萬公噸，並可減少溫室氣體排放量 4.4 千公噸 CO_2^e，並可每年節省能源費用 1,013 萬元。

(二)具熱值氣體有效利用

本研究蒐集參與工業局溫室氣體自願減量工作之石化業廠商，已執行

之「第一分離塔回流槽廢氣排放回收操作改善」與「增配燃料氣外送管線以去除輸出瓶頸」等具熱值氣體有效利用的減量措施案例進行分享。

1.第一分離塔回流槽廢氣排放回收操作改善

(1)改善重點

將預餾單元第一分離塔系統之回流槽排放至燃燒塔燃燒之輕質氣體，增設配管送至加熱爐內燃燒，以回收排放至燃燒塔之廢氣。

(2)改善說明

預餾單元第一分離塔系統之功能為切除輕油中的輕質成份，該系統之回流槽在正常操作下，壓力應控制在 2.2 kg/cm^{2}g，而進口輕油中蒸汽壓高於 2.2 kg/cm^{2}g 的輕質物質將造成塔壓上升，為維持塔壓，需將此輕質氣體排放至燃燒塔燃燒，但此舉未能將具熱值的輕質氣體進行妥善利用，故廠商結合加熱爐已有的回收製程產生輕質氣體系統，由第一分離塔回流槽排氣管線增設一連通加熱爐的管線，回收排放至燃燒塔之輕質氣體作為加熱爐燃料，以節省燃料用量，如圖 11 所示。

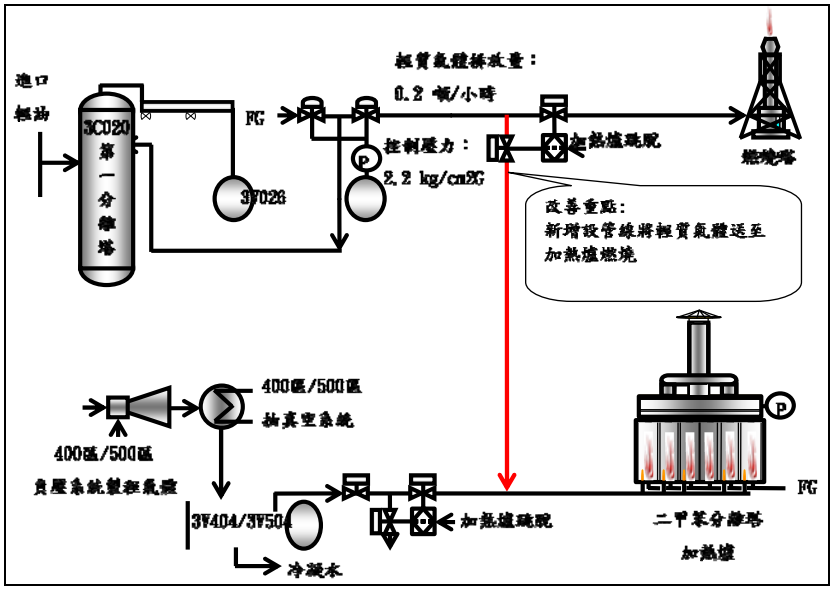


圖 11　回收輕質氣體送至加熱爐燃燒改善示意圖

(3)改善效益

每年可回收具熱值的輕質氣體約 1,600 公噸，並減少溫室氣體排放量 2.4 千公噸 CO_2^e。

2.增配燃料氣外送管線以去除輸出瓶頸

(1)改善重點

經評估發現製程產出的燃料氣，受既有管線管徑限制無法全數進行再利用，部分燃料氣需送至燃燒塔去化，浪費能源且增加 CO_2 排放，故增設新管線，將燃料氣全數進行再利用。

(2)改善說明

經檢視燃燒塔操作紀錄發現，裂解爐產出之燃料氣除自用與供給下游廠(如 EG 廠、煉油廠等)使用外，仍有過剩燃料氣送至燃燒塔去化的情形。經檢討發現係因銜接下游廠的管徑限制，當燃料氣產出太多時無法全數送往下游廠，故本案由燃料氣主管線新增一條銜接輸出到下游廠的管線，增加燃料氣輸送量，以排除燃料氣受管徑限制，無法全部輸出的瓶頸，如圖 12 所示。

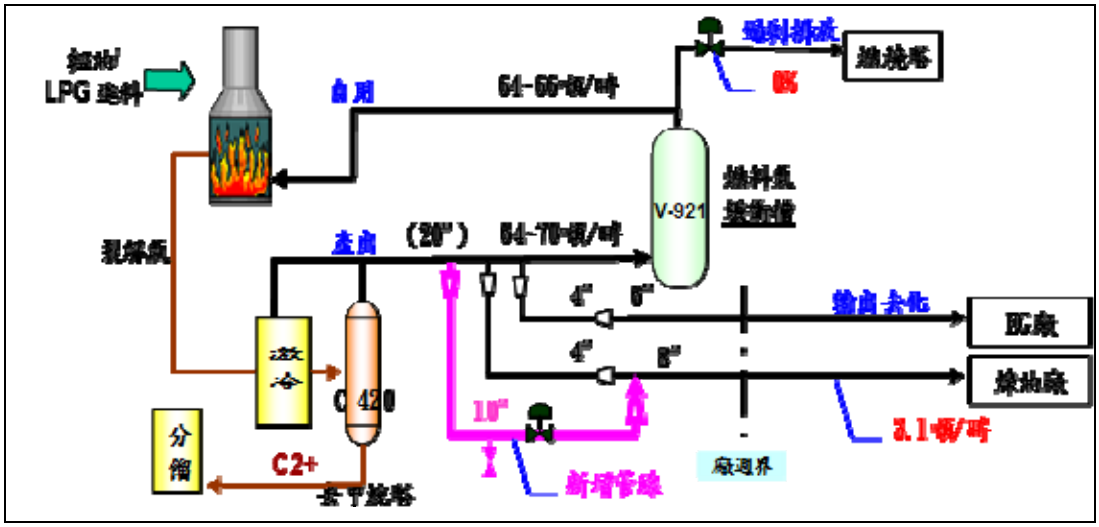


圖 12　新增管線以充分去化燃料氣示意圖

(3)改善效益

增加每年可有效利用的燃燒氣量約 1,800 公噸，可每年減少溫室氣體排放量 4.8 千公噸 CO_2^e。

(三)電槽零極距改善

電解零極距可適用於任何電解製程，如液鹼、氯氣及氫氣之電解槽皆可適用，故本研究蒐集已導入「電解零極距」之減量措施案例進行分享。

1.改善重點

過去廠商使用之膜片一般約 2.5mm 厚，而極距越高，電阻、電損越高，且能效越差，改採新的膜片，使電解槽間極距無限接近 0。

2.改善說明

零極距是將陽極與陰極距離拉近，而能降低電阻進而減少用電。過去由於膜片生產技術尚未存熟，超薄膜片價格高昂且耐用有限，若未能即時更換膜片將導致電解液滲漏，需停工維修。

而現今膜片生產技術已有顯著提升，經評估超薄膜片已符合所需，故導入新型膜片，以有效降低電損，進而達到節能減碳的目的。電解零極距原理示意圖如圖 13 所示。

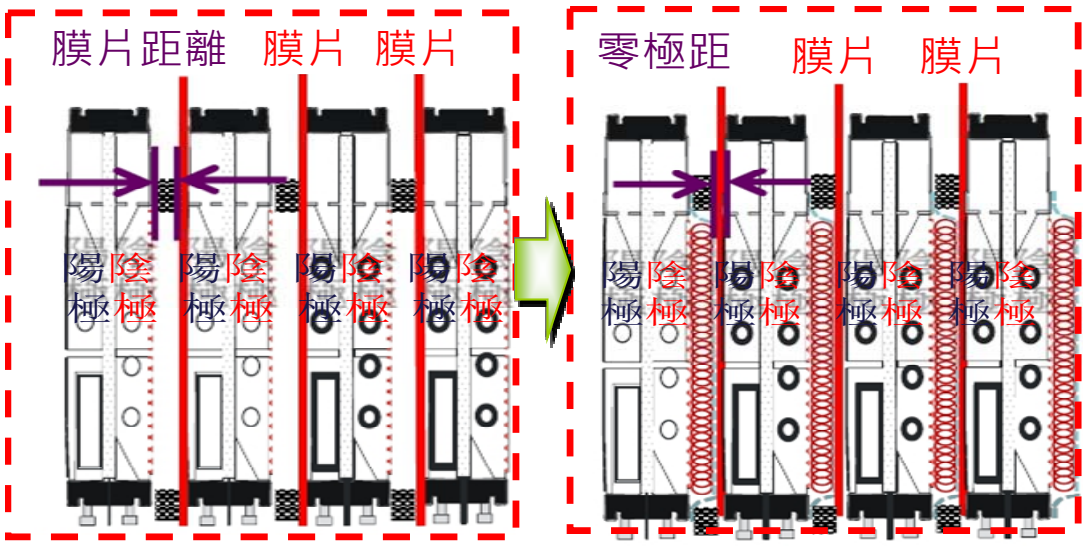


圖 13　電解零極距原理示意圖

3.改善效益

根據產能推估，改善後每年可節省電力約 1.1 億度，依最新能源局電力排放係數，每年可減少溫室氣體排放量約 6 萬公噸 CO_2^e。

四、結語

2006 年至 2018 年間，在政府、各產業公協會及各廠商的共同努力下，我國製造業已創造溫室氣體減量 1,280 萬公噸 CO_2e 的佳績。但面對行政院公布之「第一期(105 年至 109 年)溫室氣體階段管制目標」與我國減碳路徑規劃，以及「溫室氣體減量及管理法」明訂的國家長期減量目標「2050 年溫室氣體排放量降為 2005 年排放量 50%以下」，後續製造業仍需面對嚴峻的減碳挑戰。

本研究根據分析石化業自主減量推動成果，得出石化業廠商減碳工作已由過去推動公用設備節能減碳，轉向生產製程的精進，且每年投入節能減碳費用之回收期亦逐漸增加。因此，後續除冀望我國企業自主積極面對

減碳挑戰外，政府應依「溫室氣體減量及管理法」加速落實減碳有價化與推動「合理且具誘因」之效能標準獎勵機制，提供溫室氣體排放量顯著的廠商碳額度申請途徑，以實質獎勵促使廠商持續推動減量工作。

在未能依法促使廠商積極自主落實溫室氣體減量工作期間，仍應持續協助產業推動溫室氣體自願減量，導引產業提升能源使用效率、降低產品或製程溫室氣體排放強度等方式，增加產業競爭力並達成我國減量目標。

五、參考文獻

1. 「第一期溫室氣體階段管制目標」，行政院環境保護署，107 年 1 月。
2. 106 年度產業溫室氣體管理與調適計畫，經濟部工業局，106 年 12 月。
3. 103 年度產業溫室氣體管理與調適計畫，經濟部工業局，103 年 12 月。

空調溫水系統運轉參數最佳化

陳逸璋*、吳柏毅**、林照閔***

摘　要

半導體產業中，廠務設備用電量占全廠用電的 40%~50%，且空調用電量占了廠務用電量 60%為用電最大宗。因此經濟部能源局於 103 年公告 104 年至 108 年執行計畫，並規定契約用電容量超過 800 瓩之法人與自然人，「平均年節電率」，應達 1%以上，因此如何兼顧節能減碳與產能，為目前科技廠主要課題之一。

在節能與生產兼顧之情況下，如何達到穩定且精確之無塵室環境供應生產製程使用(溫度±1℃、濕度±3%)。故空調系統之重要性可想而知。空調溫水系統核心為熱回收冰水主機，依據現場需求製造冰水及溫水，以滿足無塵室穩定溫度及濕度之空調需求。且近年來極端氣候明顯，冬季寒流強烈，低溫屢創新低，造成冰水主機負荷降低，導致溫水溫度不足，影響無塵室溫溼度，因此針對空調溫水系統進行強化，朝向節能精進與風險防範兩大目標努力，提早因應未來即將遭遇之問題，藉此達成節能與生產兼顧之空調溫水系統運轉參數最佳化。

【關鍵詞】無塵室、冰水主機、溫水系統

---

*華邦電子股份有限公司 廠務處 工程師

**華邦電子股份有限公司 廠務處 工程師

***華邦電子股份有限公司 廠務處 副理

一、前　言

半導體產業中，冰水系統供應廠區一般空調系統、無塵室環境、製程冷卻水、製程真空冷却…等設備。因此冰水系統之供應需建立於穩定且精確地。在電子產業中，冰水系統之節能，目前已非常完善，如何再從既有設備建置中節能已相較困難。半導體產業中，無塵室之環境要求是相當嚴苛地，供生產製程使用之環境中，溫溼度變動範圍需控制於(溫度±1℃、濕度±3%)，故空調系統之重要性可想而知。而空調設備之系統核心就是冰水主機，依據需求製造低溫冰水及溫水，滿足無塵室空調制冷及加熱之空調需求。

台灣環境極端變遷，用電量逐年攀升，公司為秉持節能減碳之理念，檢討執行成效，藉此達成節能精進、風險防範與生產三方兼顧的空調溫水系統。

二、背景說明

在政府新的政策規定下，針對空調溫水系統進行強化，朝向節能精進與風險防範兩大目標努力，提早預應未來即將遭遇的問題，打造空調溫水系統極致品質，目標需求說明如下：

1. 節能精進
   (1)外部需求：經濟部能源局公告並規定契約用電容量超過 800 瓩之法人與自然人，「平均年節電率」應達 1%以上。
   (2)內部需求：公司環保政策持續推動各項節能措施，希望同仁養成良好節能觀念及習慣。
2. 風險預防
   (1)外部需求：根據統計，中科廠全年處於<10℃低溫環境約 50 小時，然而近年氣候變遷快速，極端氣候漸成趨勢，寒流屢屢破新低溫紀錄，未來無塵室加熱需求將面臨全新挑戰，為避免生產機台運轉風險，空調溫水系統改造強化責無旁貸。
   (2)內部需求：中科廠擴廠於 2017 年初建置完成，產能規劃由 2017 年至 2019 年持續擴充產能 20%，詳(圖 1)所示，可預見未來空調溫水系統用量增加，系統強化刻不容緩。



圖 1、中科廠產能擴充時程

三、現況分析

1. 溫水系統簡介

空調溫水系統是無塵室的熱能來源，藉由精準控制供應穩定的空調至無塵室中。溫水系統熱源主要來自於熱回收冰水主機詳(圖2)，利用熱回收器進行廢熱回收，製造溫水同時更能降低冷卻水塔的散熱負擔，兼顧節費及環保概念，因此，熱回收系統在半導體廠中普及率相當高。

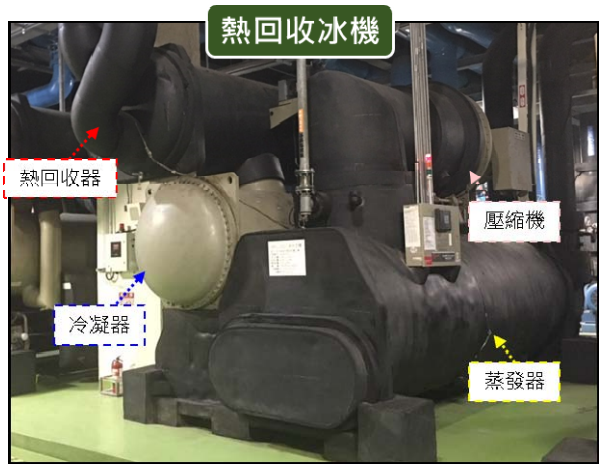


圖 2、熱回收冰機(溫水系統熱源)

2. 溫水與冷卻水

溫水及冷卻水同屬於熱回收冰水主機冷凝端，根據原廠資料顯示，溫水溫度較冷卻水溫度約高 3℃呈線性正相關詳(圖 3)所示，因此，當寒流時溫水溫度偏低，可藉由提升冷卻水溫度進行補救，但原廠建議冷卻水溫度需<34℃，主因為提升冷卻水溫後，會造成冰水主機冷凝壓力偏高，除了降低運轉效率之外，更有高壓跳機風險。

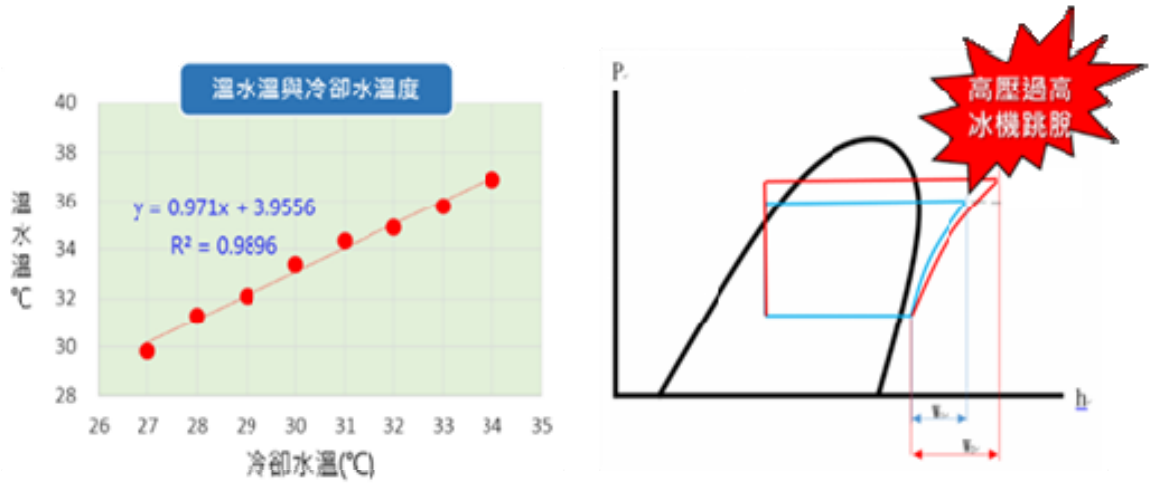


圖 3、溫水與冷卻水呈線性相關

3. 熱回收主機運轉特性

根據原廠技術資料，熱回收冰水主機能源效率會隨著負載率浮動詳(圖4)所示，高運轉效率區間為90%~60%，最佳運轉點約落於75%。但因外氣持續變動，隨時影響冰機負載率，故實務操作上無法維持在最佳運轉點。在冷卻水溫部份，冷卻水溫越低則冰機能源效率越高詳(圖 5)所示，但會造成水塔風扇耗能增加，且為滿足熱回收溫水溫度需求，冷卻水溫不能過低。

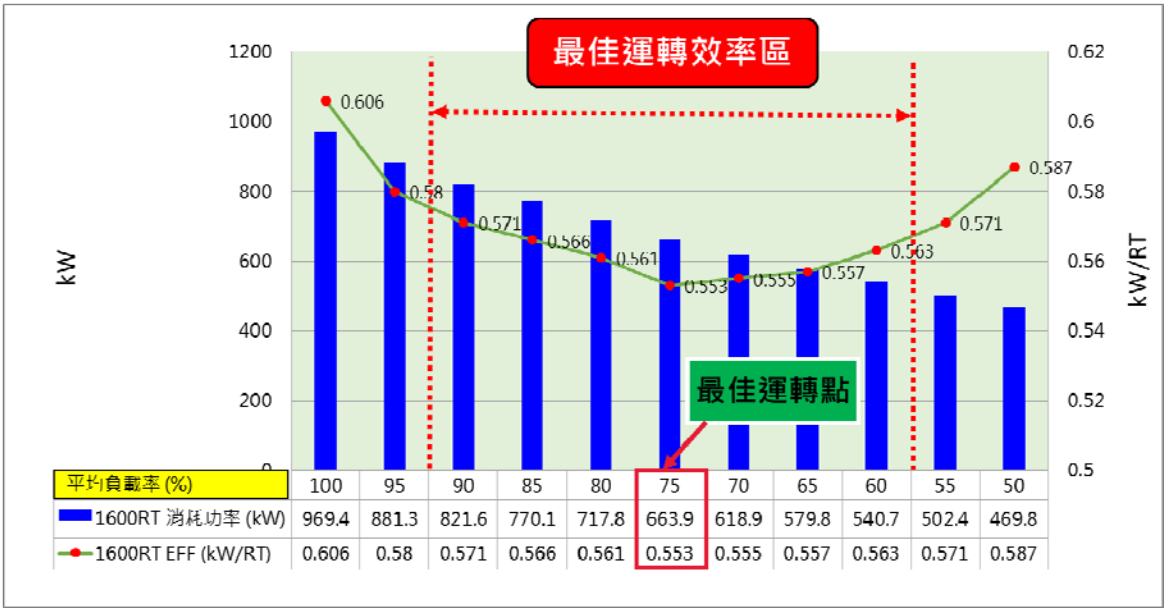


圖 4、熱回收冰機能源效率與負載率關係圖

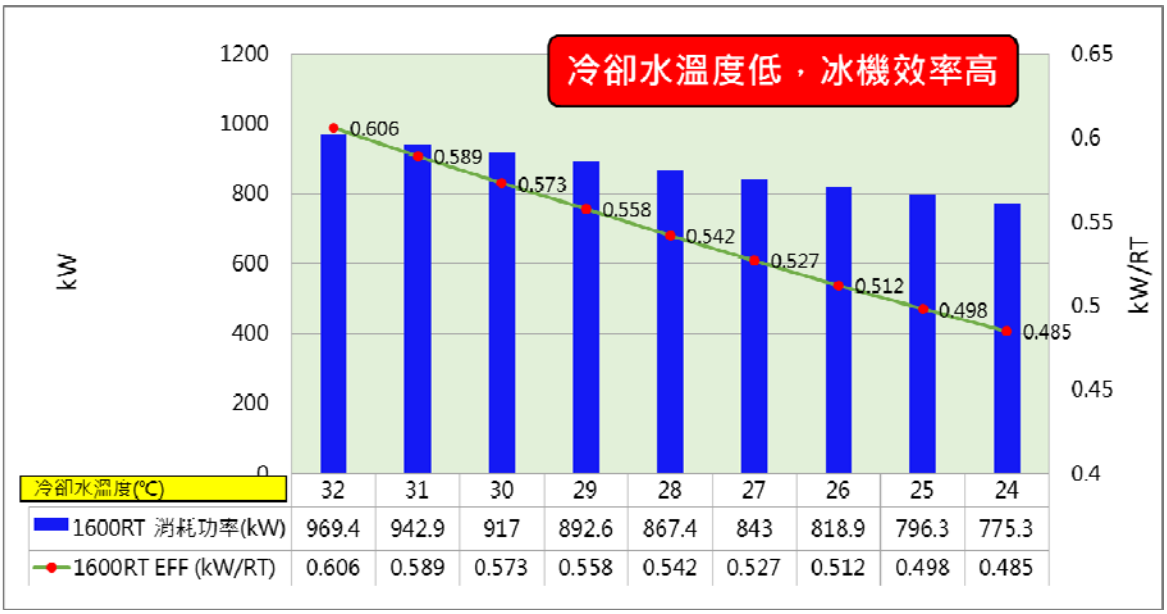


圖 5、熱回收冰機能源效率與冷卻水溫關係圖

4. 溫水備援系統

中科廠空調系統設計係依據美國冷凍空調協會 ASHRAE 手冊，空調系統可滿足台中 99.6%外氣條件。當寒流侵襲溫水需求大增，則需開啟溫水備援系統詳(圖 6)。備援透過 2-way 閥控制流量，但因備援引入點為熱水出水側，若 2-way 閥開過大則會造成搶水，恐另衍生純水系統風險。

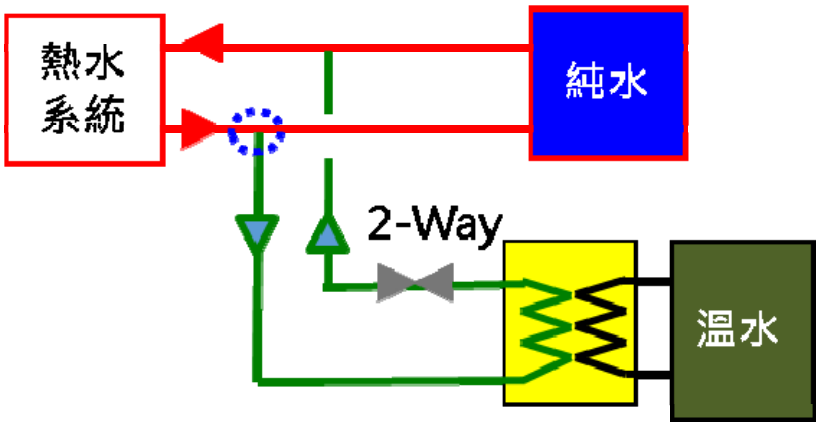


圖 6、溫水備援系統示意

四、系統精進改善

1. 調降溫水溫度

(1)規劃降低溫水溫度 T1，同時調降冷卻水溫 T2，降低熱回收主機高壓壓力，進而提升空調溫水系統運轉效率詳(圖 7)所示。

(2)降溫會造成冷卻水塔風扇耗能增加，故需進行最佳化，詳(圖 8)所示。

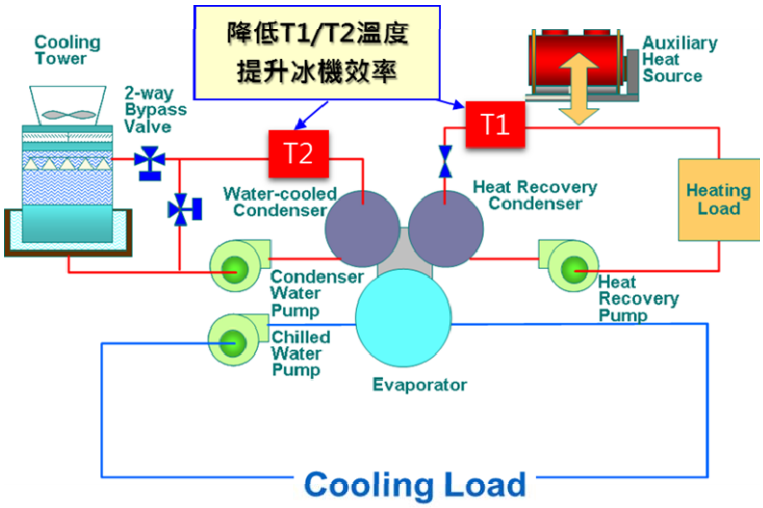


圖 7、溫水系統冷凝端示意圖



圖 8、冷卻水溫越低則耗能越高

(3)根據(圖 9)所示，冷卻水溫越高，冷卻水塔散熱風扇為輕度負載頻率較低，則耗電越少；但冰水主機冷凝端壓力越高，則耗電量將越高。

(4)執行各溫度之能耗實驗，記錄在不同設定溫度下之冷卻水塔及冰水主機能耗值，勾勒出系統微笑曲線，藉此找出最佳運轉溫度點。

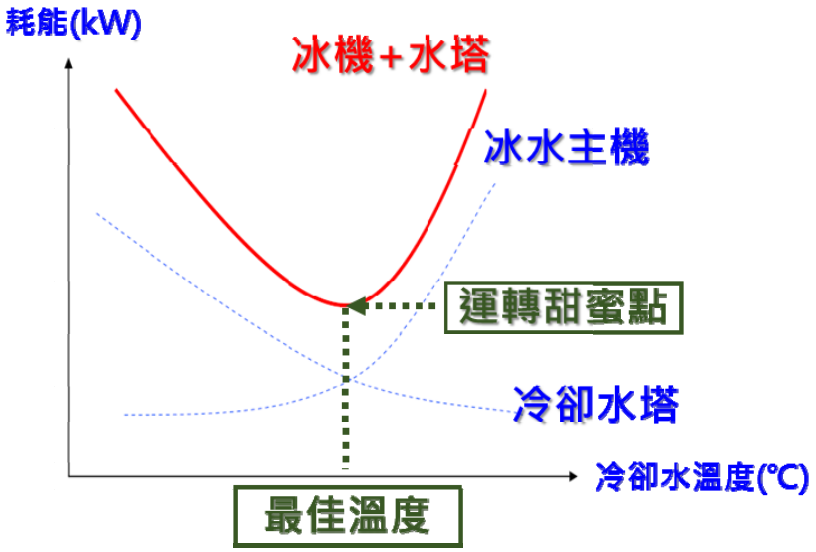


圖 9、溫水系統耗能微笑曲線

(5)由實驗分析詳(圖 10)、(圖 11)可以發現，冷卻水溫對冰水主機能耗成正相關；冷卻水溫對冷卻水塔能耗成指數負相關，主因為冷卻水塔風扇為變頻控制，能耗與頻率成三次方比之故。

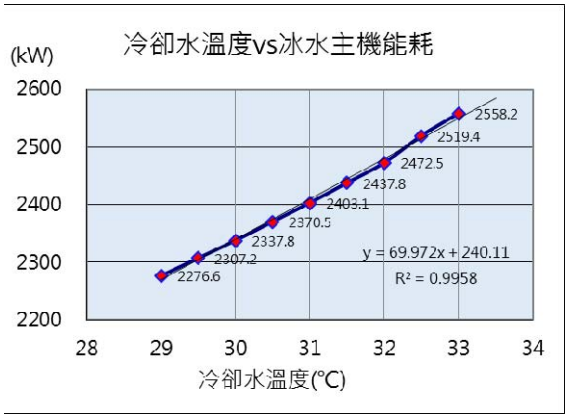


圖 10、冷卻水溫 vs 冰水主機能耗

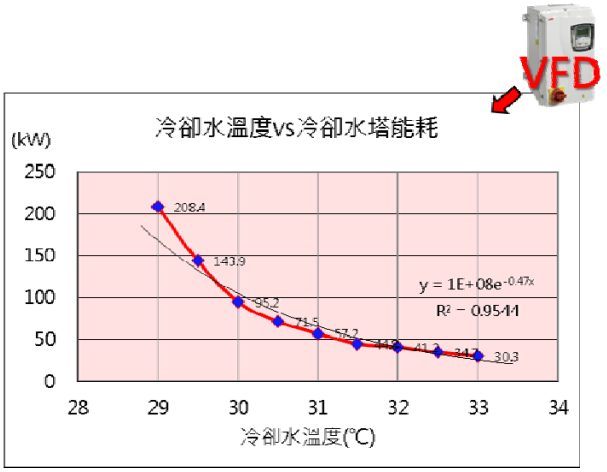


圖 11、冷卻水溫 vs 冰卻水塔能耗

(6)將實驗分析圖合併後畫出微笑曲線，求得冷卻水溫 30℃ 為運轉甜蜜點，等同於溫水溫度 33℃ 為最佳設定溫度，詳(圖 12)所示。

(7)使用新參數作為操作依據，記錄系統數值，確認其節能成效。

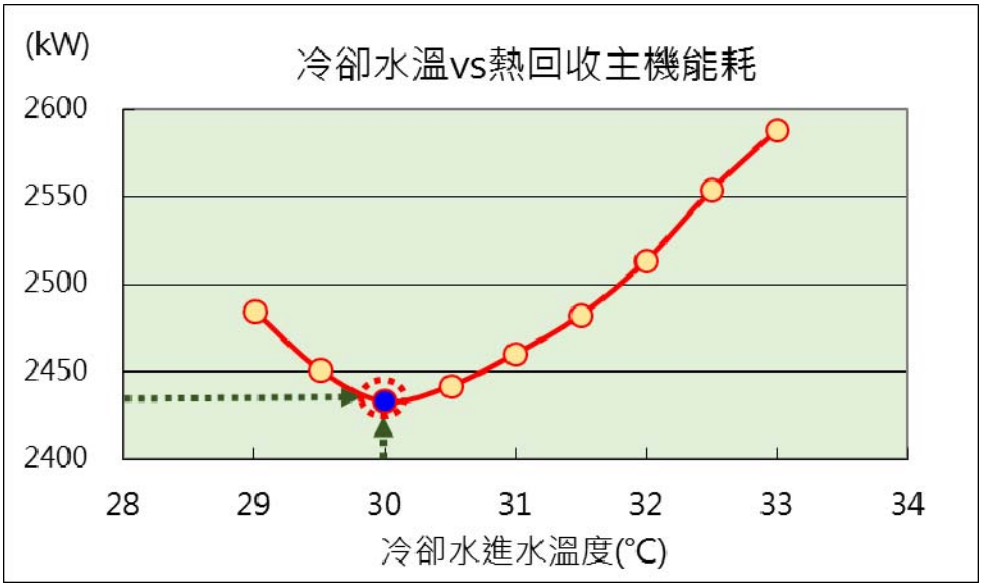


圖 12、溫水系統性能微笑曲線

2. 熱水回水引入板熱

(1)原溫水備援系統透過2-Way閥進行旁通，流量分散導致備援能力受限。

(2)規劃改造溫水備援系統詳(圖13)，引入處由熱水出水側改為熱水回水側，避免流量問題。

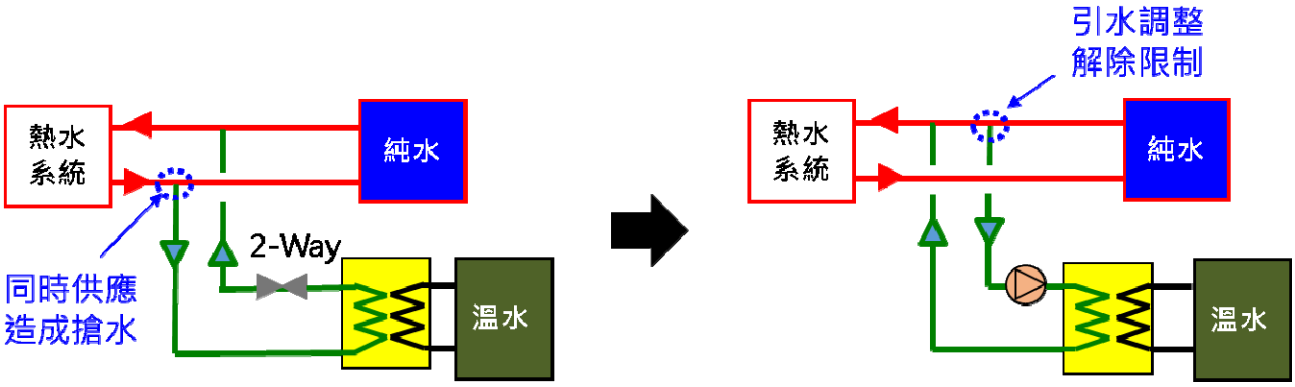


圖 13、改造溫水備援系統示意

(3)由於產線為 24 小時生產，工程進行時仍需持續供應不能影響產能，因此銜接工程導入不斷水開孔工法，在熱水管路回水側開孔接管，增設 3,000kW 板式熱交換器及 10HP 熱水循環泵以建立備援壓差，解除熱水流量限制，詳(圖 14)所示。

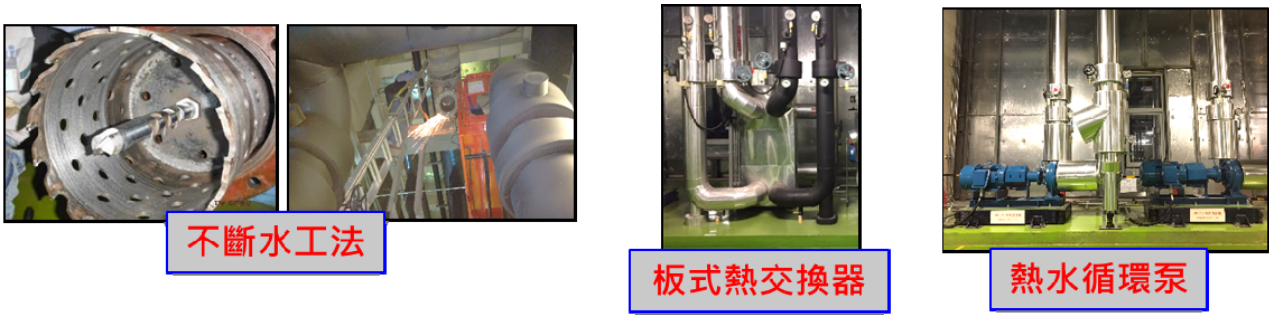


圖 14、熱水備援改造工法示意

(4)2018/2 寒顫開啟新備援系統測試，開啟後溫水溫度 33.5℃→41℃，超越>38℃之目標詳(圖 15)所示。但熱水溫度由 90→85℃，溫度降幅過大，仍有改善空間。

(5)熱水溫度降幅過大主因為溫水備援後導致鍋爐加熱量不足，故思考將熱水備援流量減少，將熱水循環泵降頻運轉，試圖找出熱水供應溫度足夠且溫水溫度>38℃之平衡點。

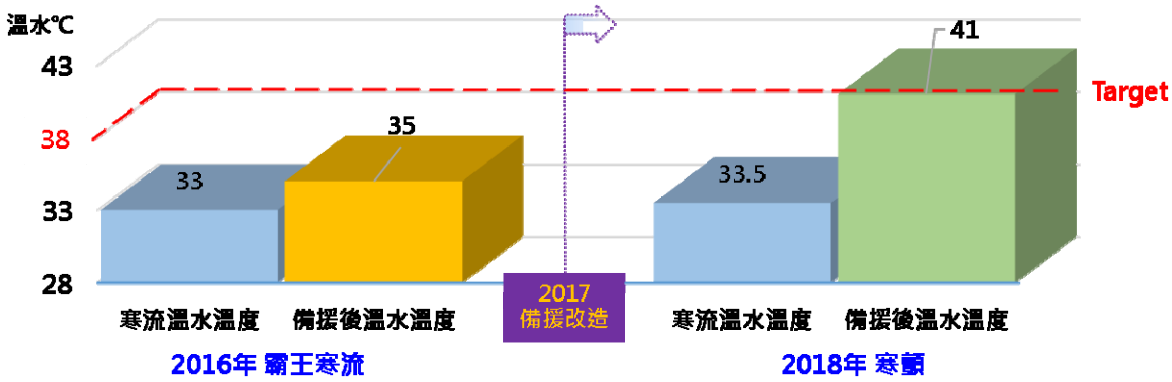


圖 15、改造備援後寒流溫水溫度變化

(6)將熱水循環泵降頻測試，記錄在不同頻率下，熱水溫度及溫水溫度變化詳(圖 16)所示，得知最佳運轉頻率區間為 20hz~40hz，可達成熱水溫度>88℃及溫水溫度>38℃，兩大系統皆穩定供應之目標。

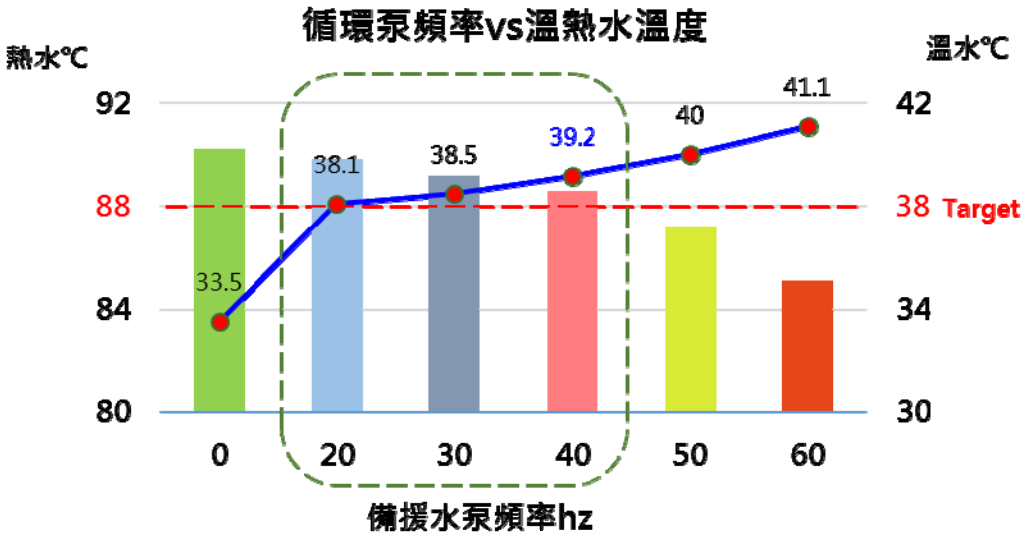


圖 16、熱水循環泵運轉頻率與溫熱水溫度關係

五、改善成效

節能精進部份，詳(圖17)效果推移圖可得知，空調溫水系統於2017/7使用最佳參數後，夏季能效明顯提升約1.82% (0.600kW/RT→0.589kW/RT)，推估全年能效約提升1.21%(全年夏季240日冬季120日為基準)，超越設定目標1%，達成率121%，詳(圖18)所示。改造後空調溫水系統可節省約12萬kWh/年，減少CO_2排放量約6.4噸/年，約為6座大安森林公園日固碳量。

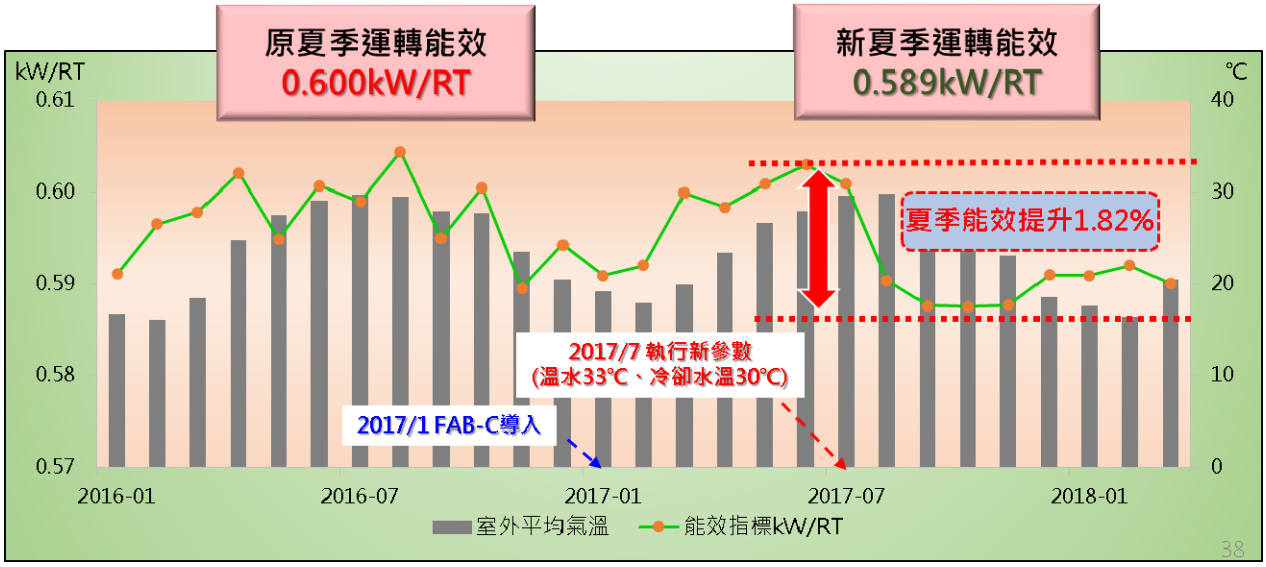


圖 17、空調溫水系統能源指標效果推移圖

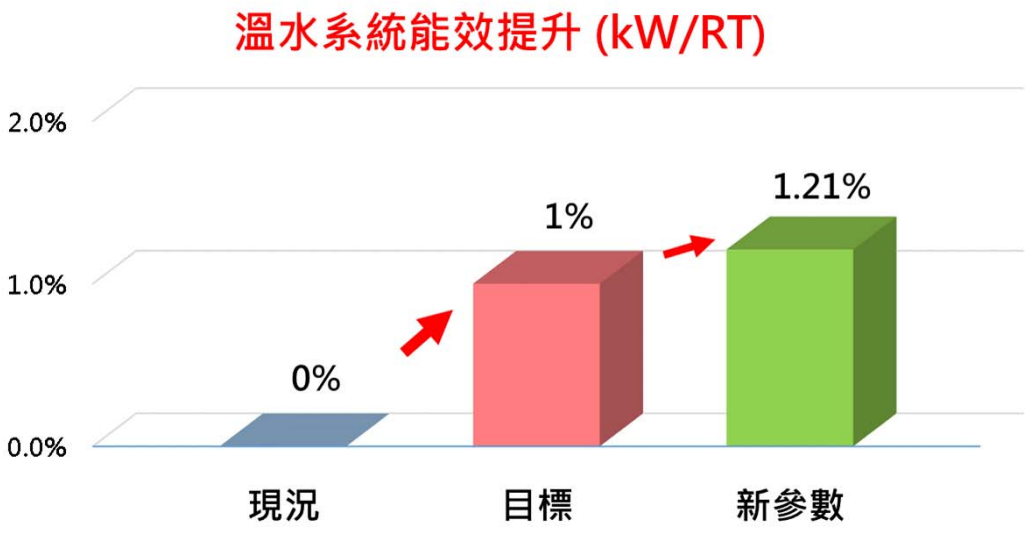


圖 18、空調溫水系統能效提升效果確認圖

六、結論

本文以節能減碳及風險預防為主要努力方向，在節能方面，以設備調查與參數設定為著手點，因夏季溫水需求相對較低，有節能之空間，故以降低夏季溫水溫度為出發點，找出冷卻水塔與熱回收主機最佳運轉狀態，全年效率可提升1.21%，達成節能1%之設定目標；在風險預防部分，以改造溫水備援系統為最適策，有效增加溫水系統capacity ，解除原備援系統流量限制，完成未來將遭遇極端氣候及產能擴充之預應措施，達成空調溫水系統風險強化之目的。

七、參考文獻

1. 陸紀文、王輔仁、謝文健，冷凍空調原理，1997年。
2. 陳清良，「半導體廠冰水主機與冷卻水塔最佳化運轉」，碩士論文，國立臺北科技大學冷凍與低溫科技研究所，2004。
3. 經濟部能源局空調系統能源查核與節約能源案例手冊，2009 年。
4. 雷芳信，半導體廠冰水機節能控制，中國冷凍空調雜誌，1996年8月。
5. 謝志明、吳友烈，綠色科技工程與應用研討會，高科技廠房冰水主機之節能策略與效益分析，2013 年。

六輕工業園區源頭減廢及循環經濟推動成效

吳宜展*、吳宗進**

摘　　要

石化業是國家不可或缺的重要基礎工業，也被外界認知為高污染、高耗能的產業，因此石化業推動節能減碳除為友善環境的企業社會責任外，也是維持競爭力的必要作為。六輕工業園區自 1999 年開始運轉以來，即朝清潔生產與綠色生產力的方向發展。目前六輕工業園區已透過回收及降低製程廢氣量，來減少送至燃燒塔處理之廢氣量，主要作法包括自廠回收高濃度有機廢氣、跨公司跨廠能資源整合回收製程廢氣、高含氮廢氣減量與回收、異常排放減量措施等 4 種。在 2013 年率先完成排廢氣燃燒塔常態廢氣全回收，減幅達 97.3%。本企業不以此為滿足，持續推動各項節水節能改善專案，以達成循環經濟之目標，藉由推動跨公司原物料、水資源、廢棄物及能源之整合，減少每單位產品用水、能源消耗、原物料及廢棄物等各項用量達 2~4 成，本企業後續仍將持續努力，以成為一個兼顧環保與經濟發展的永續生態園區為目標，推動各項精進措施。

【關鍵詞】六輕工業園區、循環經濟、燃燒塔、揮發性有機物

---

*台塑企業總管理處安衛環中心　處長

**台塑企業總管理處安衛環中心　副總經理

一、前言

蔡英文總統於就職演說中特別指出：「未來臺灣必須嚴格控制各種廢棄物污染，同時將廢棄物轉化為再生資源，讓臺灣朝向循環經濟的時代」，並在臺灣經濟發展論壇指出：「未來臺灣石化業發展，應設立可以體現循環經濟精神的專區，園區內的污染及廢棄物，必須再轉化為經濟的產值，朝零廢棄、零排放、零事故的目標來邁進」。

台塑企業六輕工業園區自建廠設計階段，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、廢熱及低階能源的充分整合再利用，優化資源及能源使用效率。

台塑企業推動循環經濟初期因受限於原製程設計之完整性、既有技術之水準及操作特性等，僅能從廠內自行摸索進行，從成本結構、單元成本逐項分析，找出問題點及異常原因，進行節能減排。而後再進行同公司跨廠及跨公司整合，而「推動跨公司能資源整合的關鍵在於須有強而有力的領導中心和政策」，在總裁王文淵指示「做好循環經濟」的政策下，讓集團內四大公司同心致力整合資源，以達到能資源最高的使用效率。

二、排燃燒塔廢氣減量回收之作法及成果

以排燃燒塔廢氣減量回收為例，因石化製程特性之因素，在原油煉製生產過程會產生流量、濃度變化大、壓力不穩定的有機廢氣，導入燃料鍋爐或廢氣焚化爐處理，會產生黑煙及碳粒，增加爐膛爆炸的風險，因此國際上多將這些有機廢氣導入燃燒塔燃燒後排放，包括常態排放下之高濃度廢氣及異常排放下之高流量廢氣，以維護石化製程之安全性並兼顧環保(游太平，1990)。

近年由於環保意識抬頭，環保署遂規範不得以燃燒塔處理常態性排放之廢氣，並責令業者於 2014 年 7 月前完成改善，此管制措施迄今仍為國際上最嚴格之法規，但六輕在相關法規尚未規範前，即開始加強園區共計 39 座燃燒塔自主管理，初期由各公司自廠推動製程廢氣減量與回收，優先回收製程產生之高濃度有機廢氣，隨著推動循環經濟的經驗及相關工程科學的進展，於 2004 年起開始推動企業內能資源整合，除持續回收高濃度有機廢氣外，亦嘗試回收高流量之廢氣，已逐年減少製程排放到燃燒塔處理的廢氣量。鑑此，六輕工業園區憑藉多年推動循環經濟及污染防制的基礎，提前於 2013 年完成法規要求。

(一)排燃燒塔廢氣減量回收之作法

六輕工業園區已透過回收及降低製程廢氣量,來減少送至燃燒塔處理之廢氣量,主要作法包括自廠回收高濃度有機廢氣、跨公司跨廠能資源整合回收製程廢氣、高含氮廢氣減量與回收、異常排放減量措施等 4 種。六輕工業園區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燃料,若仍有過剩廢氣則由同公司進行跨廠整合,將 A 廠之廢氣轉為 B 廠之原料或能源。經初期各廠自行摸索至同公司跨廠整合,發現仍有高濃度有機廢氣可利用,遂於 2004 年推動跨公司跨廠能資源整合,並加強高流量廢氣回收。接著原本因熱值不足而經評估不具燃料或原料效益的高含氮廢氣,在經由設置熱氧化、觸媒氧化、內燃機燃燒、冷凝、吸收、吸附、薄膜回收等設備處理後,不再送至燃燒塔處理。

除加強製程廢氣回收外,亦針對異常排放亦落實源頭減量,降低異常發生,以減少燃燒塔處理量,相關措施如下:

1. 採循序漸進並穩定操作方式停開車,有效防範異常排放。
2. 歲修前一日採隔離斷料或降量操作,將製程氣體排空洩壓送至反應器反應或排至燃料氣系統回收。
3. 歲修當日將製程原物料確實排空回收後才進行沖吹。
4. 加強設備自主檢查及保養,確保正常供料,維持製程正常運轉。
5. 反應槽配有緊急終止劑,可立即終止反應,降低超壓排放。

(二)排燃燒塔廢氣回收及減量成果

經前述製程廢氣回收與減量過程,除 7 座燃燒塔於建廠之初即已不處理常態排放之廢氣外,另 5 座亦於 2010 年底前即完成常態廢氣回收、亦有 1 座停用、1 座拆除,其餘 25 座則於 2013 年 12 月不再處理常態廢氣。

統計歷年排燃燒塔處理之廢氣總量(圖 1),亦由 2013 年 5 月的 31,805,712 立方公尺降至 2017 年 12 月的 904,878 立方公尺(降幅達 97.3%),顯示推動常態排放之製程廢氣回收成效卓著。另進一步分析常態排放之製程廢氣全量回收對空污減排效益,在 2013 年回收製程廢氣前,VOCs 排放量為 881.8 噸/年,經回收後可降為 34.6 噸/年(降幅達 96%),減少排放量 847.2 噸/年,CO_2 排放量亦減少 595,568 噸/年,顯示排放燃燒塔廢氣之回收,對於追求生產製造到再生利用的循環經濟模式,助益十分明確。

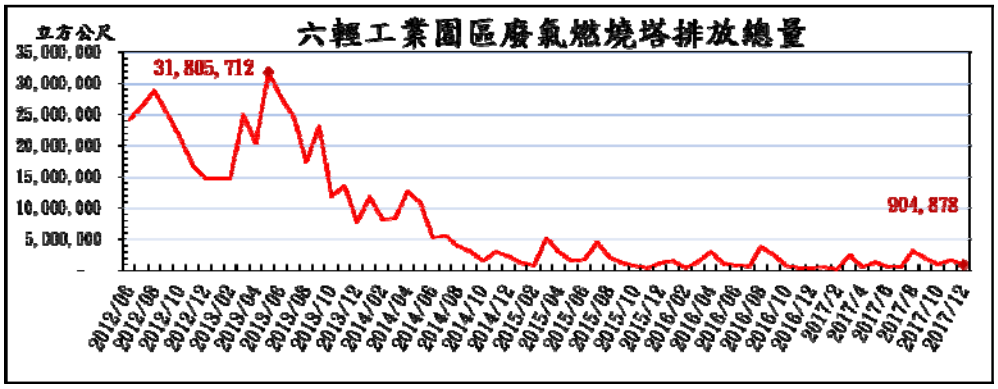


圖 1 燃燒塔廢氣排放減量執行情形

三、推動循環經濟整合的作法與成果

排燃燒塔廢氣回收僅是本企業推動循環經濟之一環，本企業以清潔生產為目標，為使本企業作法能與國際接軌，經參考歐盟推動循環經濟之表達方式，依原物料、水資源、能源及廢棄物循環整合概念加以整理，作為各單位參考比較，更進一步推動循環經濟精進作業。以下即以正丁醇廠為例(圖 2)，說明本企業如何推動各項循環整合工作。

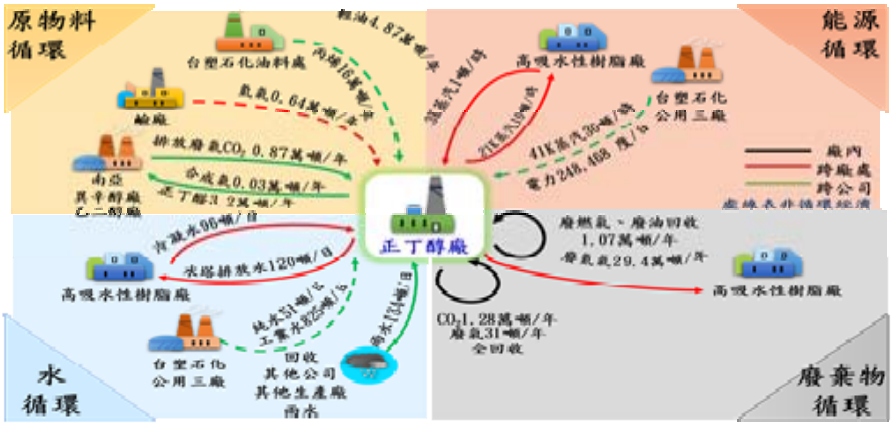


圖 2 台塑正丁醇廠循環經濟整合示意圖

(一)原物料循環整合

以正丁醇廠的原料合成氣(CO 及 H_2 之混合氣體)為例(圖 3)，在進行改善前，台塑正丁醇廠每年需自塑化引進 6.15 萬噸之輕油與 O_2 反應，以便製備。過程中之副產品 CO_2 則排入大氣，惟 CO_2 亦可再回收與 H_2 反應產製 CO，因此正丁醇廠除回收自己每年排放之 1.28 萬噸 CO_2 外，亦將南亞異辛醇廠排放之 0.87 萬噸回收，每年共減少 2.15 萬噸之 CO_2 排放，也減少了 20.8%的輕油用量(約 1.28 萬噸)。

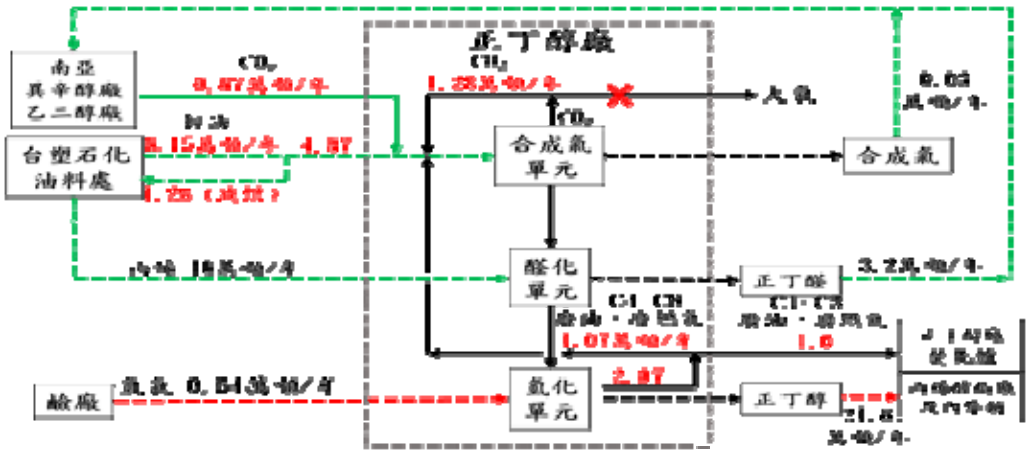


圖 3 原物料循環整合示意圖

(二)水資源循環整合

正丁醇廠改善前每日自塑化公用廠取得 1,226 噸補充水(圖 4)，分別供製程及冷卻水塔使用，現在每日改自高吸水樹脂廠取得 96 噸冷凝水、自廠回收 120 噸雨水、以及他廠 134 噸雨水，每日共減少 350 噸之用水量，單位用水量自 1.6 噸/噸下降至 1.21 噸/噸，達 24.3%。

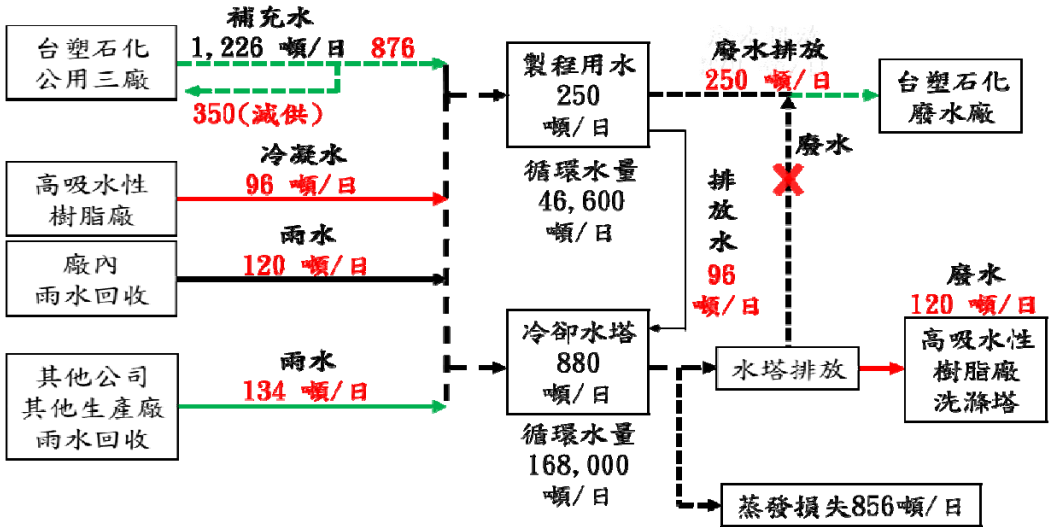


圖 4 水資源循環整合示意圖

(三)能源循環整合

正丁醇廠原先每小時自台塑石化公用三廠引進蒸汽 31.9 噸(圖 5)，並自行焚化廢燃氣、燃油產生蒸汽自用，亦提供高吸水性樹脂廠使用，現再將高吸水性樹脂廠用過之低壓蒸汽回收使用，單位蒸汽用量自 1.131 噸/噸下降至 1.096 噸/噸，約減少 3.1%。

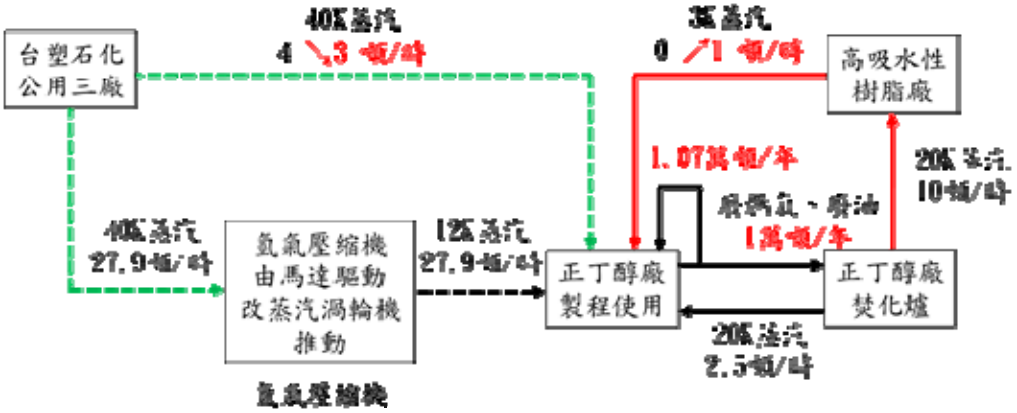


圖 5 能源循環整合示意圖

(四)廢棄物循環整合

經統計，正丁醇廠原先各生產單元每年排放 1.28 萬噸之 CO_2、29.4 萬噸之 N2(氮氣)，以及 31 噸之廢氣(圖 6)，經過整體循環整合，將 CO_2 回收製程使用、廢氮氣供高吸水性樹脂廠輸送粉體、廢氣當作燃料使用後，大幅減少了大氣排放量。

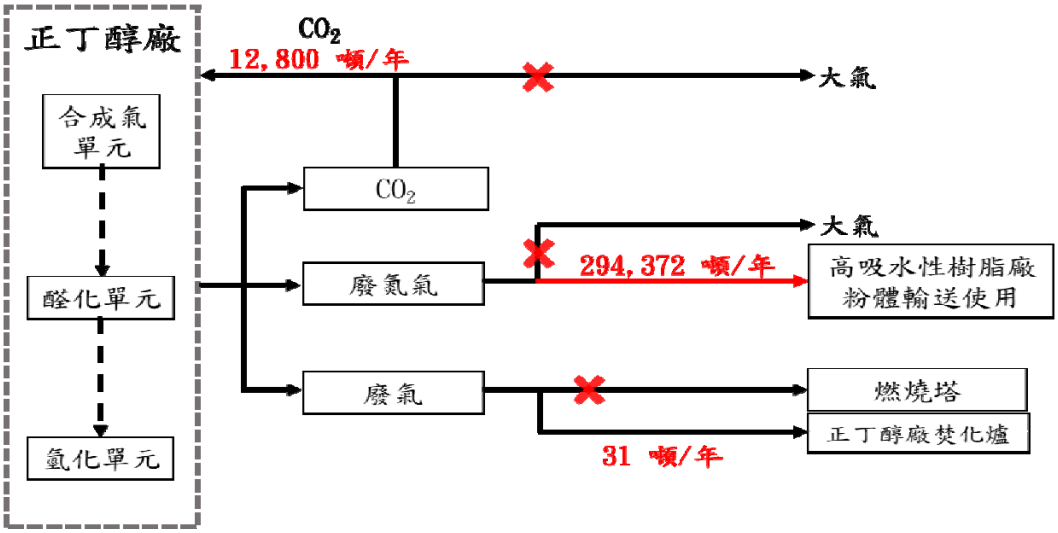


圖 6 廢棄物循環整合示意圖

(五)正丁醇廠整體減量效益

經統計減量成效最為顯著的 CO_2 排放量及用水量，正丁醇廠一年減少 2.18 噸之 CO_2 排放量，相當於 317 萬棵樹木年吸收量，也等同於 120 座台北大安森林公園；用水減量一年達 12.8 萬噸，年效益相當於 37 座奧運標準游泳池，以上皆展現了十分優異的成效。

四、六輕工業園區循環經濟成效

統計自 2007 以來，六輕工業園區在節水節能等循環經濟項目(表 1)上的努力，單位產品用水及廢水產生量下降了 3 成，用汽及用電量下降了 2 成，VOC 排放量更減少了 4 成，再再顯示了台塑企業對於環保與經濟發展並重的努力。

表 1 六輕工業園區循環經濟成效

項目 / 年度	水循環 (單位產品)		能源循環 (單位產品)		廢棄物循環 (單位產品)	原物料循環 (單位產品)
	用水量	廢水量	蒸汽用量	用電量	焚化掩埋量	VOC 排放量
2007	2.5	0.9	0.47	235	2.44	0.072
2017	1.7	0.6	0.37	180	2.18	0.041
減量(%)	32%	33%	21%	23%	22%	43%

五、結語

本企業秉持經濟與環保並重理念，以「追根究柢、止於至善」之精神不斷檢討精進，提升能資源使用效率，六輕工業園區已於 2013 年完成常態排放之製程廢氣全量回收，除可節省燃料，並同時減少 VOCs 及 CO_2 排放，減輕對環境衝擊。後續更持續推動各項循環經濟相關整合作業，在各個項目均有明顯成效，未來將持續推動能資源整合及排放減量，建設低投入、高產量、低消耗、少排放、能循環、可持續之工業園區，以達到環境保護及經濟永續發展的雙贏目標。

參考文獻

1. 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」。
2. 台灣環保署(2013)，「揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」。
3. 游太平(1990)，「廢氣燃燒塔淺說」，環保(半年刊)第二期，中國石油公司出版。

以超臨界流體製備奈米觸媒應用於氣相污染物熱光催化之研究

林雅雯*、呂英杰**、蔡靜宜***、謝哲隆****

摘　要

本研究以超臨界流體法製備熱光觸媒，以熱催化結合光催化法，連續式處理高濃度之揮發性有機廢氣(VOCs)(以甲苯為目標污染物)，期望可改善傳統焚化處理法需高溫造成耗能及傳統水熱合成法需耗時等問題。本研究內容分為鉀錳礦奈米觸媒超臨界合成條件探討、超臨界合成觸媒特性分析、VOCs熱催化測試及熱光催化協同反應測試等。操作參數則以不同空間流速、超臨界共合成 K/Mn 重量比觸媒(以 $KMnO_4$ 調節)、反應溫度、進流濃度及光源條件下進行熱及熱光降解研究。超臨界共合成觸媒研究結果顯示，EA 及 EDS 分析確認無 $KMnO_4$ 調節之觸媒為鉀離子八面體錳礦材料(K-OMS-2)，經 $KMnO_4$ 調節後觸媒，其鉀與錳含量均明顯倍數提升。由 TEM 結果顯示，未經 $KMnO_4$ 調節之超臨界合成 K-OMS-2，為奈米桿狀型態，經調節後為奈米球狀型態。XRD 圖譜與資料庫比對，確認本研究合成之觸媒為鉀錳礦材料。XPS 圖譜可知，Mn 元素以 Mn^{3+}及 Mn^{4+}共存。UV-Vis 分析結果得知，$KMnO_4$ 調節超臨界共合成之觸媒，在紫外光波段出現極優異的吸收特性，最佳吸光值約在 200- 400 nm。BET 分析結果亦可得知以 10 wt.% $KMnO_4$ 共合成之觸媒其 BET 有最大值。而於熱催化測試結果顯示，以較低的空間流速 633 h^{-1}，具最佳的甲苯去除效率(η_D)及 CO_2 礦化率(M)。以 10 wt.% $KMnO_4$ 調節合成之觸媒(10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3)具有最佳的 η_D 及 M。針對不同反應溫度，熱催化後之 η_D 及 M，在 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 觸媒下，隨溫度上升，η_D 及 CO_2 明顯上升，873K 後幾乎均可達 100 %。反應濃度越低，其催化效率則越高。經由不同 SV 條件下，推導出之熱催化反應動力方程式符合擬一階動力，其反應常數 k 值之活化能為 30.33 kJ/mol，頻率因子為 50.18 s^{-1}。再加入光源(紫外光(UVC)及可見光(VLL))輔助進行熱光共催化後，可於更低溫環境下相對提升 η_D 及 M 值，其中又以 383 至 573 K 之間低溫區最為明顯。

本研究證明超臨界合成觸媒可於 UVC 光源輔助，在低溫環境下，即可達成於熱光共催化連續流式 VOCs 污染排放的全降解且達到全礦化之效益。

【關鍵詞】超臨界、熱催化、熱光催化、鉀錳礦奈米觸媒

---

*國立宜蘭大學環境工程系(所)碩士

**國立宜蘭大學環境工程系(所)碩士生

***國立宜蘭大學環境工程系(所)碩士

***國立宜蘭大學環境工程系(所)特聘教授

一、前　言

隨著工商業發展蓬勃發展，再過度開發及工業化環境下，大量的有機溶劑被廣泛的使用於工業、塗料業及民生等用途，若無有效進行防制下，必定會造成空氣品質劣化及污染問題，不僅是造成環境嚴重影響，也影響人民健康及日常生活。因此，人們開始重視空氣污染問題，加上環保意識抬頭，對於空氣污染防制措施及相關宣導更加完善，而政府單位對於相關法規的限制也愈趨嚴格。

在空氣污染改善方面，以揮發性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）最被重視。VOCs 為主要空氣污染源之一，其來源主要為工業製程中所使用的有機溶劑及燃燒焚化程序中產生。由於 VOCs 因沸點滴、易揮發，容易被人體吸入導致急性呼吸道感染和呼吸系統等疾病，因此有效的控制 VOCs 排放及處理為重要的研究目標。

空氣污染物常見的控制技術包括燃燒式控制及非燃燒式控制兩類。燃燒式控制技術為破壞氣體中 VOCs 成為無害氣體，其主要技術為焚化法、觸媒焚化法及加熱爐焚化法等。而非燃燒式控制技術則以回收排放廢氣中 VOCs 以達到污染物控制之目的，控制技術包含吸附法、冷凝法、吸收法及生物處理法。直接焚化方式是將廢氣加到 700℃以上的高溫，以使 VOCs 在高溫下轉變成無害之氣體，此方式是最有效便捷的處理方式，但高溫焚化代表需要大量的燃料或耗損其他的能源，需浪費大量的燃料、能源，如此處理 VOCs 需支付昂貴的燃料費。

而觸媒氧化方式與傳統焚化處理方式類似，是將 VOCs 經觸媒處理後變成無害的氣體後再排放至大氣，具有直接焚化法的優點，卻僅須將氣體加熱至低於焚化法操作溫度的數百度以下，可節省巨額燃料費，為目前 VOCs 的最先進且最佳的處理方式(梁氏，1999)。

超臨界流體之物理性質是介於氣、液相之間，黏度接近於氣體，密度接近於液體，因黏度低，輸送時所須的功率則較液體為低，而因密度高，可輸送較氣體更多的流體。因此，擴散係數高於液體 10 至 100 倍以上，即質量傳遞阻力遠較液體為小，導致在質量傳遞上較液體為快。其雖為流體，但卻有如氣體幾無表面張力特性，因此很容易滲入到多孔性組織或材料中，進行非常不同於一般水熱環境的材料重組與形塑過程(談氏，2012)。因此本研究以超臨界流體法製備鉀錳礦奈米材料做為熱光觸媒，利用其特點改善傳統水熱合成法耗時、耗能及產量受限、成品品質均質度較差，及環境催化效益及應用效益較低等問題。同時考量特殊條件下低溫催化效益無法達到全面降解情形下，輔以光催化來提升降解及礦化效益，因此將合成觸媒以熱催化結合光催化法，藉由低溫熱催化處理高濃度之 VOCs 後，再以光催化方式做為第二階段 VOCs 去除之輔助方法，期望達到與傳統焚化處理法之相同處理效率且更低溫及節省能源及符合經濟效益成本之方法。

二、研究方法

(一)反應設備

1.光催化反應系統

本研究以石英管狀爐架設兩階段式熱光降解反應系統，此系統由可程式管狀高溫爐及照明箱結合，如 Fig. 1 所示。光源為 T8 型 UVC(波長 253.7 nm)及 T5 型日光燈管(色溫 6500K)。

2.光電特性分析設備

本研究所使用之循環伏安儀進行光電太陽能電池之光電特性，可用於測試開路電流、閉路電壓及最大輸出功率等產電特性，組裝完成之 PECSC 置於光源下，光源特性如所示 Table 1。

Table 1 Characteristics of the light sources.

light sources	Viewing angle	Power (W)	WL rage (nm)	Illumination (Lux)
WLED[a]	120^{o}	17	300~700	13,520
UVLED[b]	90^{o}	17	380~390	129
BLED[c]	120^{o}	17	465-475	1,399

a: White visible light emitting diode bar. b: Ultraviolet emitting diode. c: Blue light emitting diode.

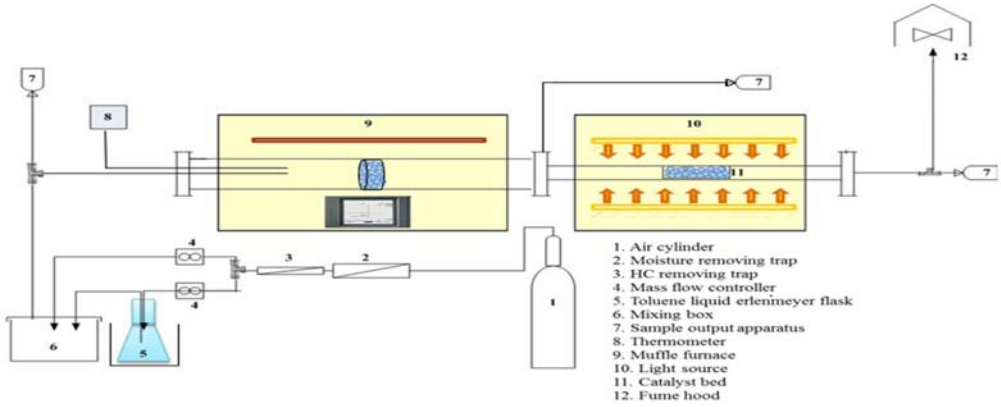


Fig. 1 Schematic of the hybrid system of the thermo-and photo-catalytic degradation reactors.

(二)製備

1. K-OMS-2 觸媒

(1) 定量 240 mL 之 D.I water 於 500 mL 之燒杯中並秤取 8.112 g $MnSO_4 \cdot H_2O$、10.95 g $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 11.89 g $(NH_4)_2SO_4$ 加入燒杯中，以磁石攪拌器攪拌 10 分鐘後，加入 9.705 g KNO_3 充分溶解於混合液 (黎氏，2016)。

(2) 溶液混合後，將混合溶液倒入高溫高壓液化反應釜之 700 mL 液化釜

內鍋中。

(3) 組裝高溫高壓液化釜，以冂型扣環將上蓋與槽體密封，並以扭力板手施加壓力，其壓力為 40 磅，對角鎖緊三次即完成。

(4) 開啟系統並以全功率加熱至設定目標溫度 648 K，壓力超過 22.1 MPa，並持溫 0.5 小時。

(5) 待高溫高壓液化釜降溫後，將產物取出，於紅外燈下烘乾 4 小時。

(6) 將產物以陶瓷研缽研磨製粉末狀，即完成 K-OMS-2。

2. X wt.% KMnO4/ K-OMS-2 觸媒

(1) 定量 240 mL 之 D.I water 於 500 mL 之燒杯中並秤取 8.112 g $MnSO_4 \cdot H_2O$、10.95 g $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 11.89 g $(NH_4)_2 SO_4$ 加入燒杯中，以磁石攪拌器攪拌 10 分鐘後，加入 9.705 g KNO_3 充分溶解於混合液。

(2) 依不同 $KMnO_4$/K-OMS-2 重量比(5、10、20 wt.%)加入 $KMnO_4$ 於混合液中，攪拌 10 分鐘。

(3) 溶液混合後，將混合溶液倒入高溫高壓液化反應 700 mL 之液化釜內鍋中。

(4) 組裝高溫高壓液化釜，以冂型扣環將上蓋與槽體密封，並以扭力板手施加壓力，其壓力為 40 磅，對角鎖緊三次即完成。

(5) 開啟系統並以全功率加熱至設定目標溫度 648 K，並持溫 0.5 小時。

(6) 待高溫高壓液化釜降溫後，將產物取出，於紅外燈下烘乾 4 小時。

(7) 將產物以陶瓷研缽研磨製粉末狀，即完成 X wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2 觸媒。

3. 批覆觸媒之製備方法

本研究以活性氧化鋁顆粒(直徑約 5mm)作為觸媒載體，以去離子水清洗乾淨，置入烘箱中，並以 378 K 乾燥去除水分。秤取 10 g 之 X wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 觸媒加入 200 mL 去離子水中，以磁石攪拌器攪拌混合液 10 分鐘後，加入活性氧化鋁顆粒(Al_2O_3) 100 g，並持續攪拌 1 小時，最後將披覆完成之 Al_2O_3 放入烘箱中，以 393 K 乾燥過夜，即完成觸媒披覆步驟。平均觸媒披覆量約為 7 g。

(三)觸媒特性分析

合成後之各種微奈米桿狀分子篩以 EA、EDS、TEM、XRD、XPS、UV-Vis 及 BET 進行特性研究。

三、結果與討論

(一)觸媒分析結果

1. 元素分析儀(EA)及能量散射光譜儀(EDS)

分析分析結果如 Table 2 所示，據結果顯示，S 含量相當高，係為本研究之觸媒以硫酸錳、硫酸胺及過硫酸銨所製備，所以具有高含硫量。經 $KMnO_4$ 調節 K-OMS-2 的 K 及 Mn 重量比，其鉀與錳含量相對較高。而提高 K 及 Mn 之重量百分比相對減少 O 含量，其中以 10 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2 之含量最低，為 44.58 wt.%。10 wt.% $KMnO_4$ 添加共和成之觸媒 C (10 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2)有最高 K(14.79 wt.%)及 Mn(9.48 wt.%)含量。相對於 K-OMS-2，K 及 Mn 於共合成觸媒上含量均明顯提升，K 提升 1.79 至 2.04 倍，Mn 提升 2.28 至 2.58 倍。證明超臨界共合成法確實可調整 K/Mn 重量比從 1.97 至 1.54 (5 wt.% $KMnO_4$)、1.56 (10 wt.% $KMnO_4$)及 1.7 (20 wt.% $KMnO_4$)。被取代元素以 O 為主。

Table 2 EA and EDS analyses[a].

Sample	EA[b]		EDS						
	N	C	S	H	O	K	Mn	Others	K/Mn mole ratio
A[c]	3.80	0.10	21.17	1.73	51.61	7.25	3.68	10.66	2.77
B[d]	1.61	0.09	19.48	1.00	48.22	12.96	8.39	8.25	2.17
C[e]	2.46	0.10	20.45	1.35	44.58	14.79	9.48	6.80	2.20
D[f]	3.11	0.09	21.56	1.32	50.08	14.71	8.67	0.47	2.39

a. Unit: wt.%. b. Accuracy: ± 0.1%. precision: ± 0.2%. c. K-OMS-2 d. 5 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2
e. 10 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2 f. 20 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2

2. 穿透式電子顯微鏡(TEM)

Fig.2(a)-(i)以 100,000、200,000 及 300,000 倍之倍率觀察 5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 共合成觸媒。Fig.2(j)-(l)以 50,000、100,000 及 200,000 倍之倍率觀察 K-OMS-2。本研究係利用圈選其中 10 顆較為圓形之顆粒推算其平均大小，K-OMS-2 為奈米桿狀型態，其纖維平均長度大於 350 nm，纖維連續性表現良好，推測為超臨界流體製備桿狀觸媒並提升其纖維生長。由圖中可看出 5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 及 20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 共合成觸媒為奈米顆粒型態。5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 共合成觸媒為奈米顆粒型態，其尺寸大小較不均勻，觸媒顆粒呈現不規則形，

顆粒最大與最小尺寸範圍由 9~99 nm 之間不等，其觸媒平均尺寸落差較大。10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 共合成觸媒為奈米顆粒型態，其觸媒顆粒尺寸分佈均勻，尺寸約 43±10 nm。20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 共合成觸媒亦為奈米顆粒型態，其觸媒顆粒尺寸約 18±5 nm，觸媒顆粒尺寸雖為最小，但因觸媒顆粒出現團聚現象較為嚴重，使顆粒凝聚而成更大顆粒。由 TEM 結果顯示可以發現，在相同的合成條件(溫度 648 K、0.5 小時)下，K-OMS-2 相較之下，生長成奈米桿狀型態，與使用傳統水熱法觸媒製備之表面型態相符。

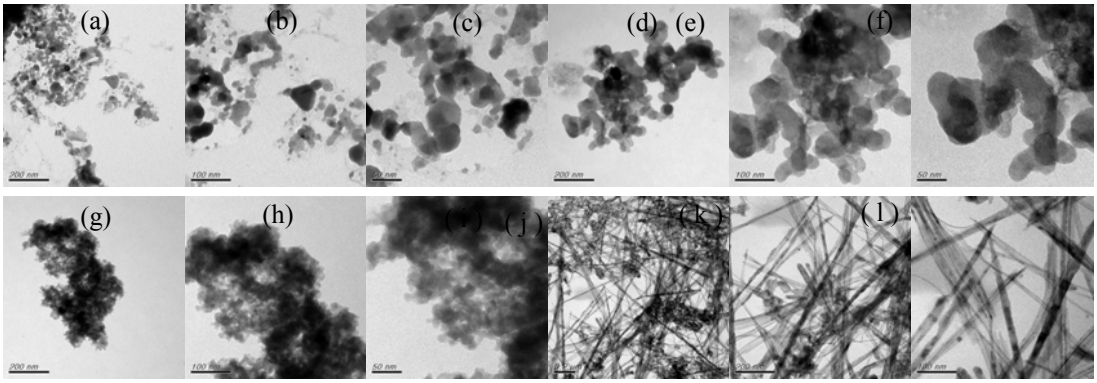


Fig. 2 Photos of TEM analysis. (a)-(c) 5 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (d)-(f) 10 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (g)-(i) 20 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (j)-(l) K-OMS-2.

3. X 光粉末繞射儀(XRD)分析

分析結果如 Fig.3 所示。與粉末繞射標準聯合委員會(JCPDS)及國際繞射中心(Internation Centre for Diffraction Date,ICDD)之資料庫中，鉀錳礦標準材料（OMS-2，JCPDS-29-1020) (Li et al., 2012)與鉀錳礦合成材料 $K_{1.49}(NH_4)_{0.5}1Mn_2(SO_4)_3$ 比對。由圖中可以看出 XRD 波峰位置和相對強度與鉀錳礦合成材料相符。特徵峰會隨著水熱溫度的增加而增強(Ho et al., 2015)。而共合成改變鉀錳含量比並沒有改變樣品之晶體結構，但卻出現 K-OMS-2 (Li, 2017)所沒有之特徵峰，可能是 K 及 Mn 含量提升及型態改變所致。

4. X 光電子能譜儀(XPS)分析

從不同含量比之全圖譜掃描 Fig.4 中可得知 K-OMS-2、5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 及 20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 出現 S、K、N、O 與 Mn 峰值，$Mn2p_{2/3}$ 結合能出現在 641.9 及 642.5 ev，分別是 Mn^{3+}及 Mn^{4+}，與文獻 Li et al. (2013)及 Lee et al. (2011)指出的 Mn^{3+}(641ev)及 Mn^{4+}(642 ev)峰值相同。由 XPS 圖譜可以證明本研究以超臨界流體所製備之 K-OMS-2 之錳元素以 Mn^{3+}和 Mn^{4+}的形式混合氧化態存

在。圖譜中 K2p 峰值出現在 292.8 及 295.65 ev 與文獻 Li et al. (2013)顯示之 291.5 及 294.5 ev 相近，可推斷本研究合成之 K-OMS-2、5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 及 20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 均含有 S、C、N、O、K 及 Mn，與文獻相符。

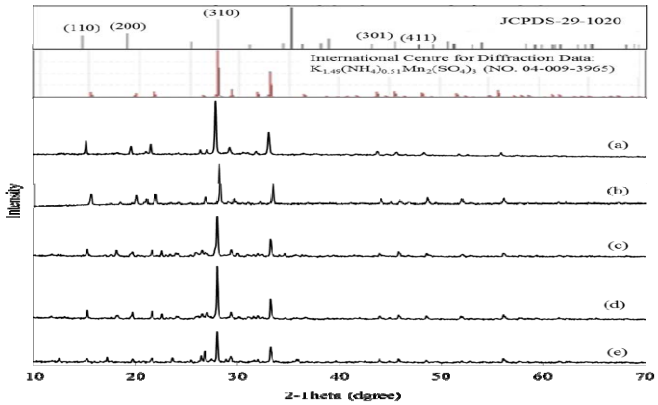


Fig. 3 Pictures of XRD patterns of (a) K-OMS-2(Li, 2017), (b) K-OMS-2, (c) 5 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (d) 10 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (e) 20 wt.% KMnO4/K-OMS-2.

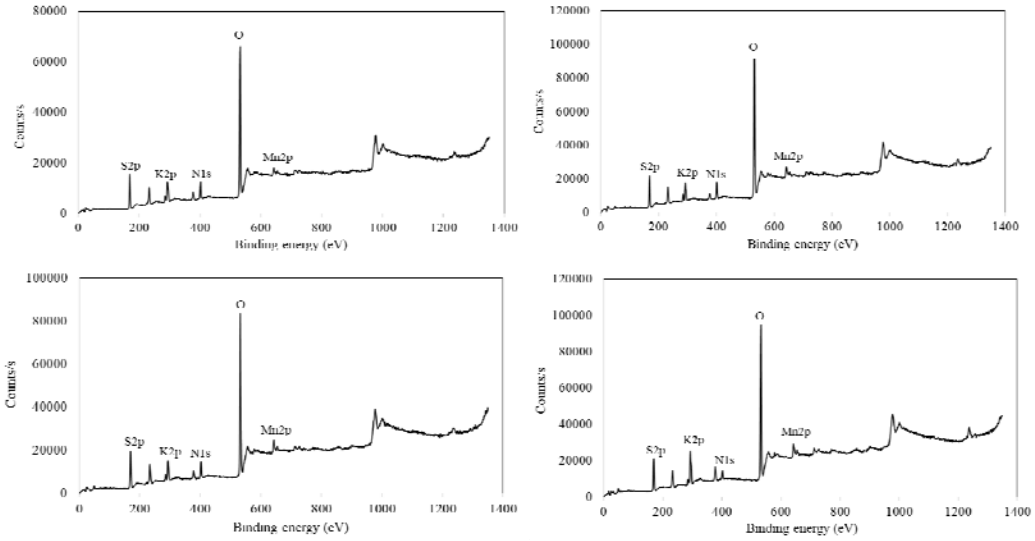


Fig. 4 XRD pictures of (a) K-OMS-2, (b) 5 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (c) 10 wt.% KMnO4/K-OMS-2, (d) 20 wt.% KMnO4/K-OMS-2.

5. 紫外可見光光譜儀(UV-Vis)分析

根據 Liua et al. (2011)指出，在 K-OMS-2 具有顯著的吸收值在約 400 nm 區域，與本研究 UV-Vis 分析結果進行比對，如 Fig. 5 所示。可知 5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 及 20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 在紫外光波段出現優異的吸收波段，最佳吸光值約在 200- 400 nm，而 5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2 及 20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2

於可見光波段之吸收值略為下降。K-OMS-2 於紫外光及可見光區段吸收區域無明顯變化，表現為穩定吸收於各波段。鉀錳礦之吸收區域為不同錳價態的重疊，即錳鉀礦晶體中之 Mn^{2+}、Mn^{3+} Mn^{4+}，而 250 nm 波段是由 O_2 與 Mn^{2+}間之電荷轉移造成 (Baldi et al., 1998；Yu et al., 2008)。

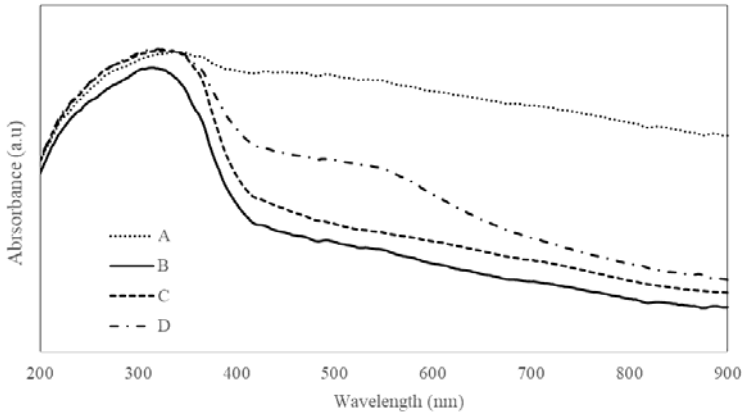


Fig. 5 UV-Vis spectra of co-synthesized catalysts in this study. A:K-OMS-2; B:5 wt.% KMnO4/K-OMS-2; C:10 wt.% KMnO4/K-OMS-2 ; D:20 wt.% KMnO4/K-OMS-2.

6. 比表面積及孔隙度測定儀(BET)分析

由分析結果 Table 3 可得知比表面積大小分別為 10wt.%$KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3>20wt.%$KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3>5wt.%$KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3> K-OMS-2/Al_2O_3，分別是 205.29、158.09、155.11 及 141.91m^2/g，因此可得知 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 觸媒其 BET 最大，推斷觸媒為奈米顆粒型態，並以超臨界流體法製備，其均勻度較高且粒徑較小，其觸媒顆粒尺寸分佈均勻。而觸媒顆粒尺寸越小，其表面積則會越大。

Table 3 BET surface analyses and pore size of catalysts co – synthesized in this study.

Sample	BET Surface Area (m^2/g)	Langmuir Surface Area (m^2/g)
K-OMS-2/Al_2O_3	141.91	185.53
5 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3	155.11	201.78
10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3	205.29	276.58
20 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3	158.09	218.60

(二)熱催化反應

1. 不同空間流速之熱催化反應

不同 SV 下 η_D 及 M 如 Fig. 6 及 Fig. 7 所示。當 SV 參數分別為 633、843 及 1266 hr^{-1} 時，以 473、573、673、773 K 作為熱催化溫度，探討 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 觸媒於不同 SV 下熱催化之甲苯 η_D 及 CO_2 M 分別於熱催化 10 %、50 %及 90 %下之 η_D 及 M 之關係。

由甲苯 η_D 及 CO_2 M 曲線圖結果可知，SV 為 843 hr^{-1} 時，其溫度 473、573、673 及 773 K 下熱催化甲苯 η_D 分別為 6.82、35.43、65.55 及 83.31 %，CO_2 M 分別為 5.87、20.53、67.84 及 79.78 %。SV 為 1266 hr^{-1} 時，溫度 473、573、673 及 773 K 下熱催化甲苯 η_D 分別為 3.01、25.50、43.21 及 68.84 %，CO_2 M 分別為 4.59、12.23、61.67 及 76.60 %。而當 SV 為 633 hr^{-1} 時，溫度 473、573、673 及 773 K 下甲苯 η_D 分別為 13.33、35.74、68.28 及 91.37 %，CO_2 M 分別為 12.85、26.44、72.06 及 82.55 %，因此後續實驗皆以 SV633 hr^{-1} 為固定空間流速。

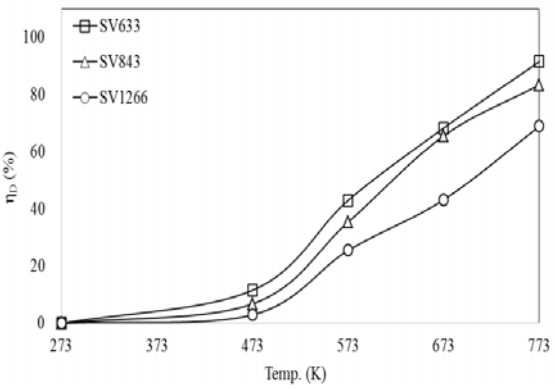


Fig. 6 Thermocatalytic degradation of toluene (η_D) at different space velocity using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3.

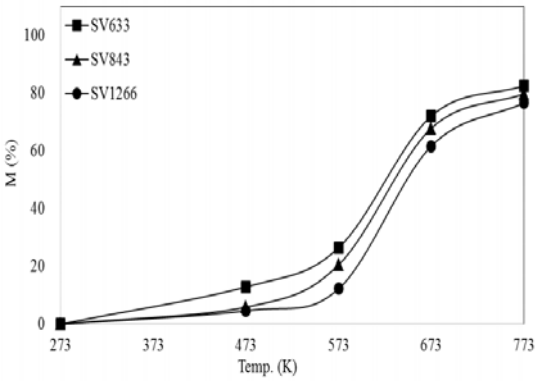


Fig. 7 T_{10}、T_{50} and T_{90} of CO_2 mineralization rate (M) from thermocatalytic toluene using different co–synthesized catalysts (X wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3).

2. 不同觸媒之熱催化反應

K-OMS-2/ Al_2O_3、5 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2/ Al_2O_3、10 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2/ Al_2O_3 及 20 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2/ Al_2O_3 分別以 A、B、C、D 觸媒表示名稱。實驗操作條件為：A、B、C 及 D 觸媒濃度為 822、908、854 及 789 ppmv，反應溫度 773 K，反應時間 60 分鐘，SV 為 633 hr^{-1}，平均觸媒披附量為 7 g。不同觸媒之熱催化甲苯去除率 (η_D)、CO_2 礦化率 (M)之平均效率如 Fig. 8 所示。由結果可知，反應溫度為 773 K 下，A 觸媒甲苯 η_D 為 85.28 %，CO_2 M 為 76.17 %。B 觸媒甲苯 η_D 為 68.61 %，CO_2 M 為 60.17 %。D 觸媒甲苯 η_D 為 69.12 %，CO_2 M 為 66.26 %。而 C 觸媒表現最為優異，

具有最佳的甲苯 η_D 及 CO_2 M 值，甲苯 η_D 可達 91.25 %，CO_2 M 可達 83.80 %。甲苯 η_D 及 CO_2 M 依序為 C > A > D > B。

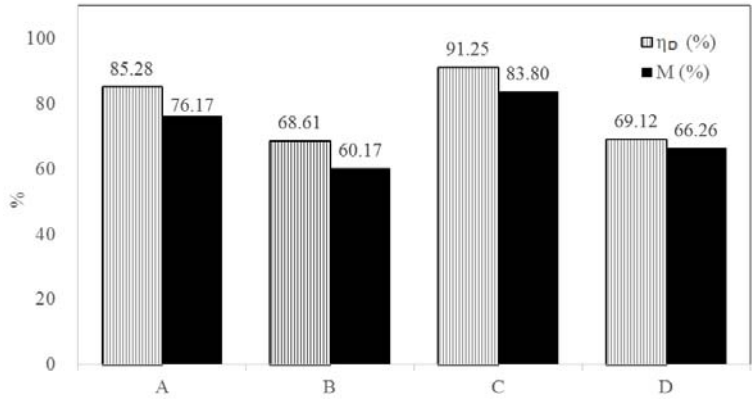


Fig. 8 Thermocatalytic degradation of toluene (η_D) and CO_2 mineralization (M) at different co–synthesized catalysts (X wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2/ Al_2O_3).

3. 不同觸媒於不同溫度下熱催化反應

探討不同觸媒之甲苯 η_D 與 CO_2 M 達到 10、50 及 90 %時各溫度點(T_{10} T_{50} T_{90})之關係。結果如 Fig. 9 及 Fig. 10 所示。經由加入不同超臨界共合成 A、B、C 及 D 觸媒後，甲苯 η_D T_{10} 依效果大小依序為 C > B > A > D，與背景相比，分別由 840 K 提前至 423、448、458 及 478 K。而 CO_2 M 效果 T_{10} 與甲苯 η_D T_{10} 相符，依序為 C > B >A > D，分別由 788 K 提前至 428、474、516 及 522 K。甲苯 η_D T_{50} 依序為 C > A > D > B，分別由 918 K 提前至 653、666、700 及 701 K。而 CO_2 M T_{50} 為 C > A > D > B，分別由 847 K 提前至 625、638、670 及 673 K。在 T_{90} 甲苯 η_D 熱催化效果依序為 C > A > B > D，由 967 K 提前至 769、830、902 及 903 K。而 CO_2 M T_{90} 則為 C > A > D > B，由 959 K 提前至 812、832、848 及 849 K。根據不同反應溫度之熱催化礦化反應，與 η_D 相比，於 673 K 下出現較高效率之礦化反應，推測觸媒於 673 K 下開始加速礦化反應的原因，應為原本吸附於觸媒上之甲苯開始大量被脫附並轉化成 CO_2所致。而由不同反應溫度之熱催化反應可以發現，於低溫環境下加入觸媒後，甲苯 η_D、CO_2 M 及 CO_2 形成率均有明顯的提升。而當溫度越高，其提升效果則開始降低。

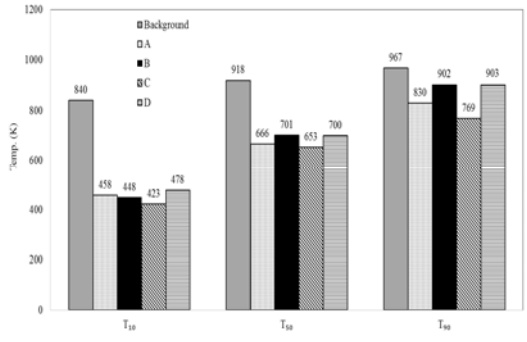


Fig. 9 T_{10}、T_{50} and T_{90} at thermocatalytic degradation of toluene(η_D) using different co–synthesized catalysts (X wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3).

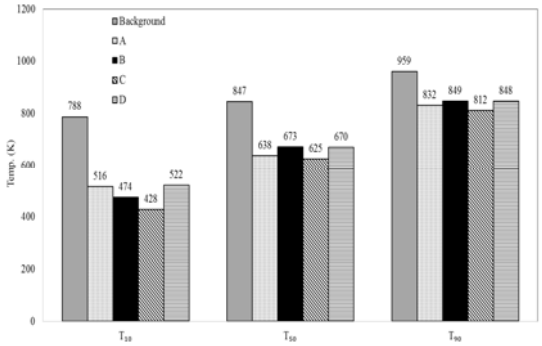


Fig. 10 T_{10}、T_{50} and T_{90} of CO_2 mineralization rate (M) from thermocatalytic toluene using different co–synthesized catalysts (X wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3).

4. 不同濃度之熱催化反應

分別以中低濃度(479 ppmv)、高濃度(1390 ppmv)及超高濃度(2391 ppmv)之甲苯進流濃度作為參數變因，當反應溫度於 573K、空間流速為 633 hr^{-1} 下，以最佳處理效率之觸媒 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 進行不同反應濃度之熱催化反應實驗。不同反應濃度之熱催化甲苯 η_D、CO_2 M 如 Fig. 11 及 Fig. 12 所示。於高濃度(1390 ppmv)下，甲苯去除率僅有 14.79~15.02 %，而 CO_2 M 於 9.01~9.48 %之間，降解效果較低且 CO_2 M 有逐漸下降之趨勢，而反應濃度於超高濃度(2391 ppmv)下，甲苯 η_D 更降至 11.50-13.26 %，而 CO_2 M 介於 8.54~9.80 %之間，降解效果最低。由此可知反應濃度增加會使降解效率降低。而於中低濃度(479 ppmv)下，甲苯 η_D 介於 19.61~20.85 %，CO_2 礦化率介於 19.84~20.84%，具有最佳甲苯去除及 CO_2 礦化效率，由此可知反應濃度越低，其催化轉化效率則越高。

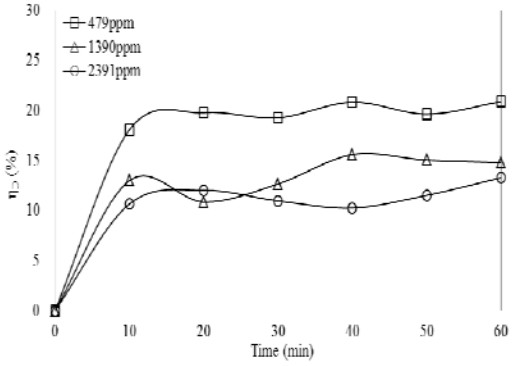


Fig. 11 Thermocatalytic degradation of toluene (η_D) using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/ Al_2O_3 catalyst at different toluene concentration.

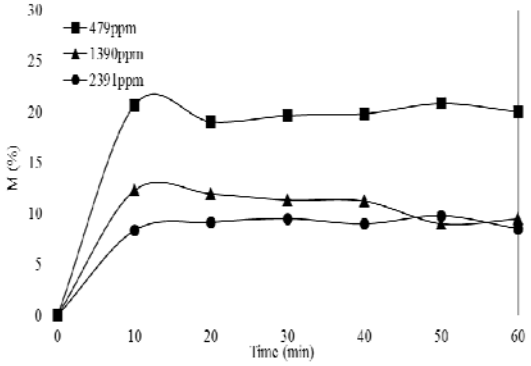


Fig. 12 CO_2 mineralization rate (M) from thermocatalytic degradation of toluene using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 catalyst at different toluene concentration.

5. 反應動力模擬

本研究以 4.2.3 章節不同 SV 降解曲線進行反應動力模擬，首先以一階反應式求得不同溫度下之反應速率常數 k 值(s^{-1})後，再利用 Arrhenius 方程式將所得的反應速率常數作圖以求得反應中之活化能。並以 ln（1-X）對 t 作圖求得反應速率常數與 R^2，再將不同溫度所得到之反應速率常數帶入 Arrhenius 方程式，以 ln k 對 1/T 作圖求得線性回歸，並由斜率及截距分別求出反應之活化能及頻率因子。以 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 共合成觸媒在不同溫度下，以 ln（1-X）對空間時間（t）作圖，結果如 Fig. 13 所示。在不同溫度下，以 ln k 對 1/T 之關係圖則如 Fig.14 所示。Table 4 則為不同溫度下，催化氧化甲苯的反應速率常數與活化能及頻率因子結果值。以反應動力方程式模擬不同 SV 下溫度對甲苯去除率的影響，由 Fig.13 結果可得知，R^2 值介於 0.965~0.999 之間，證實本研究所計算之 ln（1-X）與 t 之間存在直線關係並證實一階反應之假設為合理。而 473~773 K 下所求得之 k 值分別為 0.0209、0.0996、0.2144 及 0.431。將所求得之 k 值帶入 Arrhenius 方程後，以 ln k 對 1/T 作圖，得到斜率與截距分別為-3619 及 3.8518。而經過計算所得活化能及頻率因子分為 30.33 kJ/mol 與 50.18 s^{-1}。

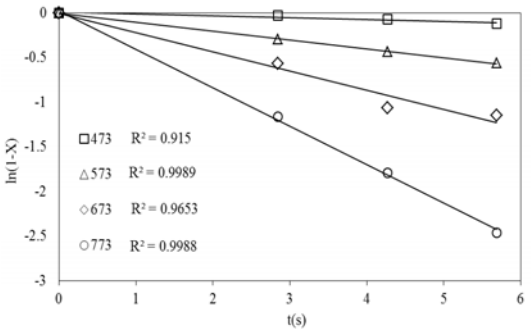


Fig. 13 Plots of ln(1 − X) vs. space time (t) at various temperatures using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 catalyst .

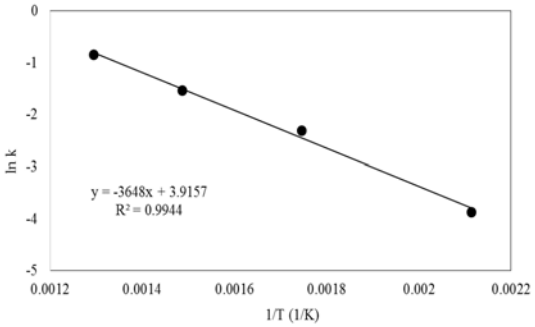


Fig. 14 Arrhenius plot of reaction rate constants for toluene via thermocatalytic oxidation using 10 wt.% KMnO4/K-OMS-2/Al2O3 catalyst.

Table 4 Reaction rate constants and activation energy of the thermocatalytic oxidation reaction of toluene at various temperatures as computed by the Arrhenius rate equation.

Temp. (K)	Reaction rate constant (s^{-1})	R^2	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor (s^{-1})
473	0.0209	0.915	30.33(R^2=0.994)	50.18
573	0.0996	0.998		
673	0.2144	0.965		
773	0.4310	0.998		

6. 熱光催化反應

為探討觸媒於不同光源及溫度下熱光催化反應之影響，此階段觸媒選擇 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 與空間流速為 633 hr^{-1} 下，進行不同溫度之熱光催化反應。分別升溫至 383、403、423、473、573、673、773、873、973 及 1073 K，共 10 個溫度，並以不同溫度及光源作為參數變因。分別探討不同光源 UVC 及 VLL 於各溫度下熱催化之甲苯 η_D、CO_2 M 及 CO_2 生成率。同時加以探討不同光源之甲苯 η_D 與 CO_2 M T_{10}、T_{50} 及 T_{90}。結果如 Figs. 15-18 所示。由結果可知，以 VLL 為光源之甲苯 η_D T_{10}、T_{50} 及 T_{90} 分別為 492、630 及 768 K，而 CO_2 礦化率 T_{10}、T_{50} 及 T_{90} 分別為 434、625 及 793 K。而以 UVC 為光源之甲苯 η_D T_{10}、T_{50} 及 T_{90}，分別為 388、633 及 767 K，而 CO_2 M T_{10}、T_{50} 及 T_{90} 則分別為 407、618 及 778 K。根據不同光源之熱光催化反應，發現加入光源輔助熱催化後，可於更低溫環境下相對提升甲苯 η_D、CO_2 M 及 CO_2 生成率，其中又以 383、403、423、473 及 573 K 等四個溫度最為明顯，UVC 又明顯高於 VLL。在 UVC 下，甲苯 η_D 可由 383 K 的 9.37 %提升至 573 K 的 39.31 %，CO_2 M 則可由 383 K 的 7.47 %提升至 573 K 的 29.82 %。

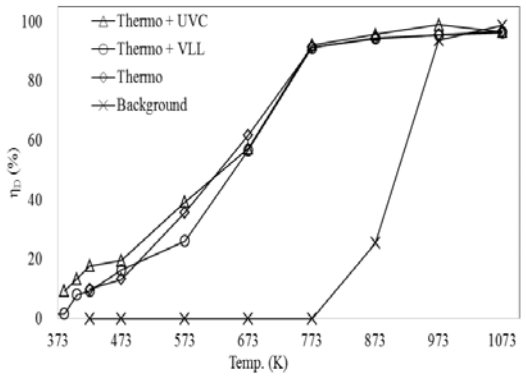


Fig. 15 Thermo-photo catalytic degradation of toluene (η_D) using 10 wt.% $KMnO_4$/ K-OMS-2/Al_2O_3 catalyst at different temperature and light sources.

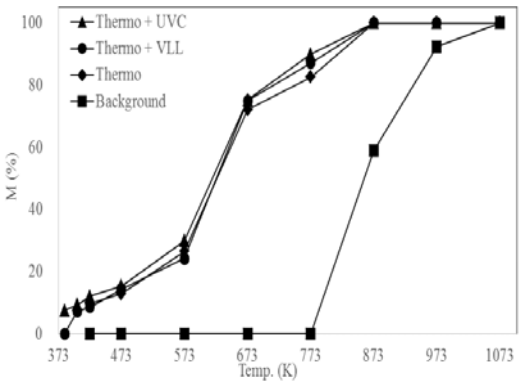


Fig. 16 CO_2 mineralization rate (M) from thermo-photocatalytic degradation of toluene using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 catalyst at different temperature and light sources.

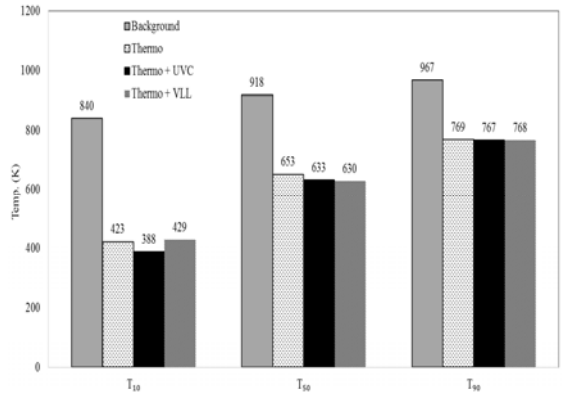


Fig. 17 T_{10}、T_{50} and T_{90} from thermo-photocatalytic degradation removal efficiency of toluene (η_D) using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 catalyst.

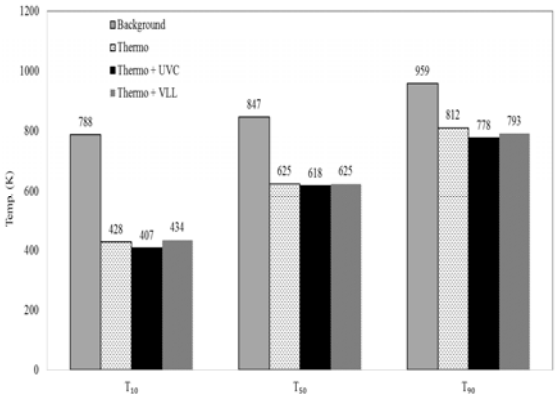


Fig. 18 T_{10}、T_{50} and T_{90} of CO_2 mineralization rate (M) from thermo-photocatalytic degradation of toluene using 10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 catalyst.

四、結論

本研究以超臨界流體法製備鉀錳礦奈米材料做為熱光觸媒，以 $KMnO_4$ 與 K-OMS-2 共合成觸媒，同時鑑定觸媒結構及材料特性，再進行熱催化測試及熱光催化協同反應測試，其結論如下：

1. 共合成觸媒特性分析結果顯示，經 $KMnO_4$ 調節 K-OMS-2 之觸媒，其鉀與錳含量明顯較高，為鉀錳礦材料觸媒，且生成型態從奈米桿狀經調節後為奈米球態。UV-Vis 分析結果得知，在紫外光波段出現優異的吸收波段，最佳吸光值約在 200- 400 nm。BET 分析結果可得知以 10 wt.% $KMnO_4$ 共合成之觸媒塗於在 Al_2O_3 上後其 BET 有最大值 205.29 m^2/g。

2. 在 SV=633 h^{-1} 下不同反應溫度之熱催化反應可知，以 10 wt.% $KMnO_4$ 調節合成之觸媒(10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2)具有最佳的甲苯 η_D 及 CO_2 M，873K 後幾乎可達 100 %。甲苯於中低濃度(479 ppmv)以下時，顯示具有最佳甲苯 η_D 及 CO_2 M，反應濃度越低，其催化效率則越高。

3. 熱光催化測試下，加入光源輔助(UVC、VLL)進行二階段熱光催化後，可於更低溫環境下相對提升甲苯 η_D 及 CO_2 M，其中又以 383~573 K 之間最為明顯，UVC 又明顯優於 VLL。經由不同 SV 條件下，推導出熱催化反應動力方程式符合一階反應，其反應常數 k 值之活化能為 30.33 kJ/mol，頻率因子為 50.18 s^{-1}。

4. 由本研究成果可知，添加 $KMnO_4$ 於超臨界條件下與 K-OMS-2 材料共合成獲得之鉀錳礦奈米材料可改善傳統水熱合成法耗時且效果較低等問

題。除可提升熱光催化效益外，與傳統焚化氣化比，可有效降低 200 ℃以上的處理溫度(100 %礦化時)，於處理工廠廢氣上具有節約能源及提升效益之功能。

5. 綜合以上研究結果，歸納出本研究最適化之熱光催化條件為 SV = 633 hr^{-1}、光源為 UVC、10 wt.% $KMnO_4$/K-OMS-2/Al_2O_3 觸媒於中低濃度(479 ppmv)中反應，可於 778 K 時達到 CO_2 礦化率 90 %，同時甲苯 η_D 於 767 K 時即可達 90 %。而於 873 K 後甲苯去除率及 CO_2 礦化率均已達 100 %。

五、致謝

本計畫經費承科技部研究計畫 MOST 104-2628-E-197-001-MY3 經費補助，使本研究能順利進行，特此致謝。

六、參考文獻

1. 梁博傑，「以觸媒氧化方式處理VOC有機揮發性氣體理論及實例簡介」，工業污染防治工程實務技術研討會 (1999)。
2. 談駿嵩，“超臨界流體的應用”，科學發展，359，12-17 (2012)。
3. 黎龔，「微奈米桿狀分子篩之光電特性及光熱催化效率研究」，國立宜蘭大學環境工程學系碩士論文 (2016)。.
4. Ho, P.H., Lee, S.C., Kim, J., Lee, D., Woo, H.C., “Properties of a manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) for adsorptive desulfurization of fuel gas for fuel cell applications,” Fuel Processing Technology, 131, 238-246 (2015).
5. Li, Y., Hou, J., Liu, L., Lv, H., Zhao, X., “Tuning the K^+ concentration in the tunnel of OMS-2 nanorods leads to a significant enhancement of the catalytic activity for benzene oxidation,” Environmental Science & Technology, 47 (23), 13730–13736 (2013).
6. Lee, C.H., Nam, B.A., Choi, W.K., Lee, J.K., Choi, D.J., Oh, Y.J., “Mn:SnO_2 ceramics as p-type oxide semiconductor,” Materials Letters, 65, 722–725 (2011).
7. Liua, G., Liao, S., Zhu, D., Cui, J., Zhou, W., “Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene film with manganese oxide OMS-2,” Solid State Sciences, 13, 88-94 (2011).
8. Baldi, M., Milella, F., Gallardo-Amores, J.M., Busca, G., “A study of Mn–Ti oxide powders and their behavior in propane oxidation catalysis,” Journal of Materials Chemistry, 8, 11, 2525-2531 (1998).
9. Yu, C., Zhu, M., Q, Chen, J., Shen, Y. Y., Zhao, J., Tang, Y., Chen, X. Z.,“Solvent-free oxidation of cyclohexene over catalysts Au/OMS-2 and Au/La-OMS-2 with molecular oxygen,” Original Research Article Chinese Journal of Catalysis, 29 (11) , 1127-1132 (2008).

以循環經濟觀點評估蛋殼回收再利用之效益

李琳*、李育明**

摘要

近期國內正興起強調「資源可持續回復，循環再生」的循環經濟倡議，其中，更以蔡英文總統於就職演說時宣示之「要讓台灣走向循環經濟的時代，把廢棄物轉換為再生資源」，最具可行性與執行效益。本研究擬就循環經濟觀點，探討蛋殼的回收再利用效益。依據行政院農委會 2017 年的農業統計年報顯示：雞蛋產量約 75 億顆，廢棄蛋殼估計約 4.8 萬噸。從循環經濟的角度，將蛋殼收集進行回收再利用，一方面可以達到垃圾減量，另一方面則可增加經濟效益及避免環境污染。

蛋殼的成分為碳酸鈣(Calcium Carbonate,$CaCO_3$)，經煅燒(calcined)後主要成分轉變為氧化鈣(Calcium Oxide,CaO)，無論是蛋殼或其煅燒產物都具有再利用的功能性成分，本研究主要係將廢棄蛋殼以燒結爐煅燒前後研製成粉末產物之應用為考量。實驗結果顯示，蛋殼在不同溫度煅燒後之收率會隨著溫度上升而減少，當溫度達到 1200℃時產生約為蛋殼重量 60%的蛋殼粉；觀察其 pH 值與氧化鈣(CaO)發現會隨著煅燒溫度上升而增加。經進一步測試，其抗菌效果與農藥去除能力頗佳。

廢棄蛋殼在生命週期評估過程中，除了造成垃圾量的增加外，蛋殼中殘留的蛋液及蛋殼膜容易腐敗變質，衍生臭味不僅對環境造成負擔也因此造成消費者、當地居民、附近衛生環境、焚化廠、垃圾堆積場、有機廢棄物處理廠等社會環境的衝擊與負擔，故本研究將蛋殼回收再利用並開發成不同之再生產品，延長其生命週期，以創造邊際效益。

本研究除了蛋殼衍生產品之實驗室檢驗外，也嘗試建構簡化之生命週期評估架構，期能分析蛋殼「從墳墓到搖籃」的環境衝擊，以進一步比較蛋殼直接廢棄與循環再利用之環境效益。亦即就兼顧環境與經濟效益之概念，探討蛋殼回收再利用之循環經濟效益。

【關鍵詞】蛋殼、氧化鈣、循環經濟、生命週期評估、從墳墓到搖籃

---

*國立臺北大學自然資源與環境管理研究所 碩士生；
一品國際生物技術股份有限公司 技術總監

**國立臺北大學自然資源與環境管理研究所 特聘教授兼所長

一、前言

根據 2017 年 Better Business, Better World(BSDC)指出，循環經濟(circular economy)將是未來全球經濟模式的新主流。過去近百年來，全球的商業發展在「開採、製造、使用、丟棄」的線性經濟下，廠商為了刺激消費，產品不斷推陳出新，消費者也習慣汰舊換新，這種「用完即丟」的經濟法則，不僅造成地球資源耗竭，同時產生了各式廢棄物。然而地球資源不會源源不絕，廢棄物也不會憑空消失，顯然傳統的線性經濟已經走到盡頭，取而代之的是強調「資源可持續回復，循環再生」的循環經濟模式。

台灣走過高速經濟成長的年代，但付出的代價是自然資源過度開採及環境遭到大量破壞。為了與國際接軌並創造經濟與環保雙贏，蔡英文總統於就職時宣示「要讓台灣走向循環經濟的時代，把廢棄物轉換為再生資源」。而廢棄蛋殼的主要成分是碳酸鈣($CaCO_3$)，將其加工或煅燒成氧化鈣(CaO)可轉化為具有價值的各項產業資源。2017 年蔡政府將循環經濟列為「五加二產業創新」政策之一。亦即蛋殼回收再利用符合國家「五加二策略產業」中的循環經濟。

因緣際會下接觸到貝殼粉，係日本學者澤井淳先生的研究，其主要是利用貝殼在高溫下加熱處理，觀察貝殼中的碳酸鈣($CaCO_3$)與氧化鈣(CaO)的成分對於微生物生長的研究。

結果顯示高溫處理後的貝殼粉對於細菌繁殖具有抑制效果；另外以貝殼粉懸濁液清洗蔬果對於細菌數的降低也有明顯的作用。透過文獻了解貝殼粉的有效性，發現其在農藥的去除與抗菌實驗上，仍有一些不足的地方，故啟發吾人開始深入研究台灣本土廢棄蛋殼的決心。

二、文獻回顧

雞蛋取得容易用途廣泛，營養價值一應俱全，是日常生活飲食中不可或缺的一環，然而伴隨著雞蛋消費所產生大量之廢棄蛋殼，亦成為一個極待解決之難題。蛋殼上有類似網狀纖維的孔洞，鈍端密，銳端疏(Bellairs and Boyde,1969)；蛋殼未煅燒前的主要成分為$CaCO_3$(94%)，於600°C煅燒時開始反應，溫度達到800°C時煅燒完成，此時蛋殼中主要成分為CaO(95.91%)，次要成分為MgO(1.5%)與C(2.5%)(Köse and Kivanc,2011)。以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope,SEM)觀察蛋殼之表面結構，發現煅燒前之結構為一般不規則晶體結構極細微氣孔，煅燒後之結構因CO_2的去除而產生較大之孔隙，小晶粒燒結形成大晶粒，大晶粒聚集成為相互連結的骨架結構而造成大孔隙產生。(Jai *et al.*, 2007; Witoon, 2011) 如圖1與圖2所示。

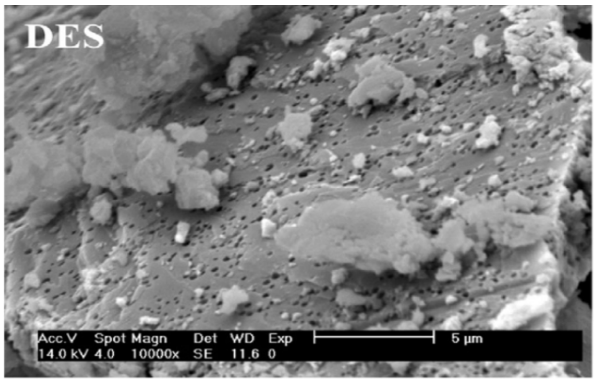


圖 1　乾燥蛋殼表面結構圖(SEM)

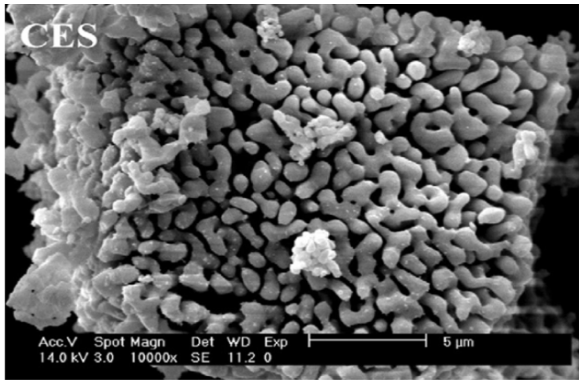


圖 2　煅燒蛋殼表面結構圖(SEM)

資料來源：Witoon2011

(一) 蛋產業概況與廢棄蛋殼處理

台灣地區，蛋雞飼養量 39,646 千隻(農業統計年報，2017)，蛋雞飼養者 1,473 戶(中華民國養雞協會，2015)，蛋雞場大多集中在中南部各縣市，主要產地的產量比例以彰化縣為最高，其次為屏東縣及台南市。根據農業統計年報資料顯示，2011 年雞蛋年產量為 66.8 億顆，到了 2017 年之年產量躍升至 75 億顆，如圖 3，顯示國人雞蛋消費量續呈增勢。



圖 3　台灣地區雞蛋年供給量(2011~2017 年)

資料來源：農業統計年報/本研究整理繪製

台灣地區雞蛋的供給量逐年增加，同時，蛋殼廢棄物的數量亦呈正比例成長。蛋殼約佔全蛋重量的 10~11% (Rivera et al.,1999)，厚度約 0.2~0.4mm (許和劉，2005)，全蛋重量約 60g/顆，以此推算 2017 年約產生 4.8 萬噸之蛋殼。我國對蛋殼的處理方法有：(1)一般廢棄物處理(2)回收製成肥料或飼料添加劑(3)未經處理任意丟棄。而蛋殼中殘留的蛋液及蛋殼膜容易腐敗變

質，衍生臭味不僅對環境造成負擔(Wei *et al*., 2009)，也造成垃圾量的增加。目前歸納其難處理之關鍵在於收集與運輸的費用偏高、且需額外增設蛋殼處理廠，以及台灣對廢棄蛋殼作為循環再利用的原料需求與應用不了解。

(二) 蛋殼回收再利用

依據前人的研究文獻，蛋殼經水洗粗碎及燒結爐煅燒後再碎為細粉，以供作為飼料之礦物質添加物(張，1986)。蛋殼中含有大量碳酸鈣，可作為飼料中鈣質來源之添加物，在動物試驗中，當大豆蛋白為豬主要蛋白質來源時，以蛋殼粉作為鈣源，較純碳酸鈣有較佳之消化率，且對於鎂及粗脂肪消化能力亦無不良影響(Schaafsma and Beelen, 1999)。蛋殼經高溫煅燒後可作為生物柴油之催化劑，達到高效能與重複使用之效果，降低成本同時解決環境問題(Wei *et al*., 2009)。以蛋殼作為吸附劑可吸附水中之重金屬(郭，2008；杜，2011；張，2015；Yeddou and Bensmaili, 2007；Mezenner and Bensmaili,2009)。蛋殼以高溫煅燒後，其產物溶於水會產生具有殺菌能力的高鹼性水溶液，可用於截切蔬果殺菌與保鮮(蕭 ，2015)。

(三) 蛋殼生命週期評估

生命週期評估(Life cycle assessment,LCA)又稱為環境生命週期評估(E-LCA)，在生命週期評估裡所稱的產品指的是商品與服務，其評估目的在解決產品的環境問題及產品整個生命週期中所帶來的潛在環境影響。產品或服務的生命週期包括從原料開採、加工、製造、運送、使用、再利用、維護、回收以及最終處置等所有階段，亦即搖籃到墳墓(cradle-to-grave)。

根據「CNS/ISO 14040環境管理－生命週期評估－原則與架構」之描述，生命週期評估可分為：目標與範疇界定(Goal and Scope Definition)主旨在於明確定義評估作業之目的與範圍。生命週期盤查分析(Life Cycle Inventory Analysis, LCI)包括資料蒐集及相關之計算程序，並以量化整體生產系統之各類投入與產出為分析目標。生命週期衝擊評估(Life Cycle Impact Assessment, LCIA)利用盤查分析結果，以評估量化產品於生命週期造成環境衝擊之程度。生命週期闡釋(Life Cycle Interpretation)主要整合盤查分析及衝擊評估等結果，以彙整報告、作為內部生產改善參考或進行直接應用之依據。(經濟部工業局，2015)

根據前人資料顯示，蛋殼多數未經處理直接丟棄，因而產生臭味與增加垃圾量，衍生環境相關問題，而本研究係將廢棄之蛋殼收集回收，經過乾燥球磨或高溫煅燒等流程，將其開發為再生產品，延長其生命週期，讓蛋殼由原本的「從搖籃到墳墓」轉變為「從墳墓到搖籃」，以利友善環境與提升經濟效益，如圖 4。

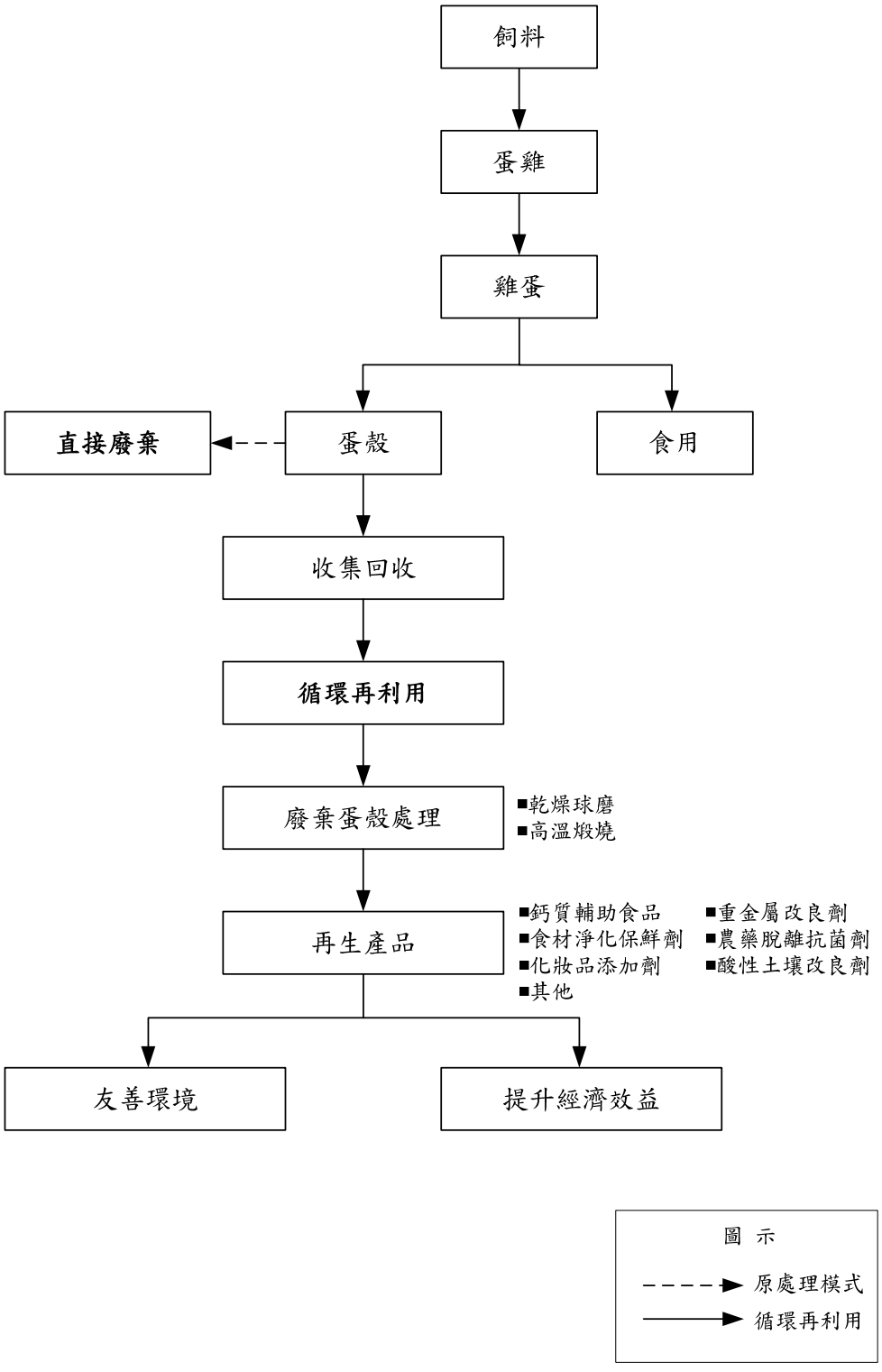


圖 4　蛋殼生命週期評估架構　資料來源：本研究整理繪製

三、研究方法

本研究之原料係回收自台灣優良農產品標章(Certified Agricultural Standards,CAS)蛋品廠之廢棄蛋殼。將 CAS 蛋品廠之蛋殼收集後，經淨化池清洗乾淨並瀝乾備用，以烘箱 100℃乾燥 15 分鐘後，分別進行直接球磨或依不同溫度定溫煅燒後球磨等步驟。本研究主要係以煅燒前後球磨之粉末加以應用，分別進行(1)不同煅燒溫度後之蛋殼收率(2)不同煅燒溫度對 pH 值之變化(3)不同煅燒溫度對氧化鈣(CaO)含量之影響(4)抗菌能力(5)農藥去除率等試驗，做為未來再利用之依據。本研究使用之實驗設備有淨化池、烘箱、燒結爐、球磨機、pH meter、抽氣櫃、精密天平、培養基、定量瓶、漏斗、燒杯、吸管、水浴鍋、指示劑、無菌操作台、高壓殺菌釜、恆溫培養箱、均質機…等。本研究之實驗架構，如圖 5 所示。

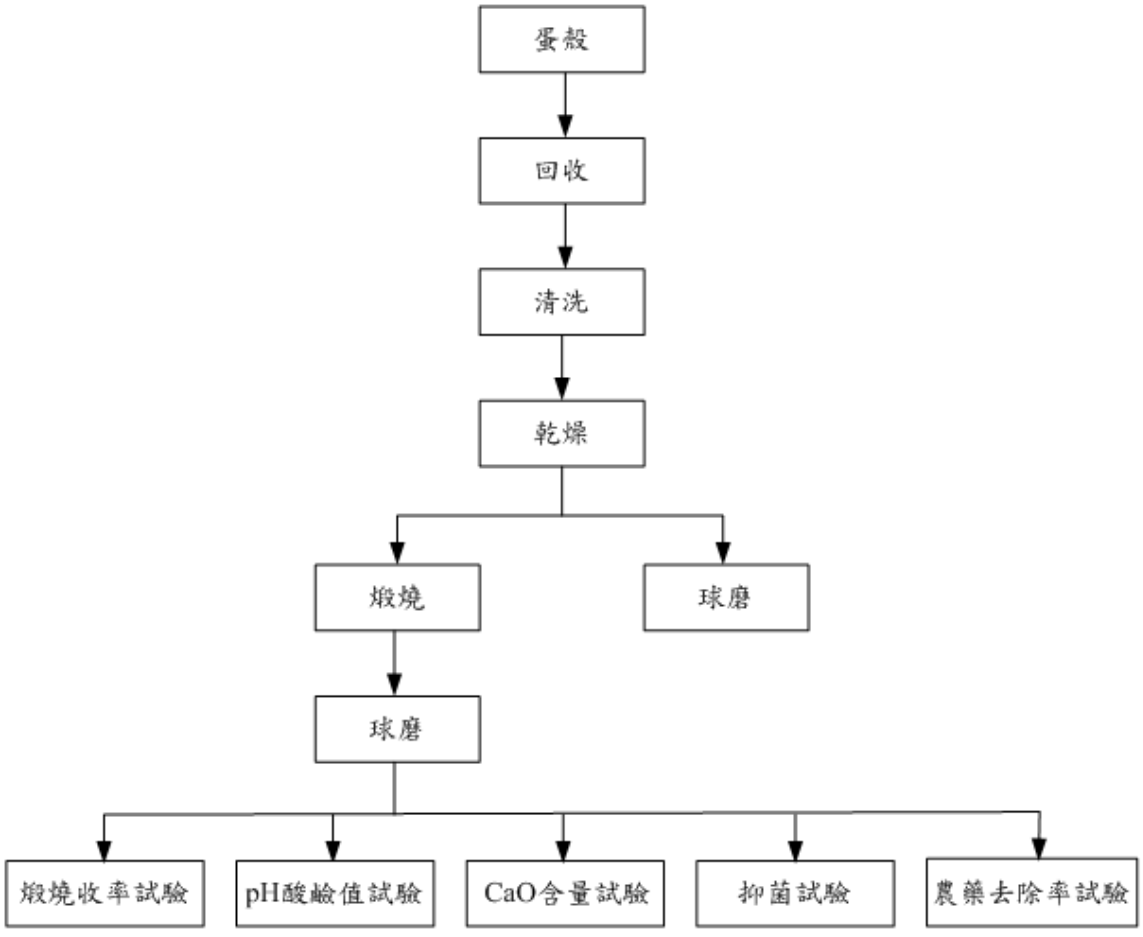


圖 5　蛋殼實驗架構　資料來源：本研究整理繪製

(一)不同煅燒溫度之蛋殼收率試驗

取自 CAS 蛋品廠回收之蛋殼，將其置入淨化池水中清洗後瀝乾，以烘箱 100℃約 15 分鐘烘乾，秤取各 1,000 公克之乾燥蛋殼至燒結爐煅燒，分別定溫 600℃、800℃、1000℃、1200℃等不同溫度各進行加熱煅燒 45 分鐘。觀察煅燒後之實驗變化，發現隨著溫度升高，蛋殼外觀顏色與收率也會跟著改變。待不同溫度煅燒之蛋殼灰分(ash)冷卻後將其球磨成粉末，分別置於儲存瓶中備用。

(二)不同煅燒溫度之蛋殼 pH 值變化

分別秤取100℃乾燥之蛋殼粉與定溫600℃、800℃、1,000℃、1,200℃等不同溫度煅燒之蛋殼粉與蒸餾水配製成濃度1g：1000ml的蛋殼粉水溶液，接著分別以pH meter測試其水溶液之酸鹼值，發現在相同濃度下，不同溫度煅燒之蛋殼粉水溶液，其煅燒溫度越高，則pH值也會越高。

(三) 不同煅燒溫度之蛋殼 CaO 含量

本實驗參考食品檢驗分析檢定完全寶典第一版之研究方法，依過錳酸鉀滴定法定量碳酸鈣試樣中氧化鈣的測定法。

實驗方法如下：分別秤取100℃乾燥之蛋殼粉與定溫600℃、800℃、1,000℃、1,200℃等不同溫度煅燒之蛋殼粉，放入燒杯中，加入20 ml蒸餾水與1 ml 36% HCl，加熱溶解。將濾液置於燒杯中，然後加入5% $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液50 ml，實驗若出現沉澱，可滴HCl使之溶解。接著加熱至70~80℃，並加入2~3滴甲基橙，使溶液呈紅色後，再慢慢滴入10 % NH_4OH，不停攪拌，直至變成黃色並有CaC_2O_4沉澱及氨味逸出為止。過濾後將草酸鈣沉澱物以蒸餾水洗滌2~3次後，取出沉澱物以稀硫酸溶解至三角錐瓶中，再以蒸餾水洗滌 1~2 次。最後將溶液加熱至70~80℃，用0.1N$KMnO_4$標準溶液滴定至微紅色且維持30 秒不退色即為終點。除了上述實驗之數據，本研究也委外進行以1200℃煅燒蛋殼灰分(礦物質含量)之測定，其實驗結果參考台美檢驗公司之報告編號：0027P91。

(四) 抗菌試驗

以蛋殼粉水溶液分別對下列五項菌種進行抗菌試驗，取 0.5g 經煅燒1200℃的蛋殼粉與 1000ml 蒸餾水配製成蛋殼粉水溶液，經分別接種 0.5ml 的沙門氏桿菌(S.choleraesuis)4.90×10^5；綠膿桿菌(P.aeruginosa)6.67×10^5；金黃色葡萄球菌(S.aureus)4.40×10^5；大腸桿菌(E.coli) 3.57×10^5；出血性大腸菌(O157：H7)7.00×10^5 CFU/ml 等試驗菌液於 100ml 之蛋殼粉水溶液中混合均勻，待 10 分鐘後，測試其殘菌數，即為實驗結果。

(五) 農藥去除率試驗

取經煅燒 1,200℃的蛋殼粉末分別對下列十種農藥進行去除率試驗，包含 1.陶斯松(Chlorpyrifos)；2.愛殺松(Ethion)；3.賽洛寧(Cyhalothrin)；4.百滅寧(permethrin)；5.賽扶寧(Cyfluthrin)；6.加保扶(Carbofuran)；7.納乃得(Methomyl)；8.易達胺(Imidacloprid)；9.新殺蹣(Bromopropylate)；10.因得克(Indoxacarb)等。

本實驗之檢驗方法參考：

(1)食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法(三)100 年 12 月 19 日署授食字第 1001904771 號公告。

(2)食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法(四)100 年 12 月 19 日署授食字第 1001904777 號公告。

實驗流程如下：

分別取 180g 青江菜以 5,000ml 稀釋蛋殼粉樣品(5g/5,000ml)進行試驗。

首先將青江菜分別浸泡十種農藥，取煅燒 1,200℃的蛋殼粉末與蒸餾水配製成蛋殼粉水溶液(濃度：1g：1,000ml)，接著青江菜以蛋殼粉水溶液清洗後，過濾清洗液，再以均質機攪碎青江菜，最後進行萃取，並分別取得農藥之回收率，計算去除率，如圖 6 所示。本實驗共分成三組進行試驗，分別為，空白組：無浸泡農藥之青江菜；對照組：浸泡農藥之青江菜直接以清水清洗；實驗組：浸泡農藥之青江菜以蛋殼粉水溶液清洗。



圖 6　農藥去除實驗流程圖　資料來源：本研究拍攝整理

四、結果與討論

(一) 不同煅燒溫度蛋殼之收率與外觀顏色變化結果

蛋殼煅燒的化學反應式：$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$ (煅燒)蛋殼煅燒後的收率結果顯示，100℃乾燥烘乾時收率沒有變化，但經定溫600℃煅燒45分鐘後，其收率為88.61%，隨著溫度增加，收率有降低的情形，當溫度達1,200℃定溫煅燒45分鐘後，其收率降至60.35%，如表1。

$$收率=\frac{煅燒後蛋殼重量}{烘乾後蛋殼重量}\times 100\%$$

蛋殼煅燒後的外觀顏色變化，100℃乾燥烘乾時外觀顏色無變化，但經不同溫度煅燒後可得不同白色程度的蛋殼灰分，由後續實驗得知該灰分為含氧化鈣之固狀結晶體，隨著煅燒溫度上升，氧化鈣含量跟著增加，顏色也會越來越白。由圖片中可觀察到顏色由無變化→灰→漸白→白，當溫度達1,200℃時其外觀顏色呈現雪白色，如圖7。

表 1　蛋殼不同煅燒溫度之收率

煅燒溫度不同造成收率之變化					
煅燒溫度(℃)	100	600	800	1,000	1,200
收率(%)	100	88.61	73.38	68.97	60.35

資料來源：本研究整理繪製

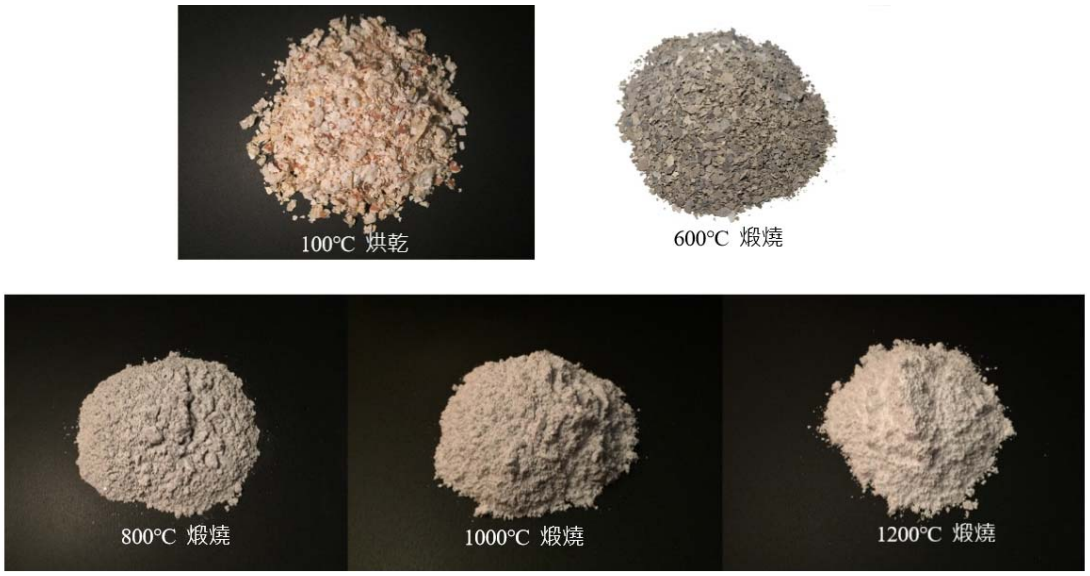


圖 7　蛋殼煅燒溫度與外觀顏色變化　資料來源：本研究拍攝整理

(二) 不同煅燒溫度之蛋殼 pH 值變化結果

根據表 2 的結果顯示，在蛋殼粉與蒸餾水比例 1g：1,000ml 的濃度條件下分別對 100℃與不同煅燒溫度之蛋殼粉水溶液進行酸鹼值測試，發現 100℃乾燥烘乾之蛋殼 pH 值為 8.6，為弱鹼性，隨著溫度增加，pH 值也跟著增加，當煅燒溫度為 1,200℃時，其 pH 值高達 13.5，呈現強鹼性，由此可知煅燒溫度與 pH 值成正比例增加。

表 2　不同煅燒溫度對蛋殼粉水溶液 pH 值之改變

不同煅燒溫度對蛋殼粉水溶液 pH 值之變化(1g：1,000ml)					
煅燒溫度(℃)	100	600	800	1,000	1,200
pH 值	8.6	10.1	11.5	12.3	13.5

資料來源：本研究整理繪製

(三) 不同煅燒溫度之蛋殼氧化鈣(CaO)含量百分比結果

根據食品檢驗分析檢定完全寶典第一版之研究文獻，蛋殼利用高溫煅燒後，會將 $CaCO_3$ 轉變成 CaO，由實驗數據得知 100℃乾燥烘乾之蛋殼 CaO 含量為 32.52%，當煅燒溫度達 1,200℃時，其 CaO 含量高達 98%，如表 3 所示。本研究也委外進行 1,200℃煅燒蛋殼粉之 CaO 與礦物質含量試驗，結果顯示 CaO 含量高達 98.88%，其結果與本實驗相符，如表 4。

表 3　不同煅燒溫度對蛋殼粉氧化鈣含量之影響

不同煅燒溫度對蛋殼粉中氧化鈣含量之變化					
煅燒溫度(℃)	100	600	800	1,000	1,200
CaO(%)	32.52	63.32	78.37	89.94	98.08

資料來源：本研究整理繪製

表 4　煅燒 1,200℃蛋殼粉之 CaO 與礦物質含量分析

成份		含量(μg/g)	百分比(%)
氧化鈣 CaO	Calcium Oxide	758,800.00	98.886
鎂 Mg	Magnesium	8,002.00	1.042
鈉 Na	Sodium	570.80	0.074
鉀 K	Potassium	129.60	0.016
鐵 Fe	Iron	6.67	-
鋅 Zn	Zine	3.79	-

資料來源：台美檢驗報告編號：0027P91/本研究整理繪製

(四) 抗菌試驗結果

本次實驗樣品為 1,200℃煅燒之蛋殼粉對五種試驗菌株之抗菌情形，將其分別接種沙門氏桿菌(*S.choleraesuis*)4.90×10^5；綠膿桿菌(*P.aeruginosa*)6.67×10^5；金黃色葡萄球菌(*S.aureus*)4.40×10^5；大腸桿菌(*E.coli*) 3.57×10^5；出血性大腸菌(O157：H7) 7.00×10^5 CFU/ml，與蛋殼粉水溶液中均勻混合 10 分鐘後，測試其殘菌數，結果顯示本次實驗之五種試驗菌種之殘菌數均小於 10 CFU/ml，抗菌率高達 99.9%，顯示蛋殼粉抗菌效果極佳，如表 5。

表 5 蛋殼粉之抗菌試驗

試驗菌株 (CFU/ml)	*S.choleraesuis*	*P.aeruginosa*	*S.aureus*	*E.coli*	O157：H7
接種菌株	4.90× 10^5	6.67 × 10^5	4.40× 10^5	3.57 × 10^5	7× 10^5
抗菌率(%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

資料來源：本研究整理繪製

(五) 農藥去除率試驗

本次實驗樣品以1,200℃煅燒之蛋殼粉水溶液(濃度：1g：1,000ml)為主軸，委託杜夫萊茵公司依據食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法(三)(四)進行試驗，偵測極限為0.01ppm，由實驗數據可得知農藥的去除率高達94.8~99.1%，如表6所示。(備註：空白組：無浸泡農藥之青江菜；對照組：浸泡農藥之青江菜直接以清水清洗；實驗組：浸泡農藥之青江菜以蛋殼粉水溶液清洗)。

表 6 蛋殼粉之農藥去除率試驗

檢驗項目；單位(ppm)	空白組	對照組	實驗組	回收率(%)	去除率(%)
陶斯松 Chlorpyrifos	N.D.	36.6	0.33	90.4	99.1
愛殺松 Ethion	N.D.	26.2	0.23	94.5	99.1
賽洛寧 Cyhalothrin	N.D.	12.0	0.25	108.0	97.9
百滅寧 permethrin	N.D.	11.0	0.27	80.0	97.5
賽扶寧 Cyfluthrin	N.D.	11.8	0.20	101.0	98.3
加保扶 Carbofuran	N.D.	11.7	0.44	109.0	96.2
納乃得 Methomyl	N.D.	7.78	0.34	100.0	95.6
易達胺 Imidacloprid	N.D.	7.90	0.37	96.0	95.3
新殺蹣 Bromopropylate	N.D.	14.2	0.74	100.0	94.8
因得克 Indoxacarb	N.D.	28.0	0.85	100.0	97.0

資料來源：杜夫萊茵公司檢驗報告編號：11-0928-023-01-A 與 13-0411-1026-01/本研究整理繪製

(六) 綜合討論

蛋殼含有豐富的碳酸鈣，依據前人的文獻了解，以蛋殼粉作為鈣源，較純碳酸鈣有較佳之消化率，且對於鎂及粗脂肪消化能力亦無不良影響，故可利用生物技術將其開發成鈣質輔助食品。蛋殼煅燒後之產物的運用也很廣泛，所謂煅燒(calcined)係指高溫下使原料產生物理與化學變化的過程，蛋殼經高溫煅燒處理後，其碳酸鈣($CaCO_3$)轉變成氧化鈣(CaO)，因而提高其pH值，此外煅燒後之蛋殼粉顆粒十分接近活性碳，具有吸附低分子量物質的能力，進一步分析可抑制微生物之生長與脫離農藥。另外 Liu *et al*(1997)等人之研究文獻指出氧化鈣(CaO)溶於水後，可產生活性氧(Reactive Oxygen Species,ROS)，而活性氧(ROS)因具有強氧化能力可攻擊細菌與有害物質，進而產生抗菌與農藥脫離等作用，所以歸納高溫煅燒蛋殼粉之農藥脫離抗菌機制為：(1)高 pH 值創造微生物及有害物質不易生長的環境；(2)粒徑變小，表面積增大，如同活性碳般具吸附能力；(3)產生活性氧(ROS)可攻擊有害物質。

生命週期評估中，就蛋品而言，從母雞下蛋、篩選、清洗、包裝、運送、買賣、消費者、使用、蛋殼廢棄、蛋殼再利用、煅燒(或其它處理)、蛋殼再生產物之應用等，接著進入另一項產品之生命週期。而社會生命週期評估(S-LCA)為另一種以社會衝擊(和潛在影響)之評估技術，其目的在評估產品的社會經濟面向以及其生命週期中潛在所帶來的正面或負面影響。並藉由考量與利害關係人直接或間接地影響，探討企業的行為、社會經濟的影響或社會環境衝擊等，因此其對象除產品與服務，並進一步衍生至一般議題的探討。

我們既然知道生命週期評估與社會生命週期評估的不同，本研究將蛋殼的生命週期評估由產品端擴及至社會與環境的影響。對蛋殼廢棄物來源之蛋品廠商而言，將廢棄之蛋殼，轉換成有價值的原料，可省下原本清運與處理所需的支出，轉附加於蛋殼的邊際價值，不僅可延長其生命週期，亦可增加蛋殼回收再利用後所產生之經濟價值，吸引蛋品生產廠商願意延長蛋殼之生命週期，以減少廢棄物之處理成本，並創造較佳的收入。以前述台灣 2017 年產生廢棄蛋殼估計約 4.8 萬噸，經回收再利用後約可產生高達數億，甚至是數十億元的邊際效益。

生命週期評估是一種環境管理技術工具，在其評估產品「從搖籃到墳墓」的生命週期中，整體過程對環境所可能產生之影響，其評估結果可提供產品整體之綠色資訊。對於日益重視產品環保特性之國際趨勢，應積極投入生命週期評估應用與推廣，以掌握產業與環境「永續發展」之先機。

五、結論

本研究係將蛋品廠之廢棄蛋殼回收再利用，以循環經濟的觀點，透過生命週期評估，探討蛋殼回收再利用之效益。結論歸納上述之研究結果並呼應研究目的，就撰寫之資料蒐集與研究結果，冀望能給予後續研究者提供建議及參考。

重要成果與發現：1.目前已經有坊間公司開發出蛋殼鈣產品，且市售反應佳。2.蛋殼煅燒後回收良率較預期高，經濟效益後勢頗佳。3.蛋殼製程時煅燒溫度越高，產品之 pH 值越高，在高 pH 值環境，微生物及有害物質不易生長，對未來設計相關產品有很大幫助。4.蛋殼製程時煅燒溫度越高，產品之氧化鈣(CaO)含量越高，氧化鈣溶於水後，可產生活性氧(ROS)，而活性氧具有強氧化能力可攻擊細菌與有害物質。5.實驗數據顯示抗菌效果，高達 99.9%。6.農藥去除率亦高達 94.8~99.1%。目前已經開發出的市售產品為農藥脫離抗菌保鮮劑。

後續研究規劃：除了蛋殼本身之成分與煅燒後之產物利用外，未來將投入更多的研發技術，致力於研究蛋殼的完全利用，繼續精進蛋殼膜之萃取技術，提取具有活化細胞與抗氧化等功能的膠原蛋白和胜肽成分，並將其運用於肌膚保養品與保健食品...等的開發，提升未來產品利用的廣度。

推動循環經濟效益的要件中，加值再利用技術扮演著重要角色。應用蛋殼本身的碳酸鈣($CaCO_3$)成分，經安全性評估後，以創新之生物加工技術改良為鈣質輔助食品、面膜、保養品、重金屬吸附劑...等；另煅燒後的蛋殼具有氧化鈣(CaO)成分，可用來作為食材淨化保鮮劑、農藥脫離抗菌劑、化妝品添加劑、酸性土壤改良劑及其它...等，用途廣泛多元。因此無論是蛋殼本身或其煅燒產品皆可將原本被視為無用的廢棄物，再次回流入產品的產業鏈和供應鏈，擁有循環再生的價值。藉著清除廢棄產物與避免自然環境汙染來達到零廢棄物之目標，並創造循環經濟之價值。

就蛋的生命週期而言，其供應鏈組織從生產、處理到販售均會影響蛋之環境生命週期評估。尤其以蛋殼廢棄物的產生對環境之影響與衝擊最為重要，綜觀以往蛋殼通常被直接廢棄，衍生環境相關問題，而本研究係將廢棄蛋殼收集回收，將其開發為再生產品，延長其之生命週期，讓蛋殼由原本的「從搖籃到墳墓」轉變為「從墳墓到搖籃」，不僅友善環境，更創造了循環經濟效益。蛋殼未來之研究亦會繼續運用生命週期評估作為後續之研究重點。

六、參考文獻

中文文獻：

1. 台灣食品資訊期刊(2018)，No.283，2 月/3 月號，第 22-26 頁。
2. 杜佳瑾(2011)，廢棄蛋殼對水溶液中亞甲基藍染料之吸附特性研究，屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文。
3. 林慶文(1983)，蛋之化學與應用，第 1-4，9-17 頁，華香園出版社。
4. 吳盛忠(2015)，廢棄物管理未來展望從資源循環至循環經濟，綠基會通訊第 40 期，第 2-4 頁。
5. 吳柏毅(2017)，論發展循環經濟之機會與挑戰，國立清華大學經營管理碩士在職專班碩士論文。
6. 食品檢驗分析檢定完全寶典第一版(2005)，第 44-49 頁，台中文野出版社。
7. 食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法(三)100 年 12 月 19 日署授食字第 1001904771 號公告。
8. 食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法(四)100 年 12 月 19 日署授食字第 1001904777 號公告。
9. 許錦泉、劉美琴(2005)，烘焙食品製作初版，實用技能班食品經營科課程教材小組，p39~42。
10. 曾道一、賈宜琛(2008)，第三版食品科學概論，新文京開發出版公司。
11. 郭思吟(2008)，蛋殼廢棄物吸附水溶液之重金屬能力，東海大學畜產與生物科技系碩士論文。
12. 張勝善(1986)，蛋品加工學，第 21-25，68-78 頁，華香園出版社。
13. 張凱婷(2015)，廢棄蛋殼與鍛燒蛋殼對水溶液中銀與鎳之吸附能力，東海大學畜產與生物科技系碩士論文。
14. 澤井淳(2001)，貝殻を資源として利用する微生物制御の新展開，神奈川工科大学広報 118 期，神奈川工科大學。
15. 謝豪晃(1988)，探討蛋形成與蛋殼品質的問題，77 年度氰胺公司春季飼生物科技系碩士論文。

英文文獻：

1. Bellairs, R., and A. Boyde. 1969. Scanning electron microscopy of the shell membrane of the hen’s egg. Z. Zellforsch. 96:237-249.
2. Jai, P. H., J. S. Wook, Y. J. Kyu, K. B. Gil, and L. S. Mok. 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. J. Environment Sci. 19:1436-1441.

3. Köse, T. E., and B. Kıvanç. 2011. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. Chem. Eng. J. 178: 34-39.
4. Mezenner, N. Y., and A. Bensmaili. 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. Chem. Eng. J. 147:81-96.
5. Rivera, E. M., M. Araiza, W. Brostow, V. M. Castano, J. R. Dias-Estrada, R. Hernandez, and J. R. Rodriguez. 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. Mater. Lett. 41:128-134.
6. Schaafsma A.,and G. M Beelen. 1999. Eggshell powder, a comparable or better source of calcium than purified calcium carbonate: piglet studies. J. Sci. Food Agric. 79:1596–1600.
7. Wei, Z., C. Xu, and B. Li. 2009. Application of waste eggshell as low- cost solid catalyst for biodiesel production. Bioresour. Technol.100:2883-2885.
8. Witoon, T. 2011. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO 2 sorbent. Ceram. Int. 37(8): 3291-3298.
9. Yeddou, N., and A. Bensmaili. 2007. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. Desalination 206:127-134.
10. Yoo, S., J. S. Hsieh, P. Zou, and J. Kokoszka. 2009. Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper. Bioresour. Technol. 100:6416-6421.

網站資料：

行政院農委會，http://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/book/Book.aspx
中華民國養雞協會，http://www.poultry.org.tw/industry02.php
經濟部工業局，https://www.idbcfp.org.tw/ViewData.aspx?nnid=204

生質燃料混燒飛灰應用於混凝土之性質分析及 CNS3036 改版研究

曾志富*、郭麗雯**

摘　要

為因應節能減碳與降低二氧化碳排放，台電公司規劃於燃煤電廠進行木質顆粒燃料與煤混燒。我國燃煤電廠產生之飛灰主要用於混凝土，然而與木質顆粒燃料混燒產生之飛灰無法適用於現行國家標準應用於混凝土，勢必嚴重影響電廠煤灰再利用，因此需針對混燒後的飛灰進行性質探討，進而推動 CNS 相關規範之改版工作。

本研究選用 15 種生質燃料，其中包含: 9 種木本植物、4 種草本植物以及 2 種其他廢棄物，進行灰份分析。為了讓申請資料更加充足有利，並以小型燃燒爐進行混燒比例 5%(熱值比)為標的進行混燒，在各種參數試驗過程中，找出生質燃料混燒灰性質變異區間，將燃燒後之混燒飛灰以 CNS 3036 所規範試驗項目進行相關性質測試，並與煤炭所產出飛灰作比較。經試驗結果發現，灰分含量多寡會影響飛灰產生量，生質燃料灰分越高，對於混燒飛灰的貢獻度也越高。經小型鍋爐混燒灰的試驗結果，其物理、化學性質皆符合 CNS 3036 規範要求，且外觀顏色並無明顯改變。此外，亦探討混燒飛灰化學成分變異性，並與台中、興達電廠飛灰化學成分統計結果比較，其主要成分皆落在變異範圍內。

【關鍵詞】生質燃料、混燒、飛灰、卜作嵐材料、國家標準

---

*台電綜合研究所　研究專員

**台電綜合研究所　資深研究專員

一、前　言

台電公司目前規劃於火力發電廠擇定一部機組，進行煤炭與木質顆粒混燒試驗，未來將視國內相關法規配套調整情形，評估擴大推動混燒發電的可行性。以一部機組年用煤量 160 萬噸估算，採木質顆粒燃料進行 5%混燒，估計可節省煤炭用量約 8 萬公噸/年，另以每噸煤約產生 2.53 噸 CO_2 計算，則可減少二氧化碳排放量約達 20 萬公噸 CO_2^e/年。若台中電廠十部機組、興達電廠四部機組同時混燒，減碳量可達 280 萬公噸/年。

一般燃燒粉煤發電的主要副產物為飛灰與底灰，目前符合 CNS 3036「混凝土用飛灰及天然或煅燒卜作嵐攙和物」(ASTM C618) 性質規定的飛灰，主要使用於混凝土及水泥製品中，作為代替部分卜特蘭水泥的輔助性膠結料。然而 CNS 3036 之飛灰定義為透過燃燒粉煤程序，經由煙道傳輸，產出的細小分散的殘渣。經由生質燃料與粉煤共同燃燒所產生的混燒飛灰並非在此規範的定義之中。如果混燒飛灰無法適用現行國家標準，勢必嚴重影響電廠粉煤灰去化的路徑，亦會影響生質燃料與煤炭混合燃燒之計畫推動。若生質燃料混燒比例控制在一定含量以下，其混燒飛灰性質與一般飛灰差異不大，則應可合理修改 CNS 3036 之規範。

根據許多文獻顯示，添加少量生質燃料於煤炭中(約 5%~15%)，並不會顯著影響飛灰性質。本研究規劃以混燒比例 5%為標的，將燃燒後之混燒飛灰以 CNS 3036 所規範試驗項目進行相關性質測試，與煤炭所產出飛灰作比較，並彙整國內外相關標準、規範及相關資料，提出修訂國家標準建議書及修訂之標準草案，以推動國家標準相關規範之改版工作。

二、生質燃料混燒測試與混燒飛灰性質分析

2-1 生質燃料熱值、元素分析及工業分析

依據我國「再生能源發展條例」定義，生質物可泛指由生物產生的有機物質，包括：木材或林業資材(如木屑)、能源作物或農業資材(如黃豆、玉米、稻殼、蔗渣)、畜牧業廢棄物(如禽畜臟器)、生物沼氣(禽畜糞、有機廢水、下水道污泥、垃圾掩埋場等產生之沼氣)、工業有機廢棄物(如有機污泥、廢紙、黑液)等。本試驗選用 15 種生質燃料，料源主要以林業及農業廢棄物為主，其中包含: 9 種木本植物、4 種草本植物以及 2 種其他廢棄物，2 種煤炭，其中包含:煙煤、亞煙煤，試驗結果如表 2.1、表 2.2 所示。煤炭(5,000~7,000 kcal/kg)熱值明顯高於生質燃料(3,500~5,000 kcal/kg)，煤炭當中的氧與氫含量低時，表示煤化過程碳含量漸增，固定碳增加，熱值提高。而生質燃料形

成條件與煤碳不同，並未經過煤化過程，氧與氫含量較高，碳含量低，熱值也相對較低。生質燃料大部分由木質素與纖維素組成，因此可經由焙燒(Torrefaction)，於 200~300℃、常壓及缺氧等條件下轉變為含碳量較高的生質炭，此生質炭具有較佳之研磨性及熱值，不易受潮及腐敗及壓縮後易於輸送等特性，此外，亦可減少 NO_X、SO_X 排放量。經焙燒後，重量減少約 70%，能量減少約 90%，但是能源密度可提升為 1.3 倍。試驗結果中，生質燃料中熱值最高的為五結芒草炭，原因就是有經過焙燒處理，熱值接近亞煙煤。灰分含量多寡會影響飛灰產生量，生質燃料灰分越高，對於混燒飛灰的貢獻度也越高。試驗結果可發現，木本植物的灰分普遍較低，除了山東木質顆粒較高外(6.65%)，其餘約為 0.19%~2.47%，而草本植物及其他廢棄物的變動質較大，約為 1.79%~16.63%。考量混燒飛灰化學成分變異性及混凝土再利用性，未來在選擇生質燃料與煤炭混合燃燒時，木本植物應為較佳選項，即便混燒比例提高，由於木本植物的灰分貢獻度低，不致影響混燒飛灰灰成分性質。

表 2.1　生質燃料熱值、元素分析及工業分析(煤炭及木本植物)

燃料種類 (產地)	煙煤 (澳洲)	亞煙煤 (印尼)	木質 顆粒 A (中國)	木質 顆粒 B (中國)	木質 顆粒 C (中國)	木屑 (台灣)	木屑 燃料棒 (越南)	木質 顆粒 (福建)	木質 顆粒 (上海)	木質 顆粒 (山東)	松杉 木屑 (北美)
總熱值 (kcal/kg， 風乾基)	6687	5689	4,181	4,345	4,466	4,207	4,088	4207	4434	4030	4141
氮 (%，乾基)	1.63	1.34	0.29	0.14	0.12	1.3	0.4	2.71	<0.01	0.61	2.46
碳 (%，乾基)	73.07	72.7	49.38	51.16	50.6	47.91	49.81	49.89	51.75	47.58	53.79
氫 (%，乾基)	4.09	4.48	5.96	6.16	5.34	5.34	6.06	5.87	5.93	5.52	5.97
總硫分 (%，乾基)	0.74	0.15	0.06	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.06	0.08	0.07
氧 (%，乾基)	5.32	15.16	42.65	41.79	42.3	44.56	42.24	38.79	40.17	38.98	37.48
灰分 (%,風乾基)	14.62	5.22	1.55	0.68	1.45	0.77	1.32	2.47	1.93	6.65	0.19
內含水 (%,風乾基)	3.52	15.36	6.88	6.95	10.39	9.89	9.13	8.20	7.57	7.96	13.42
揮發分 (%,風乾基)	29.63	37.85	56.12	56.05	53.35	54.07	54.73	51.87	52.22	51.90	41.74
固定碳 (%,風乾基)	52.23	41.57	35.45	36.32	34.81	35.27	34.82	37.46	38.28	33.49	44.65

表 2.2　生質燃料熱值、元素分析及工業分析(草本植物及其他)

燃料種類 (產地)	稻草 燃料棒 (台灣)	稻穀 燃料棒 (越南)	香菇包 燃料棒 (台灣)	棕梠殼 (馬來 西亞)	香菇 太空包 (台灣)	五結 芒草炭 (台灣)
總熱 (kcal/kg， 風乾基)	3,645	3,526	3,686	4,312	3760	5321
氮(%，乾基)	1.47	0.39	1.47	0.4	0.01	1.05
碳(%，乾基)	41.53	43.71	46.16	53.85	47.98	65.40
氫(%，乾基)	4.98	5.19	5.42	5.41	5.28	2.72
總硫分 (%，乾基)	0.27	0.05	0.14	0.03	0.16	0.11
氧(%，乾基)	34.7	36.58	37.26	38.28	36.41	12.68
灰分 (%，風乾基)	15.4	12.85	8.59	1.79	8.62	16.63
內含水 (%，風乾基)	9.66	8.74	10.01	12.00	14.92	7.75
揮發分 (%，風乾基)	51.06	51.9	52.38	51.97	43.47	26.26
固定碳 (%，風乾基)	23.88	26.51	29.02	34.24	32.99	49.36

收集以彈卡計(Bomb Calorimeter)量測熱值後之殘餘灰分，分析其灰分之化學成分，結果如表 2.3~表 2.4 所示。與一般飛灰相較，生質灰化學成分變異確實較大，SiO_2 普遍較一般飛灰低，惟稻草及稻殼燃料棒有高含量 SiO_2 (85.6%~87.4%)；Al_2O_3 及 Fe_2O_3 較一般飛灰低；CaO、MgO、K_2O、Na_2O 普遍較一般飛灰高，尤其大部分木本植物 K_2O 高於一般飛灰甚多；SO_3 普遍較一般煤灰低，甚至有些生質燃料含量非常微量；P_2O_5 部分較一般煤灰高，香菇包燃料棒具有非常高的含量(22.6%)；MnO 部分較一般煤灰高；其餘成分則無明顯差異。

表 2.3 生質灰化學成分分析(木本植物)

化學成分(%)	飛灰	木質顆粒(中國)	木質顆粒(中國)	木質顆粒(中國)	木屑(台灣)	木屑燃料棒(越南)	木質顆粒(福建)	木質顆粒(上海)	木質顆粒(山東)	松杉木屑(北美)
SiO_2	56.70	22.8	8.93	36.9	34.4	5.79	30.55	30.93	43.28	11.3
Al_2O_3	18.90	0.84	1.3	7.24	1.54	0.64	6.5	5.04	7.75	1.35
Fe_2O_3	8.16	0.17	1.41	3.55	1.25	0.43	2.22	5.32	3.34	10.1
CaO	3.30	27.2	35.4	15.9	9.87	28.3	27.21	20.14	25.64	38.2
MgO	1.72	12.9	5.57	2.61	2.8	12.3	3.65	5.05	3.58	10.5
K_2O	1.48	12.3	7.26	8.83	3.31	9.1	4.94	7.45	4.04	2.97
Na_2O	1.22	2.01	2.02	0.49	1.26	3.09	2.64	8.64	3.2	3.9
SO_3	0.65	0.18	0.1	0.58	2.33	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
P_2O_5	<0.02	4.62	1.84	2.02	1.35	4.23	0	0	0	<0.02
TiO_2	0.78	0.02	0.07	0.3	1.15	0.06	8.03	0.63	0.88	0.06
BaO	<0.01	0.01	0.16	0.28	0.27	0.76	0	0	0	<0.01
CdO	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	0	<0.01
Cr_2O_3	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	0	0	0	<0.01
CuO	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	0	<0.01
MnO	<0.01	0.42	0.5	0.78	0.28	0.38	0	0	0	<0.01
MoO_3	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0	0	0	<0.02
NiO	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	0	<0.01
PbO_2	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.17	<0.01	0	0	0	<0.01
V_2O_5	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0	0	0	<0.02
ZnO	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	0	<0.01
pH 值(水:灰=1:1)	11.01	12.74	12.63	12.27	10.40	12.84	-	-	-	-

註:飛灰為煙煤與亞煙煤(2:3)混合燃燒所取得。

表 2.4 生質灰化學成分分析(草本植物及其他)

化學成分(%)	稻草燃料棒(台灣)	稻穀燃料棒(越南)	香菇包燃料棒(台灣)	棕梠殼(馬來西亞)	香菇太空包(台灣)	五結芒草炭(台灣)
SiO_2	85.6	87.4	15	44.3	20.3	62.5
Al_2O_3	0.28	0.15	1.29	8.1	1.79	0.96
Fe_2O_3	0.01	0.01	1.04	24	1.47	14.3
CaO	0.83	0.69	27.2	8.9	32.5	6.2
MgO	0.55	0.57	8.69	1.22	8.85	2.2
K_2O	1.7	1.39	10.2	2.56	6.65	7.0
Na_2O	0.21	0.29	0.53	0.38	1.53	1.0
SO_3	0.25	0.25	0.6	1.08	0.03	0.85
P_2O_5	0.41	0.43	22.6	0.93	<0.02	<0.02
TiO_2	<0.02	<0.02	0.05	0.26	0.02	<0.02
BaO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
CdO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr_2O_3	<0.01	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	<0.01
CuO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
MnO	0.27	0.29	0.1	0.87	<0.01	<0.01
MoO_3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
NiO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PbO_2	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
V_2O_5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
ZnO	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
pH 值(水:灰=1:1)	9.96	10.46	11.83	11.70	10.82	9.75

2-2 燒飛灰物理及砂漿性質試驗

本試驗依據 CNS 3036 規範標準，將小型燃燒爐混燒生質燃料所取得之混燒飛灰進行下列試驗項目：燒失量、細度、比重、強度活性指數、需水量、健度、凝結時間、水泥砂漿柱體 28 天乾縮增加率、粒徑分析、氫離子濃度指數(pH 值)。本試驗所使用的混燒飛灰共有 6 組，空白組(BH)為混合澳洲煙煤與印尼亞煙煤所燒的灰，混合重量比為 2：3，其餘 5 組試驗組為在 5%熱值比取代下，生質燃料部分取代混合煤混合並於 1,200-1,300℃燃燒所得之灰，生質灰含量與混燒飛灰熱值如表 2.5 所示。由於生質燃料的熱質較煤碳低，故重量百分比高於 5%熱值比。

表 2.5 生質灰含量與混燒飛灰熱值

混燒燃料	試樣編號	燃料熱值 (kcal/kg)	生質燃料 重量百分比(%)	混合燃料 熱值 (kcal/kg)
煙煤(澳洲)	BH	6,687	—	6,088.2
亞煙煤(印尼)		5,689		
木質顆粒(福建)	BH+ 福建木質顆粒	4,207	7.24	5,961.3
木質顆粒(上海)	BH+ 上海木質顆粒	4,434	6.87	5,981.9
木質顆粒(山東)	BH+ 山東木質顆粒	4,030	7.55	5,943.7
松杉木屑(北美)	BH+ 北美松杉木屑	4,141	7.35	5,954.9
香菇太空包 (台灣)	BH+ 台灣香菇太空包	3,760	8.10	5,913.8

本試驗將混燒飛灰之試驗結果與 CNS 3036 所規定之性質要求比較，驗證是否符合規範要求作為卜作嵐攙和物。化學成分為影響波索蘭反應（pozzolanic reaction）最重要因素之一，化學成分分析結果如表 2.6 所示，從分析結果得知，化學成分變化量很小，表示 5%添加量並不會造成太大的影響。

表 2.6　混燒飛灰化學成分分析

化學成分	BH	BH+福建木質顆粒	BH+上海木質顆粒	BH+山東木質顆粒	BH+北美松杉木屑	BH+台灣香菇太空包
SiO_2	56.70	58.70	60.29	61.68	62.31	59.10
Al_2O_3	18.90	20.30	18.94	19.81	20.40	19.61
Fe_2O_3	8.16	7.79	7.39	8.29	7.76	7.75
CaO	3.30	3.43	2.82	4.02	2.73	4.83
MgO	1.72	1.57	1.53	1.46	1.32	1.84
K_2O	1.48	1.90	1.55	1.78	1.50	1.97
Na_2O	1.22	1.23	1.24	1.28	1.25	1.11
SO_3	0.65	0.40	0.53	0.6	0.53	0.53
P_2O_5	<0.02	<0.02	-	-	-	-
TiO_2	0.78	1.00	0.86	0.86	0.87	0.85
pH 值(水灰=1:1)	11.01	11.53	11.00	11.12	10.73	10.83

CNS 3036 規範要求相關試驗結果如表 2.7~2.8，包含規範中表 1 化學成分要求、表 2 物理性質要求及表 3 物理性質任選要求。為確保檢測數值正確性，我們採三方檢測單位(台電綜合研究所、台電混凝土試驗中心及台灣科技大學營建工程系)交叉比對方式進行確認。其中，SO_3 含量為 0.4%~0.6%，比 BH(0.65%)低，推測生質燃料含硫量較低緣故，符合 CNS 3036 規範要求。細度為 1.0%~8.69%，可發現多數混燒飛灰之細度皆大於 BH，表示生質燃料會導致飛灰細度提高，但皆符合 CNS 3036 規範要求。混燒飛灰的強度活性指數部分試驗高於 BH，生質燃料是否會提高強度活性指數有待後續研究驗證，試驗結果符合 CNS 3036 規範要求。混燒飛灰的健度變化率試驗皆低於 BH，但是混燒飛灰的 MgO 及 CaO 含量與 BH 差異不大，表示有其他因素影響材料膨脹、收縮問題，試驗結果符合 CNS 3036 規範要求。混燒飛灰的水泥砂漿柱體 28 天乾縮增加率皆略高於 BH，但試驗結果均符合 CNS 3036 規範要求。其餘試驗項目混燒飛灰與 BH 差異不大，且皆符合 CNS 3036 規範要求。表 2.9 為比重、粒徑分析及凝結時間試驗結果，此試驗不在 CNS 3036 規範要求內。混燒飛灰的比重略低於 BH，表示生質灰本身比重比煤炭飛灰小。混燒飛灰的平均粒徑皆比 BH 大，此結果與細度試驗相似，表示生質燃料會導致飛灰粒徑提高。混燒飛灰的凝結時間比 BH 還長，但是混燒飛灰 SO_3 含量比 BH 還低，SO_3 含量與凝結時間呈正相關，造成此現象之原因目前還未知，有待後續研究驗證。

表 2.7　混燒飛灰化學性質與 CSN3036 比較

試驗項目	CSN3036 要求(F 類)	檢測單位	BH	BH+福建木質顆粒	BH+上海木質顆粒	BH+山東木質顆粒	BH+北美松杉木屑	BH+台灣香菇太空包
$SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ (%)	>70	A	83.76	86.79	86.62	89.78	90.47	86.46
三氧化硫(SO_3) (%)	<5	A	0.65	0.4	0.53	0.60	0.53	0.53
含水量(%)	<3	A	0.33	0.25	0.56	0.41	0.28	0.32
燒失量(%)	<6.0	A	3.09	2.71	4.36	3.30	2.70	3.84
		B	3.53	3.67	3.91	4.10	2.96	3.11

表 2.8　混燒飛灰物理性質與 CSN3036 比較

試驗項目	CSN3036 要求(F 類)	檢測單位	BH	BH+福建木質顆粒	BH+上海木質顆粒	BH+山東木質顆粒	BH+北美松杉木屑	BH+台灣香菇太空包
細度(濕篩法) (%)	<34	A	1.48	2.43	1.66	1.60	1.71	1.93
		C	2.69	2.30	5.09	5.21	5.17	8.69
		B	1.8	1.0	4.4	4.7	6.5	7.2
強度活性指數(%)	7 days: >75 28 days: >75	A	7 days: 101 28 days: 114	7 days: 96 28 days: 125	7 days: 108 28 days: 118	7 days: 88(1) 28 days: 95(1)	7 days: 81(1) 28 days: 102(1)	7 days: 108(1) days: 118(1)
		C	7 days: 99 28 days: 102	7 days: 101 28 days: 109	7 days: 102 28 days: 116	7 days: 105(1) 28 days: 118(1)	7 days: 103(1) 28 days: 113(1)	7 days: 102(1) days: 111(1)
		B	7 days: 119 28 days: 142	7 days: 149 28 days: 159	7 days: 111 28 days: 119	7 days: 127(1) 28 days: 142(1)	7 days: 138(1) 28 days: 142(1)	7 days: 122(1) days: 132(1)
健度(%)	<0.8	A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
		C	0.061	0.042	0.037	0.051	0.032	0.054
		B	-0.42	-0.02	0.05	-0.01	0.04	-0.01
需水量(%)	<105	A	100	100	100	100	100	100
		C	97.5	98.3	106.6	107.4	107.4	105.4
		B	100	100	100	100	101.24	101.24
均質性(%)	<5	B	密度: 1.78 細度: 4.57	密度: 0.61 細度: 1.51	密度: 1.46 細度: 0.46	密度: 0.87 細度: 1.48	密度: 1.62 細度: 0.38	密度: 1.95 細度: 1.39
複因數(%)	<255	A	4.6	6.6	7.2	5.3	4.6	7.4
		B	6.4	3.7	17.2	19.3	19.2	22.4
水泥砂漿柱體 28 天乾縮增加率(%)	<0.03	B	-0.02	-0.02	-0.011	-0.006	-0.012	-0.011

註(1): 此為袋濾機與對流區混合之飛灰分析結果。

表 2.9 混燒飛灰其他量測項目

試驗項目	CSN3036 要求(F 類)	檢測單位	BH	BH+ 福建 木質顆粒	BH+ 上海 木質顆粒	BH+ 山東 木質顆粒	BH+ 北美 松杉木屑	BH+ 台灣香菇 太空包
比重	-	B	2.45	2.34	2.38	2.37	2.34	2.35
粒徑分析 (μm)	-	B	8.5	13.7	11.8	8.7	8.9	18.3
凝結時間 (min)	-	B	初凝: 167 終凝: 405	初凝: 184 終凝: 435	初凝: 187 終凝: 435	初凝: 165 終凝: 435	初凝: 205 終凝: 450	初凝: 210 終凝: 450

2.3 混燒飛灰外觀顏色變化

燃煤飛灰之外觀顏色由淺灰色、灰色、深灰色、暗灰色、黃土色、褐色以至灰黑色等。顏色依煤源及燒失量含量而所有不同，F 級飛灰通常為淺灰色或灰色，而 C 級飛灰通常為淡褐色，而未燃碳常是飛灰呈現黑色的原因。此外，若赤鐵礦（α-Fe_2O_3）含量較多，則褐色越顯著。除了化學成分、細度及燒失量等性質會影響飛灰價格外，顏色也是重要考量因素之一。為了探討生質燃料混燒粉煤對於混燒飛灰顏色影響程度，本試驗將 6 組混燒飛灰，包含 1 組空白組進行灰顏色比較，由於未燃碳會因為鍋爐燃燒狀況而有所不同，而未燃碳是飛灰呈現黑色的主要原因，本試驗亦利用 750℃高溫熱處理去除飛灰中未燃碳，可真實了解混燒飛灰無機物顏色變化情形，如表 2.10 所示。從試驗結果發現，混燒比例 5%對於飛灰外觀並無明顯差異，呈灰色，此時主要顏色貢獻因子可能為 Fe_2O_3 (7.39%~8.29%)及未燃碳(2.70%~4.36%)；750℃高溫熱處理後的混燒飛灰亦與 BH 飛灰無明顯差異，但顏色呈淡褐色，此時主要顏色貢獻因子可能為 Fe_2O_3 (7.39%~8.29%)。

表 2.10 混燒飛灰外觀顏色變化

試驗項目	BH	BH+ 福建 木質顆粒	BH+ 上海 木質 顆粒	BH+ 山東 木質 顆粒	BH+ 北美 松杉 木屑	BH+ 台灣 香菇 太空包
外觀						
外觀 (750℃ 熱處理)						
Fe_2O_3(%)	8.16	7.79	7.39	8.29	7.76	7.75
燒失量 (%)	3.09	2.71	4.36	3.30	2.70	3.84

2.4 環保改善效益評估

生質燃料化學成分與煤炭有不少的差異,不同種類生質燃料化學成分亦有很大的差異。生質燃料與粉煤混燒目的是為了減少二氧化碳排放，此外，對於其他空氣污染物減量亦有顯著的改善，包含: NOx、SOx、粒狀物等，上述污染物皆是造成 $PM_{2.5}$ 生成的主因。

根據前章節試驗結果，木本植物化學成分較草本植物變動還小，木本植物為推動生質燃料與粉煤混燒較佳選項,故本試驗以木本植物為標的進行環保改善效益評估，包含: 煤炭、煤灰(或粒狀物)、二氧化碳、硫氧化物及氮氧化物等項目,以一部 550MW 機組用煤量 167 萬噸/年進行木質燃料 5%(能量基準)混燒進行評估，在不考慮環保設備及鍋爐所造成的影響下，並依據木本植物工業分析及元素分析數值，評估結果如表 2.11 所示。本試驗以煤炭基準點為灰分 9%、硫分 1.0%、元素氮 1.46%，以及每噸煤約產生 2.5 噸 CO2 進行計算。煤炭使用量預估可減量 11.38~12.61 萬噸/年(6.82%~7.55%)；煤灰產出量預估可減量 0.79~1.08 萬噸/年(5.25%~7.20%)，此數值將差異較大之山東木質顆粒排除；二氧化碳排放預估可減量 28.46~31.54 萬噸/年(6.82%~7.55%)；硫氧化物排放預估可減量 0.22~0.23 萬噸/年(6.45%~7.15%)；氮氧化物排放預估結果差異較大，本試驗以 fuel NO_X 占比 80%進行估算，由於福建木質顆粒與北美松杉木屑之元素氮含量比煤炭還高，反而增加 NO_X 排放量，台灣木屑與煤炭相近，對於 NO_X 排放量影響不大，若將此三種生質燃料排除，其餘生質燃料可減量 0.29~0.45 萬噸/年(4.40%~6.82%)。

表 2.11　5%生質燃料混燒環保改善效益評估(一部 550MW 機組計算)

類別	效益	木質顆粒A (中國)	木質顆粒B (中國)	木質顆粒C (中國)	木屑 (台灣)	木屑燃料棒 (越南)	木質顆粒 (福建)	木質顆粒 (上海)	木質顆粒 (山東)	松杉木屑 (北美)
煤炭	減量 (萬噸/年)	12.16	11.70	11.38	12.08	12.44	12.08	11.47	12.61	12.28
	佔比(%)	7.28	7.01	6.82	7.24	7.45	7.24	6.87	7.55	7.35
煤灰 (或粒狀物)	減量 (萬噸/年)	0.91	0.97	0.86	0.99	0.96	0.79	0.81	0.30	1.08
	佔比(%)	6.03	6.48	5.72	6.62	6.35	5.25	5.39	1.97	7.20
二氧化碳(CO_2)	減量 (萬噸 CO_2e/年)	30.40	29.25	28.46	30.21	31.09	30.21	28.66	31.54	30.69
	佔比(%)	7.28	7.01	6.82	7.24	7.45	7.24	6.87	7.55	7.35
硫氧化物(SOx)	減量 (萬噸/年)	0.23	0.23	0.22	0.23	0.24	0.23	0.22	0.23	0.23
	佔比(%)	6.84	6.87	6.68	6.95	7.15	6.87	6.45	6.95	6.84
氮氧化物 (NOx)	減量 (萬噸/年)	0.38	0.41	0.41	0.05	0.35	-0.40	0.45	0.29	-0.33
	佔比(%)	5.83	6.33	6.26	0.79	5.41	-6.20	6.82	4.40	-5.04

三、混燒飛灰化學成分變異區間探討

3.1 燃煤電廠飛灰化學成分統計分析

煤炭在鍋爐內高溫燃燒(約 1,200℃)，煤的成分呈熔融狀態，其中掉至鍋爐底部灰斗而凝固之灰渣為燃煤底灰(Coal Bottom Ash 或 Bottom Ash 或 Cinder)，底灰外觀為不規則多角狀顆粒，粗糙如砂。熔融的灰渣如果較輕，經過集塵器收集下來的，便是一般熟知的飛灰，飛灰為微細粉末，大部分呈圓球狀。燃煤電廠所產生的底灰與飛灰同樣都是煤炭中無法燃燒的部分，且大部分為無機物，理論上，兩者的化學成分差異不大。

本試驗主要探討台中(10 部機組)、興達(4 部機組)電廠共 14 部燃煤機組所產生之飛灰。測量結果如表 3.1~3.2 所示，飛灰主要化學成份包括氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鐵(Fe_2O_3)，Si+Al+Fe>70%，屬 F 級飛灰。次要的成份包含氧化鈣(CaO)、氧化鎂(MgO)、氧化硫(SO_3)、氧化鉀(K_2O)、氧化鈉(Na_2O)、氧化鈦(TiO_2)及未燃燒完全的碳(C)，但尚有其它更少量的元素及微量元素(Trace Elements)可能多達數十種。從 100~104 年分析結果來看，台中電廠樣本數為 502 件，興達電廠樣本數為 157 件，從化學成分來看，台中電廠飛灰 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 及 CaO 等主成分之標準偏差皆比興達電廠還小；燒失量數值差不多，但是台中電廠的標準偏差較小；325 號篩殘留量亦是以台中電廠的飛灰較小。從上述結果得知，總體來說，台中電廠飛灰品質較興達電廠佳且穩定。

表 3.1　台中 100~104 年飛灰化學成分統計

項目 / 成分	最大值 Xmax	最小值 Xmin	平均值 AVG	標準偏差 σ	樣本數 N
含水量(%)	3.24	0.01	0.28	0.19	502
灼熱減量 (%)	7.39	0.38	3.23	1.07	
Al_2O_3 (%)	25.28	9.95	19.95	2.05	
CaO (%)	18.56	2.19	5.93	1.81	
Fe_2O_3 (%)	22.74	4.25	8.29	1.93	
K_2O (%)	2.68	0.59	1.25	0.30	
MgO (%)	8.27	1.02	2.31	0.79	
Na_2O (%)	4.05	0.29	1.57	0.64	
SiO_2 (%)	68.48	35.01	55.42	4.73	
TiO_2 (%)	1.57	0.45	0.90	0.11	
SO_3 (%)	4.43	0.00	0.78	0.51	
pH 值(水:灰=1:1)	12.57	10.11	11.65	0.44	
325 號篩殘留量(%)	42.00	0.01	19.05	12.91	

表 3.2　興達 100~104 年飛灰化學成分統計

項目 成分	最大值 Xmax	最小值 Xmin	平均值 AVG	標準偏差 σ	樣本數 N
含水量(%)	0.90	0.01	0.09	0.10	157
灼熱減量 (%)	23.97	0.01	3.67	2.62	
Al_2O_3 (%)	27.98	12.87	19.64	3.13	
CaO (%)	16.95	0.78	4.81	2.81	
Fe_2O_3 (%)	20.16	2.52	7.60	3.10	
K_2O (%)	1.98	0.57	1.05	0.26	
MgO (%)	5.28	0.41	1.70	0.68	
Na_2O (%)	4.82	0.04	0.90	0.62	
SiO_2 (%)	80.28	40.49	59.31	8.55	
TiO_2 (%)	1.61	0.55	0.91	0.19	
SO_3 (%)	2.23	0.00	0.31	0.25	
pH 值(水:灰=1:1)	12.69	10.44	11.68	0.47	
325 號篩殘留量 (%)	76.50	9.74	32.16	10.88	

3.2 生質燃料灰分貢獻度探討

若要探討混燒比例對於灰成分影響程度,必須要知道煤炭及生質燃料個別灰分，以及生質燃料灰分貢獻度。根據歐洲規範 EN 450-1(2012)對於混燒比例之要求，煤炭比例不得小於 60%，亦即生質燃料混燒量可達 40%(重量比)；另外，亦要求生質燃料灰分貢獻度含量不可大於 30%，表示需控管生質燃料灰分含量不可過高，若要提高混燒比例，則需選擇灰分含量較低的生質燃料，否則會影響飛灰物化性質。

根據生質燃料熱值、工業分析及元素分析結果，所採用的煤炭為興達電廠所使用之煙煤及亞煙煤，假設混燒比例為 5%(熱質比)，可透過生質燃料熱質及灰分結果計算出重量比及灰分比。結果如表 3.3 及圖 3. 1 所示，15 種生質燃料中，包含 9 種木本植物、4 種草本植物及 2 種其他廢棄物。生質燃料熱值約為 3,500~5,000 kcal/kg，所計算出重量比約 5.72%~8.63%，但是生質燃料灰分變異性較大，故其灰分比經計算約為 0.17%~13.52%。重量比最大值與最小值之變異性約 1.5 倍，而灰分比最大值與最小值之變異性高達 79.5 倍，表示生質燃料灰分貢獻度差異性極大。相較之下，木本植物較草本植物來的穩定，且木本植物灰分皆小於煤炭所產出飛灰，除了 1 種木本植物灰分比較高外，其餘 8 種木本植物灰分比皆小於 2%，也就是說，雖然混燒比例為 5%，但是實際產出混燒飛灰中生質灰貢獻度低於 2%，生質灰的影響有限。

表 3.3　生質燃料重量及灰分貢獻比

生質料		產地	熱量比(%)	重量比(%)	灰分比(%)
木本植物	木質顆粒	中國	5.00	7.28	1.34
	木質顆粒	中國		7.01	0.57
	木質顆粒	中國		6.82	1.17
	木屑	台灣		7.24	0.66
	木屑燃料棒	越南		7.45	1.17
	木質顆粒	福建		7.24	2.1
	木質顆粒	上海		6.87	1.56
	木質顆粒	山東		7.55	5.71
	松杉木粉	北美		7.35	0.17
草本植物及其他	稻草燃料棒	台灣		8.35	13.52
	稻穀燃料棒	越南		8.63	11.91
	香菇包燃料棒	台灣		8.26	7.93
	棕梠殼	馬來西亞		7.06	1.49
	香菇包	台灣		8.10	7.80
	五結芒草炭	台灣		5.72	10.1



圖 3.1　生質燃料重量及灰分貢獻比

3.2 混燒飛灰化學成分變異區間分析

台電公司燃煤電廠所使用的鍋爐皆為粉煤鍋爐(PC Boiler, Pulverised Coal Boiler)，所謂的粉煤鍋爐即利用磨煤機將煤炭破碎至粉狀形式，利用輸送帶將粉煤送至鍋爐中燃燒。由於粉煤鍋爐設計型式的原料為煤炭，如果添加一部分的生質燃料與粉煤混燒，生質燃料的物化性質畢竟還是與煤炭不同，勢必會對鍋爐、後端環保設備及煤灰等造成影響。化學成分的變異，是造成上述影響的重要因子，特別是飛灰的品質，如果我們能了解混燒飛灰化學成分變異情形，並控制在燃煤飛灰本身的變異範圍，即可將使用粉煤鍋爐混燒生質燃料的影響降至最低。

本試驗利用化學成分統計結果，與混燒飛灰(理論計算)及混燒飛灰(實際試驗)進行比較，其結果如圖 3.2 所示。台中電廠飛灰樣本數為 502 件，興達電廠飛灰樣本數為 157 件。在不考量飛灰與生質灰於燃燒過程中可能的交互影響下，利用生質燃料化學成分分析結果，理論計算混燒比例 5%(熱量

計)所產出混燒飛灰的化學成分，木本混燒灰樣本數為 9 件，草本及其他混燒灰樣本數為 6 件。另外，本試驗也利用小型鍋爐進行 5%(熱量計)生質燃料與粉煤混燒，混燒灰(實際)樣本數為 5 件。從實驗結果發現，無論是台中或興達電廠飛灰，本身的化學成分變異範圍就很大，主要跟煤炭種類、來源有關，不同電廠、不同時期，所使用的煤炭不一定相同，另外，電廠也會將兩種以上煤炭進行混燒，這些皆會影響化學成分變異性。混燒灰皆可落在飛灰原本的變異範圍內，且大部分皆可落在標準偏差內，惟 K_2O 變異性較大。木本混燒灰與草本及其他混燒灰進行比較，木本混燒灰有較小的化學成分變異性，特別是 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 等主成分(占 85%以上)，幾乎與電廠飛灰無差異，也就是說，在混燒比例 5%情況下，混燒飛灰與電廠飛灰的化學成分幾乎相同。

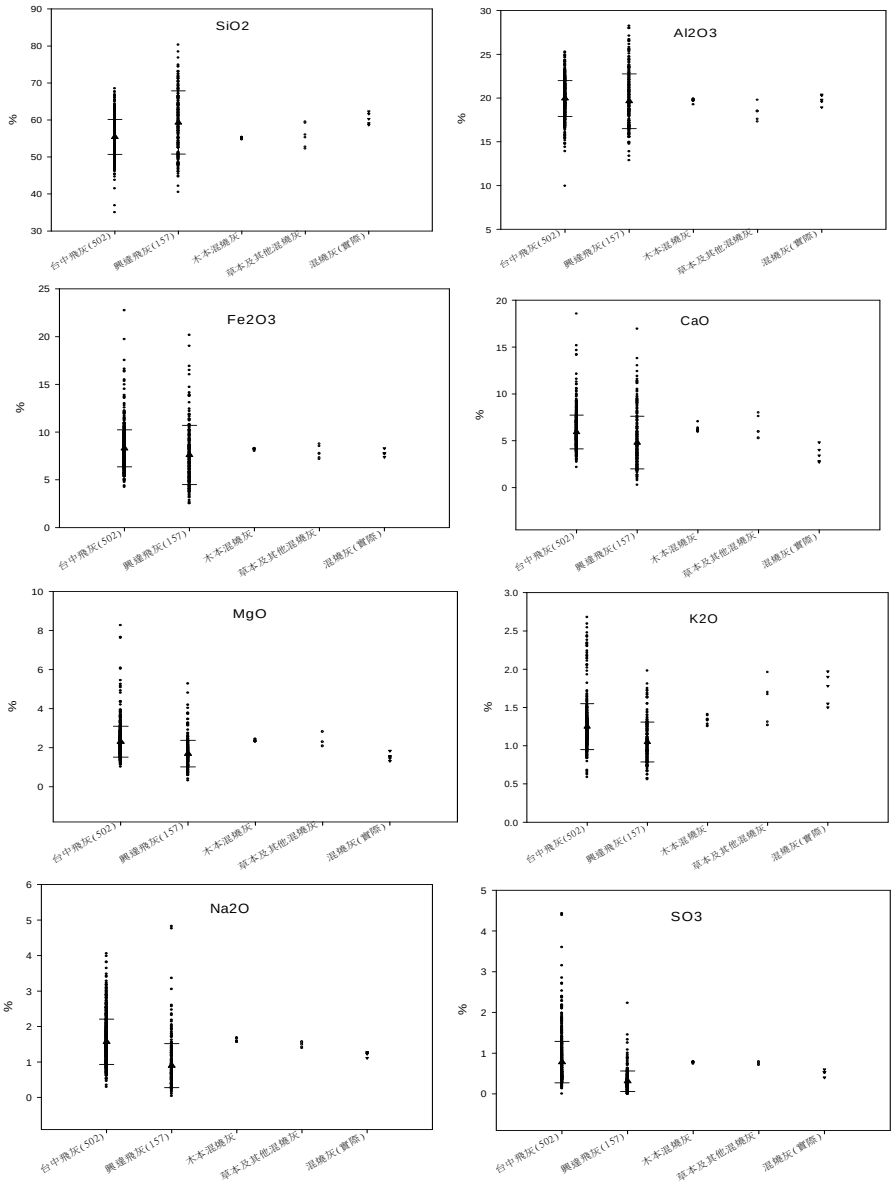


圖 3.2　各成分變異區間

四、結論

本研究選定 15 種生質燃料，包含來自中國、馬來西亞、越南、台灣等地區之生質料進行分析。結果發現，生質料與煤炭之性質具有一定差異性，生質料之間亦具有一定差異性。木本植物普遍熱值較高且灰份較低，為較佳混燒選項。從上述生質燃料中，再選定 5 種生質燃料與煤炭進行 5%(熱值計)混合燃燒，並依據 CNS 3036 規範進行相關試驗，其物理、化學性質皆符合規範要求。探討混燒飛灰化學成分變異性，並與台中、興達電廠飛灰化學成分統計結果比較，其主要成分皆落在變異範圍內。透過本研究之相關試驗證明，少量(7 wt%)之生質燃料混燒粉煤應不會影響飛灰之性質。建議可修改飛灰國家標準 CNS 3036。

五、參考文獻

1. 中興工程顧問公司 (2012)，台灣電力公司現有機組摻配部分生質燃料混燒之可行性研究計畫完成報告（修正本），台灣電力公司委託之專題研究成果報告，中華民國 101 年 3 月。
2. Singh, S., Ram, L. C., Masto, R. E., & Verma, S. K. (2011). A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. International Journal of Coal Geology, 87(2), 112-120. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2011.05.006
3. Grammelis, P., Skodras, G., & Kakaras, E. (2006). Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part I: Characterisation and PSD. Fuel, 85(16 SPEC. ISS.), 2310-2315.
4. Grammelis, P., Skodras, G., Kakaras, E., Karangelos, D. J., Petropoulos, N. P., Anagnostakis, M. J., Simopoulos, S. E. (2006). Effects of biomass co-firing with coalon ash properties. Part II: Leaching, toxicity andradiological behaviour. Fuel, 85(16 SPEC. ISS.), 2316-2322.
5. 周楚洋(2012)，國內生質燃料的料源調查與應用評估行政院環境保護署環境檢驗所委託之專題研究成果報告 (編號：EPA-101-1605-02-05)。台北市: 環保署
6. 張慶源等(2013)，生質燃料應用評估與示範，行政院環境保護署環境檢驗所委託之專題研究成果報告 (編號：EPA-101-1605-02-03) 。台北市: 環保署

廢棄氟汙泥再生為煉鋼用人造 CaF_2 產品之應用潛力

林啟明*、何長慶**、凌宇康***、邱彥杰***、江謝立恆****、吳威德*****

摘　要

電弧爐煉鋼為台灣鋼鐵業中不可或缺之技術，而精煉脫硫造還原渣更是重要的一環。CaO 為脫硫製程中最重要之反應物，但因熔點高達約 2,570°C，導致在 1,600°C 之脫硫製程下無法快速液化而進行高效率脫硫。由 CaO-CaF_2 的二元相圖得知，CaF_2 在 CaO 中扮演相當優越的助熔劑角色，因此為台灣鋼鐵廠目前在精煉製程中首選之助熔劑，但隨著天然 CaF_2 的嚴重開採與物料短缺，導致價格日益高漲，有鑑於此若能有效將半導體與光電等製造業，在清洗與蝕刻矽晶片所產生之大量氟廢酸液，透過本研究之再生處理製程，開發出低成本且各項性質(如純度、含水率、助熔性與脫硫能力等)皆可媲美天然 CaF_2 之人造 CaF_2，並再利用於電弧爐精煉脫硫製程中使用，則不僅可以節能減廢，還可以為電弧爐煉鋼業者節省煉鋼成本。本研究所開發之人造 CaF_2，其純度高達 80%以上且含水率低於 10%以下，皆符合煉鋼用規範。經高溫黏度之助熔性評估結果得知，添加天然 CaF_2 在 1,550°C 下黏度已達 71cp；添加人造 CaF_2 在 1,550 °C 下黏度已達 45cp，顯示皆有相當優越的助熔能力。由小型感應爐脫硫試驗評估結果得知，脫硫劑配方為 80%CaO 與 20%人造 CaF_2 時，兼具優越的液化性與高效脫硫能力可達 85.0%。本研究已於 100 噸鋼廠試驗成功，最終鋼品之 S 含量可達 0.010%以下。

【關鍵詞】氟廢酸液、人造 CaF_2、電弧爐精煉脫硫製程、助熔性評估、脫硫能力評估

---

*國立中興大學-金屬研發中心 博士級助理研究員

**嘉德技術開發股份有限公司 董事長

***皓勝工業股份有限公司 總經理與經理

****詠泰環保科技有限公司 總經理

*****國立中興大學-材料科學與工程研究所 終身特聘教授

一、前　言

鋼液中之雜質元素主要包含 C、Si、Mn、P、S、H 與 O 等，而其中又以 P 與 S 的影響最大。當鋼液處在高溫時，P 與 S 的溶解度較高，隨著鋼液溫度下降而凝固時，則 P 與 S 的溶解度亦隨之顯著下降，此時 S 會與 Fe 結合生成 FeS 而析出在晶界中，因 FeS 為低熔點化合物，導致在高溫時會使晶界失去強度而引起熱脆現象[1]，故如何在 LF 精煉製程中造出高效脫硫渣為鋼鐵冶煉相當重要之一環。根據脫硫反應方程式(式-1)[2]得知，最重要之脫硫反應物為 CaO，此外必須在低氧的環境下才有利於脫硫反應進行，目前鋼廠的作法為投入純鋁錠或矽鐵等還原劑來進行脫氧，故脫硫渣中會包含 CaO、SiO_2、Al_2O_3 等氧化物，而如何評估脫硫渣之脫硫能力優劣為一項重要之指標，目前常用之方法為硫分配比(Ls)，其定義為渣中硫含量(wt.% S)與鋼液中硫含量的比值[wt% S]，如式-2 所式[3-5]。

[FeS]+(CaO)=(CaS)+(FeO).....式-1

Ls=渣中硫含量(wt% S)/鋼液中硫含量[wt% S].....式-2

圖-1 顯示為三元 CaO-Al_2O_3-SiO_2 之 Ls、熔點與組成相的特性圖，由圖中可知當固定 SiO_2=10%下，隨著 CaO 的增加與 Al_2O_3 的下降，則 Ls 隨之顯著上升，從 A_1 的 Ls 約為 75 上升至 A_3 的 Ls 約為 1000，上升幅度高達約 12 倍，但熔點亦隨之顯著上升，從 A_1 的熔點約為 1,400~1,600^oC 上升至 A_3 的熔點約為>1800^oC，顯示若要設計出高 Ls 值之脫硫渣配方則要先尋找合適之助熔劑來降低渣的熔點特性。脫硫渣中目前廣泛被使用之助熔劑為 CaF_2，由圖-2 的不同助熔劑對氧化物之熔點影響得知，在 CaF_2-CaO、CaF_2-Al_2O_3 與 CaF_2-MgO 等系統中，皆可以找到低共晶溫度(如圖-2(a)~(c))，顯示 CaF_2 對高熔點氧化物皆有相當優越的助熔性。此外再由圖-2(d)與(e)得知，當 CaO/Al_2O_3=1~7 與 CaO/SiO_2=4.5~8.5 時，添加 4%的 CaF_2 與 B_2O_3 皆能使熔點低於 1400^oC，其中以 B_2O_3 的助熔性優於 CaF_2，顯示對於複合氧化物亦皆有相當優越的助熔性[6]，但因 B_2O_3 對於爐渣的 Ls 影響不明，而 CaF_2 卻可有效增加 Ls，故目前最廣泛被使用之助熔劑還是以 CaF_2 為主。

隨著天然 CaF_2 的嚴重開採與物料短缺，導致價格日益高漲，有鑑於此若能有效將半導體與光電等製造業，在清洗與蝕刻矽晶片所產生之大量氟廢酸液，透過本研究之再生處理製程，開發出低成本之人造 CaF_2，並再利用於電弧爐精煉脫硫製程中使用，則不僅可以節能減廢，還可以為電弧爐煉鋼業者節省煉鋼成本。

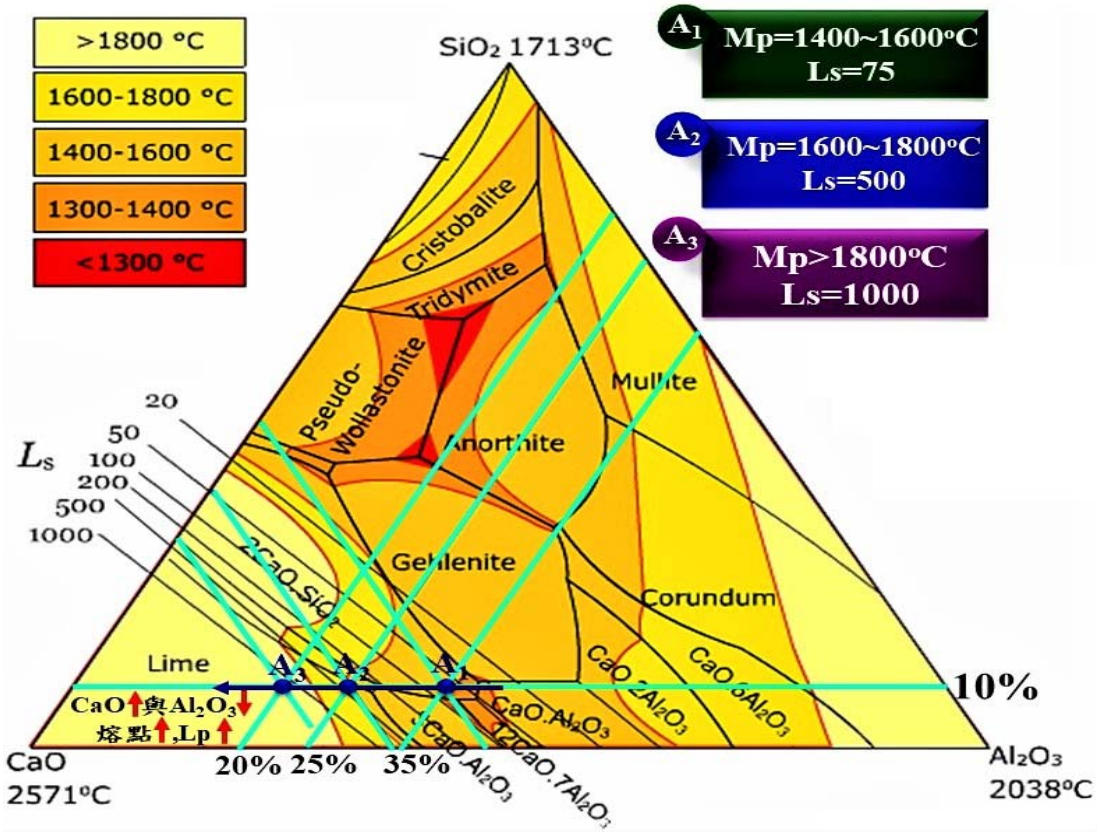


圖 1　三元 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 之 Ls、熔點與組成相的特性圖

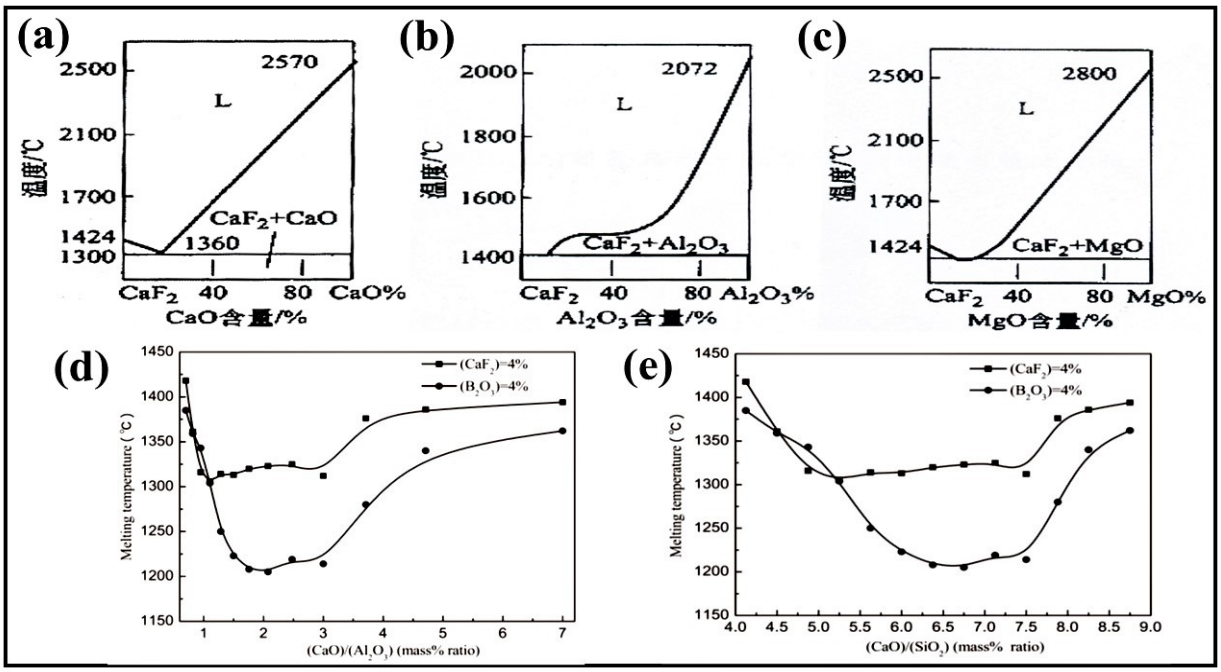


圖 2　不同助熔劑對熔點的影響：(a)CaO；(b)Al_2O_3；(c)MgO；(d) $CaO\text{-}Al_2O_3$；(d) $CaO\text{-}SiO_2$

二、CaF_2對煉鋼冶煉的重要性與現況問題

CaF_2 對 CaO-based 脫硫渣之助熔性[7]與脫硫能力[8]影響甚大，透過圖-3(a)的 CaF_2 對 CaO-SiO_2-10%MnO-CaF_2 渣系的高溫黏度特性影響得知，固定 1,500°C 下隨著 CaF_2 含量的增加則黏度隨之顯著下降，從 0%CaF_2 的 300cp 下降至 15%CaF_2 的小於 100cp。此外再由圖-3(b)的 CaF_2 對脫硫能力的影響顯示，隨著 CaO+CaF_2 的總量增加則脫硫能力亦顯示提升的趨勢。綜觀 CaF_2 對 CaO-based 脫硫渣之助熔性與脫硫能力皆呈現正面的影響，故為台灣電弧爐鋼廠目前首選之助熔劑。

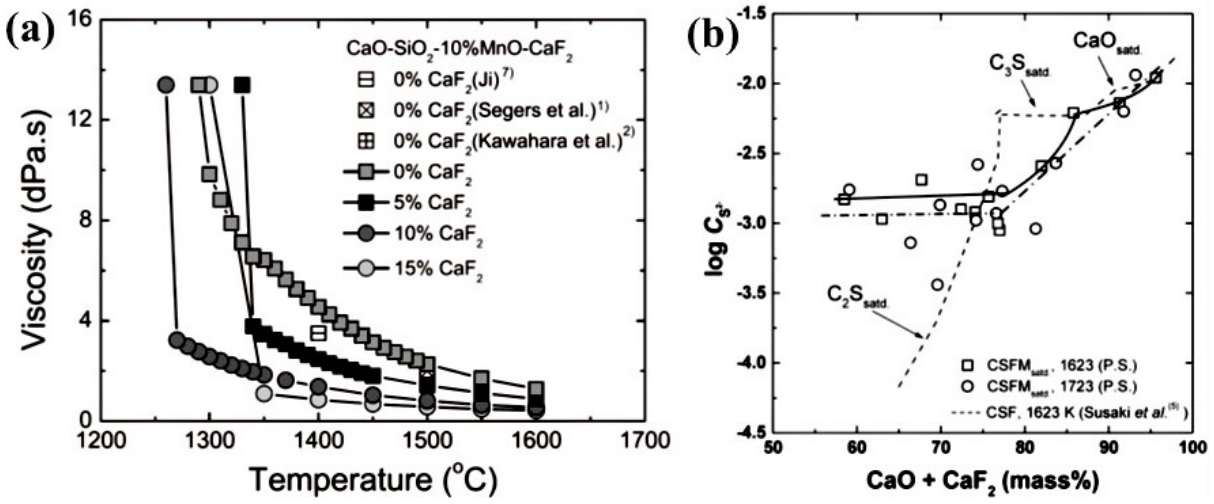


圖 3　CaF_2 對脫硫渣之特性影響：(a)高溫黏度[7]；(b)脫硫能力[8]

根據 2017 世界鋼鐵統計數據[9]中提及 2016 年台灣粗鋼總產量為 2,180 萬公噸，在全球排名第 12 名，占全球產量的 1.34%，其中高爐粗鋼占總粗鋼產量的 64.2%，電爐生產占 35.8%。精煉脫硫製程為高爐煉鋼與電爐煉鋼中不可或缺之製程，且如何造出優越之脫硫渣更是重要的一環，由表-1 的台灣電弧爐之脫硫渣成份特性顯示，脫硫渣中約添加 8%的 CaF_2，而脫硫渣之渣量約為鋼重的 1.5%，因此若以 2016 年台灣粗鋼產量為 2,180 萬公噸計算，則每年必須使用約 26,160 公噸的 CaF_2，故 CaF_2 在煉鋼精煉脫硫製程中扮演相當重要之角色，且 CaF_2 之成本高低亦將左右造渣之成本。

螢石資源在世界各地分佈不均，根據美國地質調查局(USGS)2017 年公佈的數據顯示[10]，全球儲存量為 2.6 億噸，其中以南非、墨西哥、中國、蒙古等國家資源最為豐富，其儲存量約占世界總量的 51.9%，而表-2 顯示

為世界部分國家螢石資源之儲存量數據，由表中可知台灣並無 CaF_2 可開採，顯示皆須仰賴進口，而由圖-4 的不同時間下之螢石年生產量關係圖可知平均開採之螢石年生產量為 677 萬噸，顯示再過 38.4 年則天然螢石將被開採耗盡，故如何解決煉鋼用螢石之物料短缺問題極為重要，若透過本研究之再生處理製程，開發出低成本之人造 CaF_2，並再利用於電弧爐精煉脫硫製程中使用，則不僅可以節能減廢，還可以為電弧爐煉鋼業者節省煉鋼成本。

表 1　台灣電弧爐鋼廠之脫硫渣成份特性

鋼廠	Chemical composition, wt%						
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaF_2	T-Fe	S
1	45.96	21.57	4.22	8.64	6.29	1.81	0.908
2	52.60	23.60	4.19	8.77	7.95	0.66	0.795
3	50.22	11.65	19.88	4.87	8.10	2.00	0.727
4	55.42	27.22	2.70	5.78	9.16	1.46	0.608

表 2　世界部分國家螢石資源之儲存量數據[10]

國家/地區	儲存量/萬噸	國家/地區	儲存量/萬噸
世界合計	26,000	納米比亞	NA
南非	4,100	肯尼亞	500
墨西哥	3,200	美國	400
中國	4,000	摩洛哥	58
蒙古	2,200	伊朗	340
西班牙	600	其他國家合計	11,000

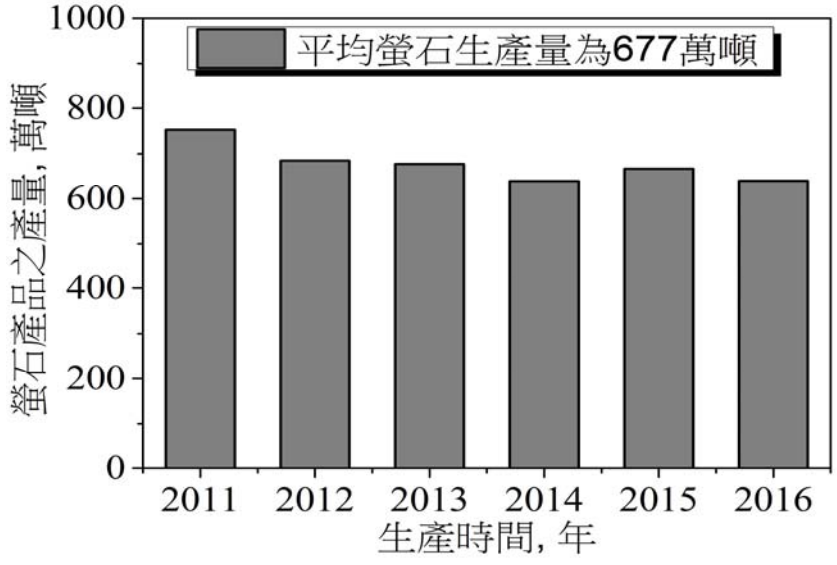


圖 4　不同時間下之螢石年生產量關係圖[10]

圖-5 顯示為半導體電子產業所生成之廢液種類關係圖，由圖中可知在半導體(IC)、液晶顯示面板(TFT-LCD)、太陽能電池(SOLAR CELL)等產業，皆會利用大量的 49%氫氟酸(HF)進行 IC、TFT-LCD 面板與太陽能等晶圓片的蝕刻，而蝕刻後會產生大量之氟廢酸液，若能使用本研究之技術並有效再生為符合煉鋼規範與高純度之螢石，來取代目前鋼廠所使用之天然 CaF_2，因而降低煉鋼成本。由行政院環境保護署「事業廢棄物申報及管理資訊系統」之數據顯示，103 年之氟化鈣汙泥總產量為 37,529 公噸，若利用本研究之再生製程將可以產生約 18,765 公噸的煉鋼用人造螢石，而以 2016 年台灣粗鋼產量為 2,180 萬公噸計算，則每年必須使用約 26,160 公噸的 CaF_2，則可取代高達 72%的天然螢石用量，相當具有前瞻性與環保價值。

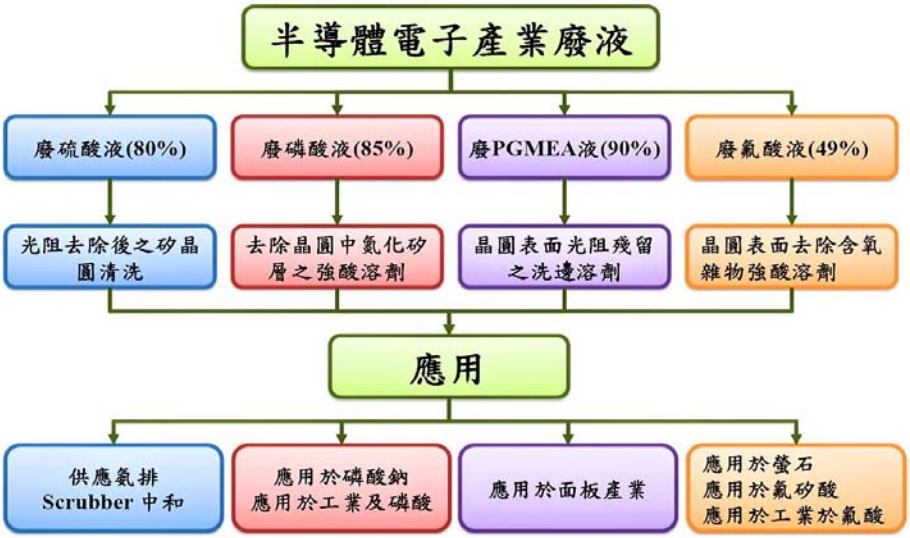


圖 5　半導體電子產業所生成之廢液種類關係圖

表 3 2003 年氟化鈣汙泥產出量[11]

產業代碼	產業名稱	廢棄物代碼/種類	名稱	產量,公噸
2611	積體電路製造	D-0902無機性污泥	氟化鈣汙泥	11,093
		R-0910氟化鈣污泥		24,041
2641	液晶面板及其組件製造	D-0902無機性污泥	氟化鈣汙泥	0
2642	發光二極體製造	D-0902無機性污泥	氟化鈣汙泥	0
2643	太陽能電池製造	D-0902無機性污泥	氟化鈣汙泥	804
2649	光電材料及元件製造	D-0902無機性污泥	氟化鈣汙泥	0
		R-0910氟化鈣污泥		1,591
合計				**37,529**

圖-6 顯示為半導體廢液經傳統處理方法與再利用處理方法之流程與效益說明圖，由圖中可知再利用處理方法其流程跟傳統處理方法相似，不會造成太大的困擾，且又可以增加產業效益，因此本研究若可以開發出利用氟廢酸液再生為符合煉鋼規範與高純度之螢石技術，則其再生售價約為3,000 元/噸，若可以順利取代煉鋼助熔用天然 CaF_2，其市場售價約為 6,000 元/噸，如圖-7 所示，則可以降低 50%的 CaF_2 造渣成本，還可以低價且穩定供應台灣鋼廠之需求，並以循環經濟之理念將電子產業所生成之氟廢酸液轉化為可應用之產品。

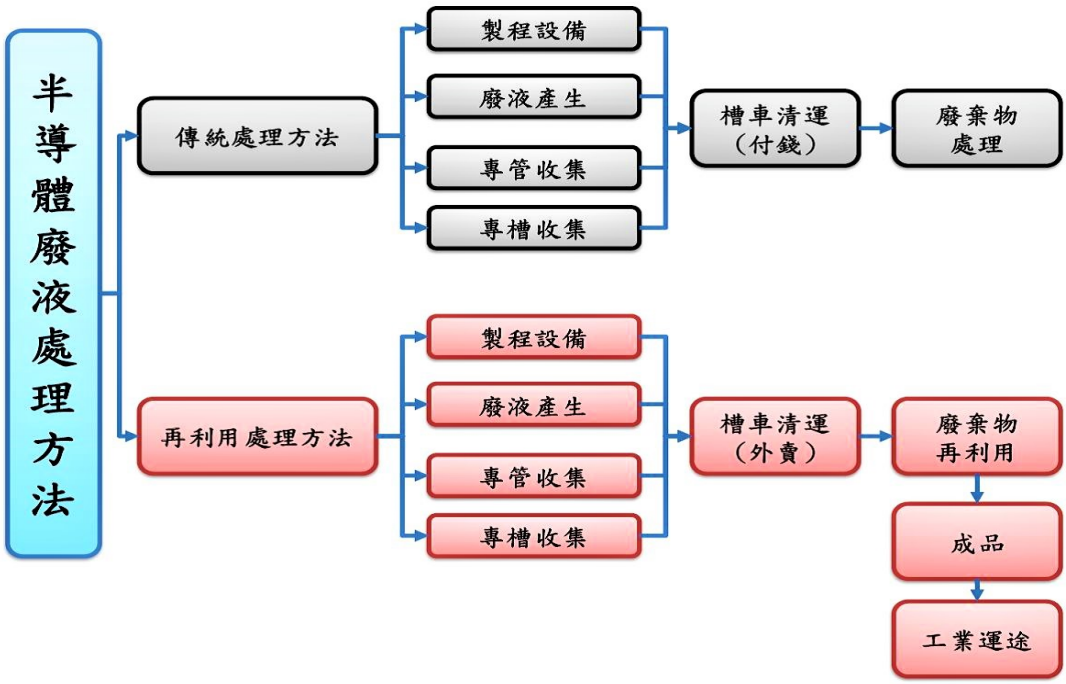


圖 6　半導體廢液經傳統處理方法與再利用處理方法之流程與效益說明圖

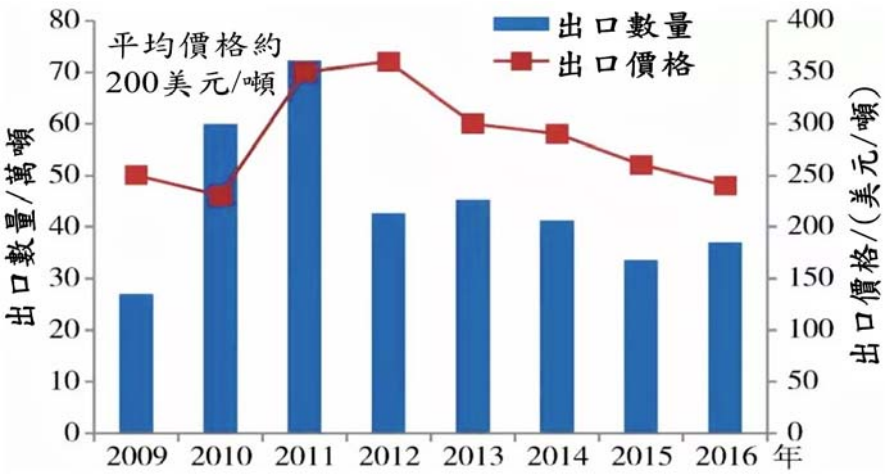


圖 7　2009~2016 年之大陸出口螢石價格與數量圖[10]

三、人造 CaF_2 產品之開發方法與流程

(一) 廢棄氟汙泥之來源

本研究生產再生螢石之流程如圖-8 所示，由圖中可知步驟 I 為廢棄氟汙泥(凝固)之取得，本研究主要透過皓勝公司進行與不同光電廠，如昱晶、力晶、美光、聯穎、南亞等公司，取得純度大於 75%以上之廢棄氟汙泥，然後儲存於廠房內。步驟 II 為進行乾燥處理，利用加熱旋轉爐將溫度控制在約 550°C 下，並調整旋轉速度來進行約 30 分鐘的乾燥處理。步驟 III 為將乾燥後且含有適量水份的人造 CaF_2 進行結塊處理，透過添加少量接著劑並利用壓力設備進行快速結塊處理，其尺寸約為直徑 3.5~5cm，然後再將結塊完成之人造 CaF_2 進行電烘箱烘乾至符合鋼廠需求之含水量。步驟 IV 為將完成之產品進行成份特性分析，必須符合 CNS 冶金級規範，含氟化鈣(乾基)≧70%、二氧化矽(乾基)<18%、含水率<18%等。完成符合 CNS 冶金級規範的人造 CaF_2 後，再透過中興大學金屬研發中心進行高溫特性評估，含高溫助熔性與脫硫能力等性能評估。最終再將所開發出來之 CaO 與人造 CaF_2 最佳比例配方進行 100 噸之鋼廠現場試驗。

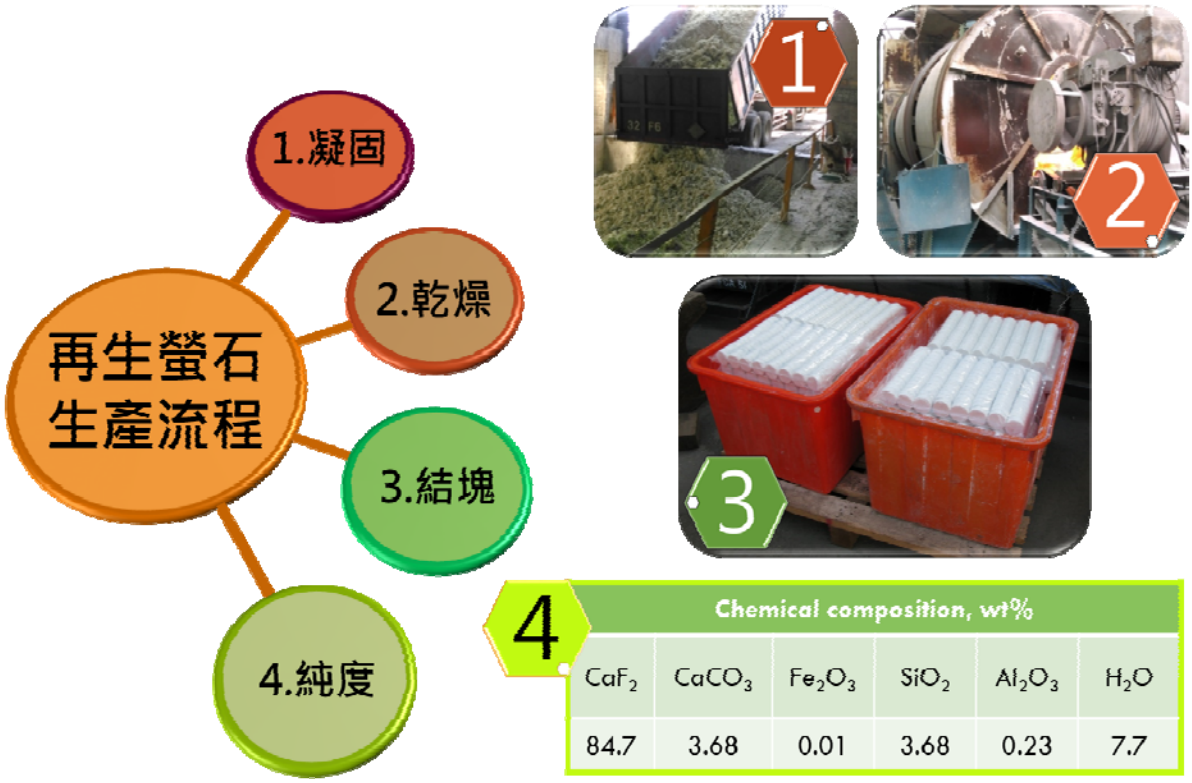


圖 8　再生螢石之生產流程圖

(二) 人造 CaF_2 之高溫黏度量測與組成相鑑定

本研究利用國立中興大學-金屬研發中心所自行建立之精準度高達 96%以上之高溫黏度量測分析儀進行脫硫渣之黏度分析，其設備之特性說明如圖-9 所示。黏度量測參數為溫度量測範圍為 1,450~1,600°C，所使用之轉子轉速為 20 RPM，樣本重量為 140 g，升溫速率為 2°C/min。本研究利用高解析 X 光繞射分析儀進行脫硫渣之相鑑定分析。繞射儀以銅靶為靶材，其特性波長為 1.5406 Å，繞射儀之工作電壓為 40 kV 與工作電流為 30 mA，所設定之分析參數為繞射速度 4°/min 與繞射角度 2θ 由 20°~100°進行分析。利用分析結果來鑑定不同脫硫渣中所含的組成相種類。

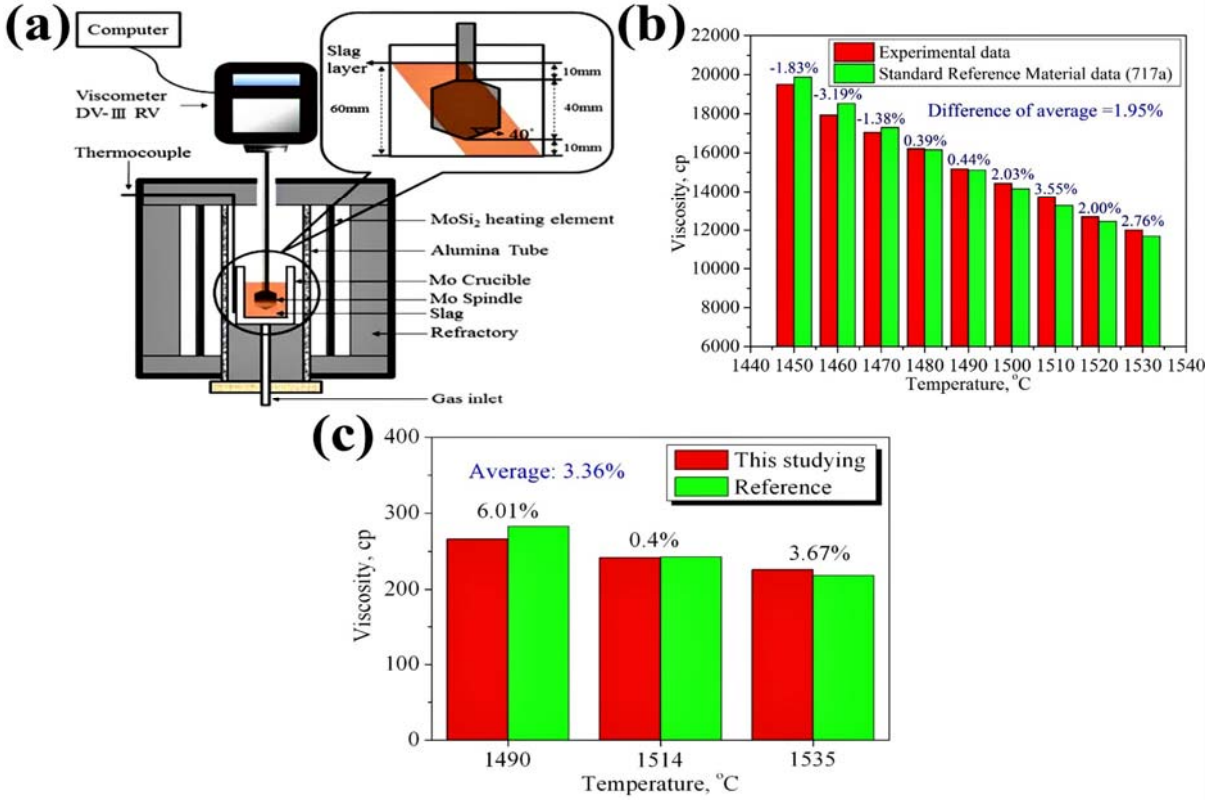


圖 9　高溫黏度設備之特性說明：

(a)設備示意圖；(b)高黏度之精準度；(c)低黏度之精準度

(三) 人造 CaF_2 之脫硫劑配方設計與脫硫試驗方法

圖-10 顯示為本研究所設計之人造 CaF_2 的脫硫劑配方與脫硫試驗方法，由圖中顯示脫硫劑添加量佔鋼液總重的 6%。組別 1 使用 10%人造 CaF_2 加上 90% CaO 當做脫硫劑；組別 2 使用 15%人造 CaF_2 加上 85% CaO 當做脫硫劑；組別 3 使用 20%人造 CaF_2 加上 80% CaO 當做脫硫劑；組別 4 使用

25%人造 CaF_2 加上 75% CaO 當做脫硫劑。脫硫劑中設計不同人造 CaF_2 添加量的目的是想要了解對助熔性與脫硫能力的影響，並找出合適的人造 CaF_2 添加量。由圖-10 亦可知脫硫試驗流程為 1.先將 800g 的鋼筋放入氧化鋁坩堝內並利用週波感應爐進行加熱；2.當加熱溫度到達 1600°C 後加入適量的純鋁片進行脫氧製程；3.當氧分壓低於 20ppm 後進行 0 分鐘之鋼錠取樣並加入 6%的脫硫劑；4.待反應 10 分鐘後將鋼錠直接水淬即完成脫硫試驗，最終透過火花放電光譜分析儀(Spark)進行 0 分鐘與 10 分鐘的鋼錠之 S 含量分析，即可以得知脫硫能力。

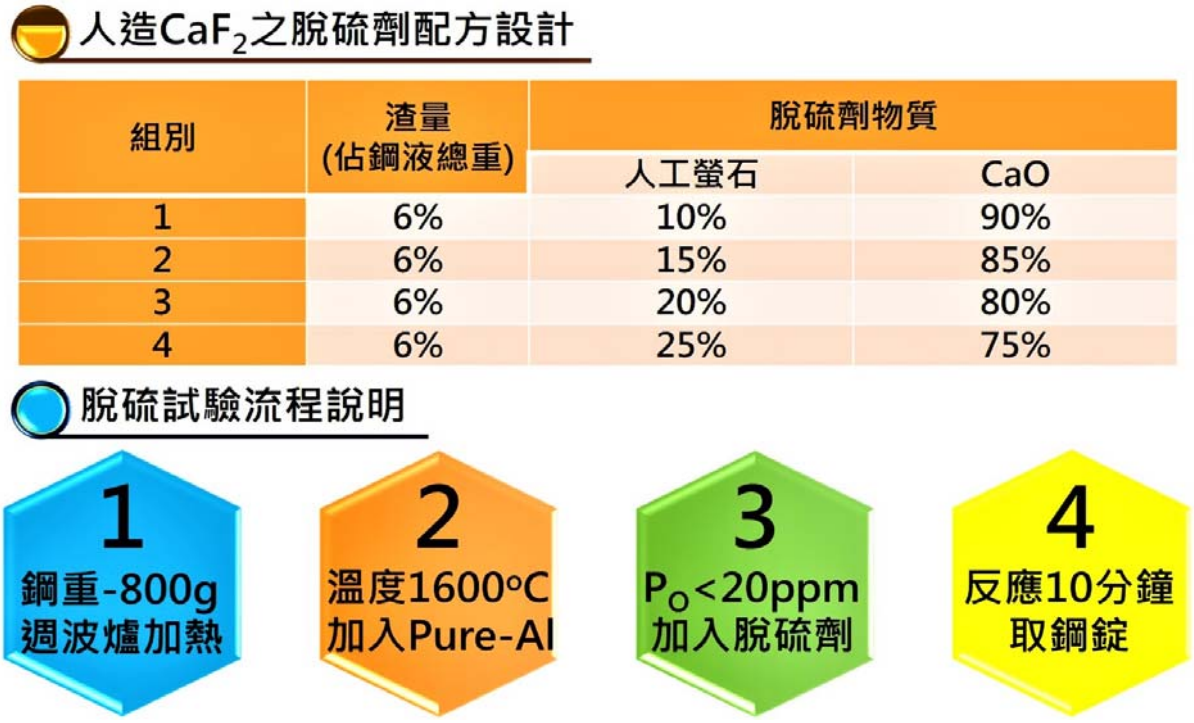


圖 10　人造 CaF_2 之脫硫劑配方設計與脫硫試驗方法說明

四、人造 CaF_2 脫硫劑之高溫特性評估結果說明

(一) 高溫黏度與組成相特性評估

本研究取得皓勝公司所生產之符合純度高於 75%與含水量低於 18%以下之人造 CaF_2 產品後便進行各項性能的評估。圖-11 為天然螢石與人造螢石之助熔效果比較，由成份上得知因人造螢石純度較高且含較低的 SiO_2，因此所調製出來的精煉渣含有較高的 CaF_2 與較低的 SiO_2，但此成份的改變還是可以獲得相當優良的液化性與流動性，由圖-11 可以得知添加天然螢石，其精煉渣在 1,550°C 下已可以達 71cp 的黏度值，而添加人造螢石，其

精煉渣在 1,550°C 下已可以達 45cp 的黏度值，顯示在精煉製程 1,600°C 下皆具有相當好的流動性，可進行快速脫硫反應。本研究亦利用 XRD 進行不同精煉渣之組成相鑑定，其結果如圖-12 所示，由圖-12(a)得知添加天然 CaF_2 所產生之組成相為 C_3MS_2 與 CaF_2 等 2 個相，而由圖-12(b)得知添加人造 CaF_2 所產生之組成相為 C_2S、MgO 與 CaF_2 等 3 個相。

	精煉渣成份,wt%				
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaF_2
1-天然CaF_2	49.0	25.3	8.5	11.0	6.2
2-人造CaF_2	519	18.8	8.3	9.5	11.5

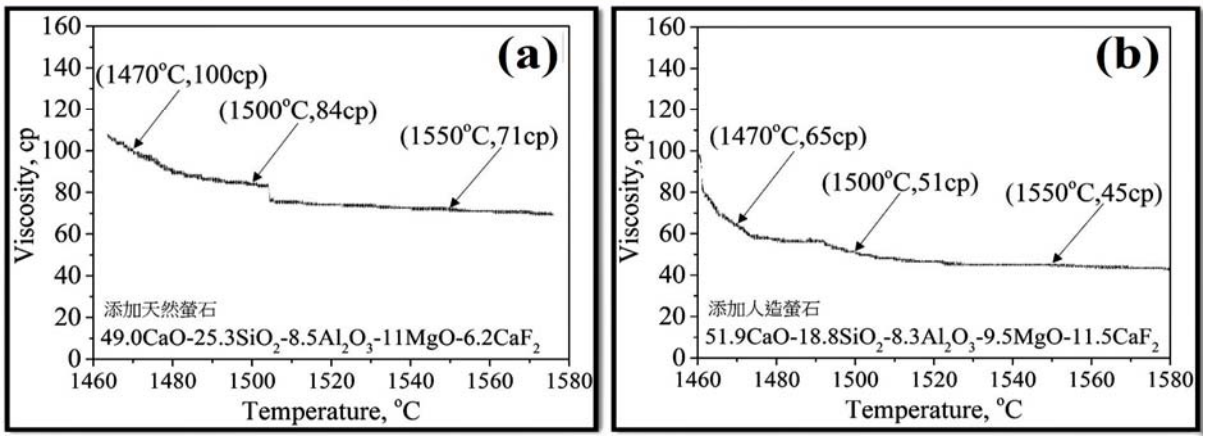


圖 11　CaF2 對脫硫渣之高溫黏度的影響：(a)天然 CaF2；(b)人造 CaF_2

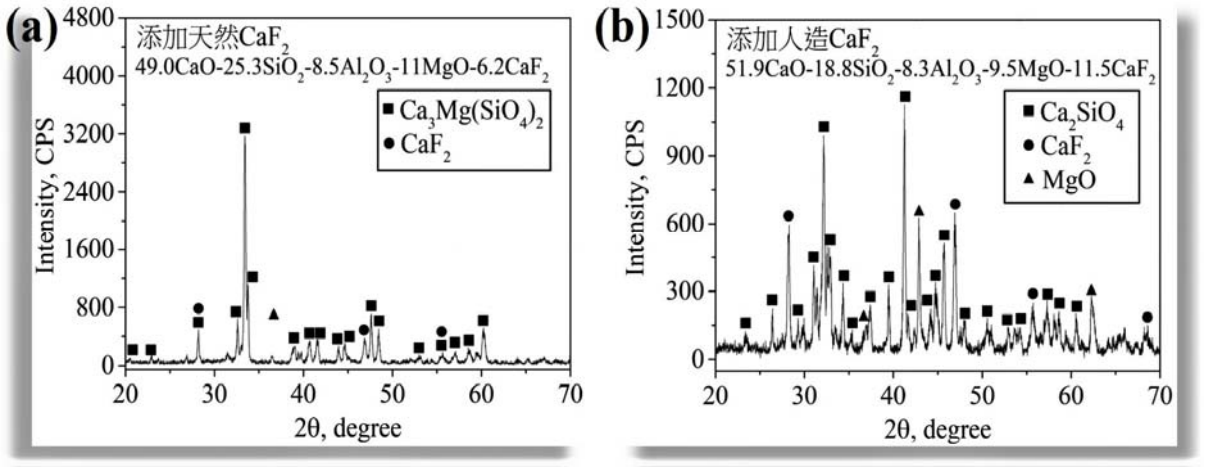


圖 12　CaF_2 對脫硫渣之組成相的影響：(a)天然 CaF_2；(b)人造 CaF_2

(二) 人造 CaF_2 脫硫劑之脫硫能力評估

本研究完成人造 CaF_2 之助熔性與組成相評估後，便開始進行脫硫能力評估。圖-13 顯示為組別 1 之 90%CaO 與 10%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果，由圖中可知因人造 CaF_2 添加量太低，導致經過 10 分鐘脫硫後，仍然有許多未熔化的脫硫劑存在，導致脫硫率僅達 27%，顯示必須添加更多的人造 CaF_2 來增加脫硫劑的高溫液化能力。

編號	化學成份(wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	O
0分鐘	0.119	0.141	0.563	0.019	0.01990	-
10分鐘	0.066	0.129	0.507	0.019	0.01453	<20ppm
脫硫能力	[(0.0199-0.01453)/ 0.0199] X 100% = **26.98%**					

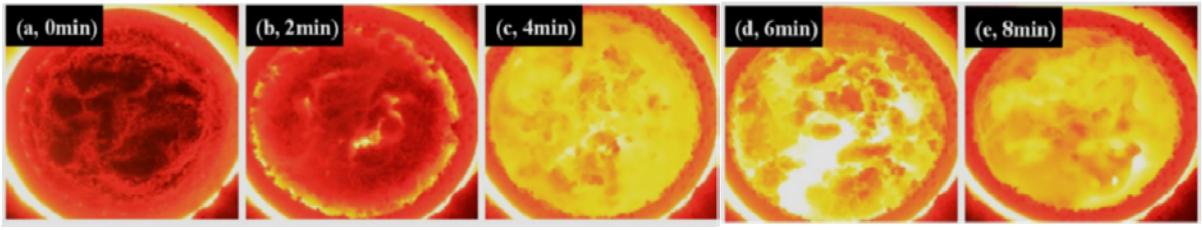


圖 13　組別 1 之 90%CaO 與 10%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果

編號	化學成份(wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	O
0分鐘	0.41565	0.105	0.573	0.018	0.02567	-
10分鐘	0.40963	0.101	0.561	0.018	0.00242	<20ppm
脫硫能力	[(0.02567-0.00242)/0.02567] X100% = **90.6%**					

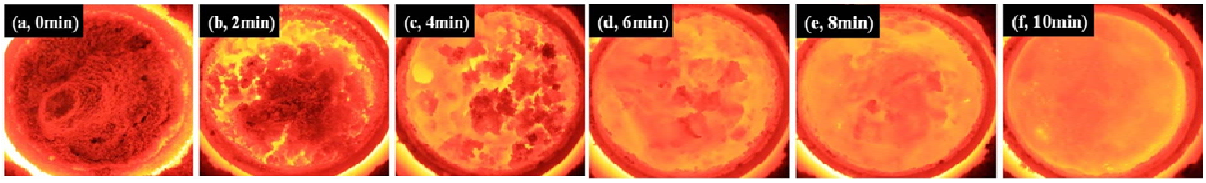


圖 14　組別 2 之 85%CaO 與 15%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果

圖-14 顯示為組別 2 之 85%CaO 與 15%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果，由圖中可知多添加 5%的人造 CaF_2 可有效增加高溫液化效果，且在脫硫 10 分鐘內脫硫劑皆可以完全液化而達到近 90.6%的脫硫能力。圖-15 顯示為組別 3 之 80%CaO 與 20%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果，由圖中可知再多添加 5%的人造 CaF_2 更可有效增加高溫液化效果，約脫硫 5 分鐘內脫硫劑皆可以完全液化，但因 CaO 含量降低導致脫硫率下降至 86.9%。

圖-16 顯示為組別 4 之 75%CaO 與 25%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果，

由圖中可知再多添加5%的人造CaF_2更可有效增加高溫液化效果，約脫硫4分鐘內脫硫劑皆可以完全液化，但因 CaO 含量降低導致脫硫率下降至73.8%。由圖-17的不同人造CaF_2添加量之脫硫率比較圖可知，若要達到脫硫劑具有好的液化性並兼具優越的脫硫能力，則以 80%CaO 與 20%人造CaF_2的脫硫劑配方為最佳，在脫硫 10 分鐘後之平均脫硫率可達 85%。

編號	化學成份(wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	O
0分鐘	0.41102	0.124	0.568	0.018	0.02548	-
10分鐘	0.39331	0.106	0.557	0.017	0.00334	<20ppm
脫硫能力	[(0.025480-0.00334)/0. 025480] X100% = 86.9%					

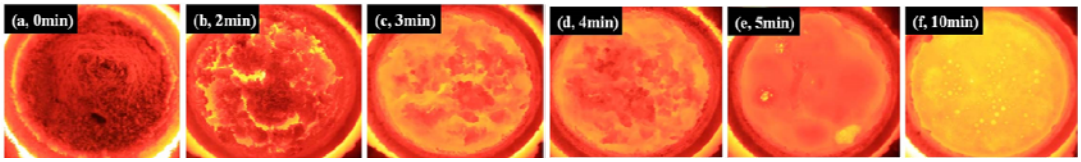


圖 15　組別 3 之 80%CaO 與 20%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果

編號	化學成份(wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	O
0分鐘	0.38908	0.131	0.560	0.018	0.02238	-
10分鐘	0.37698	0.211	0.542	0.019	0.00568	<20ppm
脫硫能力	[(0.02238-0.00568)/0. 02238] X100% = 73.8%					

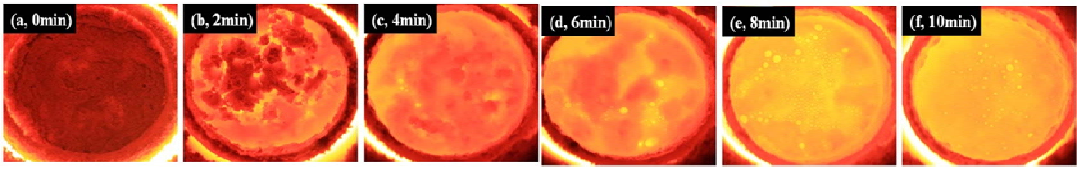


圖 16　組別 4 之 75%CaO 與 25%人造 CaF_2 的脫硫能力試驗結果

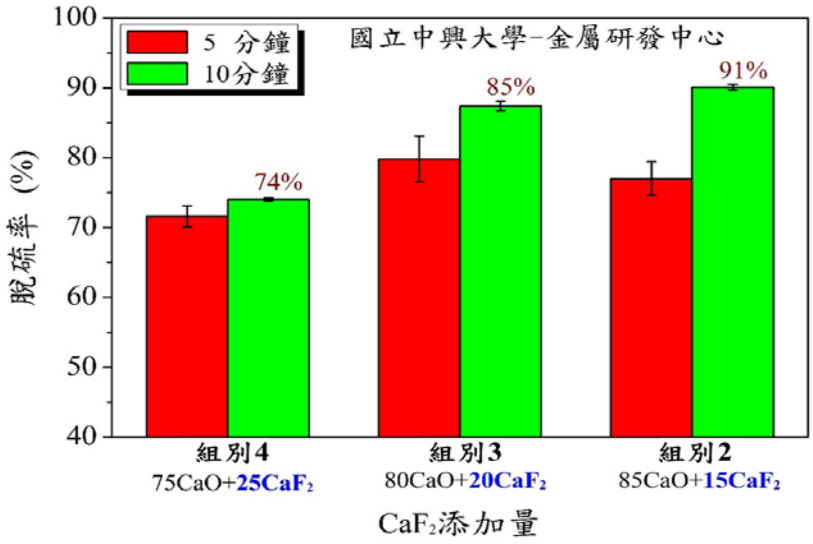


圖 17　不同人造 CaF_2 添加量之脫硫率比較

(三) 人造 CaF_2 脫硫劑之現場 100 噸試驗結果

本研究透過中興大學金屬研發中心完成脫硫試驗得知人造 CaF_2 脫硫劑之合適配比後，便到台灣電弧爐鋼鐵廠實際進行人造 CaF_2 脫硫劑之脫硫試驗，其結果如表-4 所示，由表中可知總共測試 4 爐次，且平均脫硫劑配方約為 $79CaO+21CaF_2$，但因現場還是對人造 CaF_2 有所疑慮，故每爐次固定以 60Kg 人造 CaF_2 來取代天然 CaF_2，最終測試結果顯示鋼品 S 含量皆低於 0.010%以下，符合產品需求，且平均脫硫率可達 67.6%。此外再由圖-18 的 CaF_2 添加前後之渣表面形貌可知，添加後流動性顯著增加。

表 4　人造 CaF_2 脫硫劑之現場大爐測試結果

說明	第一爐	第二爐	第三爐	第四爐
鋼液重量	107.4 噸	109.9 噸	113.8 噸	114.4 噸
脫硫劑配方	77CaO-23CaF_2 CaO=700Kg CaF_2=210Kg	79CaO-21CaF_2 CaO=800Kg CaF_2=210Kg	77CaO-23CaF_2 CaO=1000Kg CaF_2=300Kg	82CaO-18CaF_2 CaO=600Kg CaF_2=130Kg
脫硫渣成份	55.4CaO-27.2SiO_2-5.8MgO-2.7Al_2O_3-9.2CaF_2-1.46T-Fe-0.6S			
起始 S 含量	S = 0.0274%	S = 0.0192%	S = 0.0225%	S = 0.0359%
最終 S 含量	S = 0.0088%	S = 0.0078%	S = 0.0089%	S = 0.0085%
平均脫硫率	67.6%			

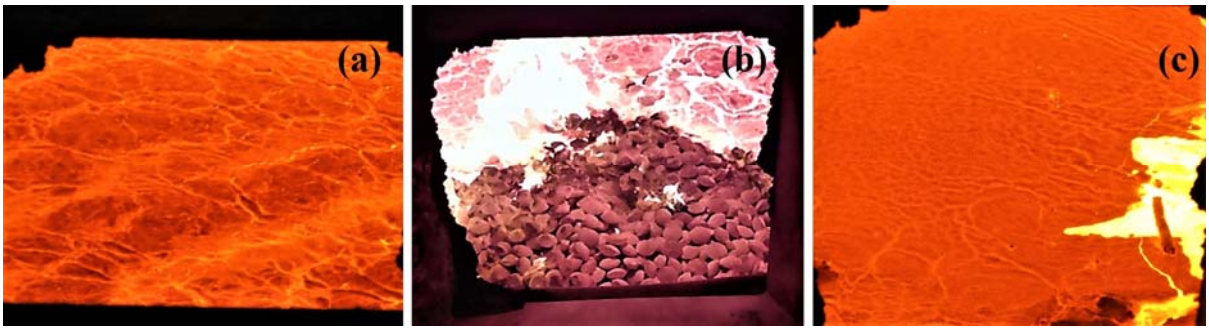


圖 18　CaF_2 添加之液化效果：(a)未添加；(b)添加過程；(c)添加後

(四) 人造 CaF_2 成本與銷售狀態

本研究經各項高溫性質評估顯示人造 CaF_2 極具潛力可應用於煉鋼冶煉來取代天然 CaF_2 當助熔劑。本研究已透過皓勝公司進行人造 CaF_2 之生產與銷售，其資料如表-5 所示，由表中得知光電業者所生成之廢棄氟汙泥必須負擔處理費給皓勝公司進行處理，再加上人造 CaF_2 生產過程所需的額外成

本，則生產人造 CaF_2 不僅不用成本還可以增加銷售利潤。由表-5 的數據顯示人造 CaF_2 售價為 3,850 元/噸，而與市場之天然 CaF_2 售價為 6,000 元/噸相比，可為鋼鐵廠節省 35.8%的成本，此外皓勝公司於 106 年銷售出 2,500 噸的人造 CaF_2，為公司創造出額外的 9,625,000 元的利潤，並替光電業者去化 5,000 噸的廢棄氟汙泥。

表 5　皓勝公司所生產之人造 CaF_2 的銷售狀態說明

項目		人造CaF_2助熔劑
1. 產品成本	原料成本	-6000元/噸 (氟汙泥處理費-含水50%)
	設備使用費	2019.9元/噸 (乾燥與碎石設備、乾燥用油)
	設備維護費	10.5元/噸
	行政費用 (人事費,運費,電費)	682.9元/噸
	合計	-3286.7元/噸
2. 本計畫之產品售價		3850元/噸
3. 未開發前之市場產品售價		6000元/噸
4. 鋼鐵廠效益評估		螢石助熔劑費用節省2150元/噸 (35.8%)
5. 銷售對象		羅東、建順、燁聯、東和等鋼鐵廠
6. 銷售量		1.106年銷售2500噸；2.107年產量150噸/月
7.環境效益		106年可替光電業者去化5000噸的廢棄氟汙泥

五、結　論

CaF_2 原料對鋼鐵業需求極為重要，但如何使 CaF_2 原料價格低廉且供貨與品質穩定為一項艱難與重要之任務與課題。本研究結合中興大學金屬研發中心、嘉德公司、皓勝公司與詠泰公司等之專長，共同開發廢棄氟汙泥再生為煉鋼用人造 CaF_2 之技術。本研究所開發之人造 CaF_2，其純度高達 80%以上且含水率低於 10%以下，皆符合煉鋼用規範。經高溫黏度之助熔性評估結果得知，添加天然 CaF_2 在 1,550 ^oC 下黏度已達 71cp；添加人造 CaF_2 在 1,550 ^oC 下黏度已達 45cp，顯示皆有相當優越的助熔能力。由小型感應爐脫硫試驗評估結果得知，脫硫劑配方為 80%CaO 與 20%人造 CaF_2 時，兼具優越的液化性與高效脫硫能力可達 85.0%。由 100 噸鋼廠試驗結果顯示以脫硫劑配方約為 $79CaO+21CaF_2$ 進行脫硫試驗，則脫硫渣之液化效果相當優良，且最終鋼品 S 含量皆低於 0.010%以下，符合產品需求，且平

均脫硫率可達 67.6%。本研究所生產之人造 CaF_2 售價為 3,850 元/噸，而與市場之天然 CaF_2 售價為 6,000 元/噸相比，可為鋼鐵廠節省 35.8%的成本，此外皓勝公司於 106 年銷售出 2,500 噸的人造 CaF_2，為公司創造出額外的 9,625,000 的利潤，並替光電業者去化 5,000 噸的廢棄氟汙泥。

六、參考文獻

1. D. Jaffre, Effect of the elements on steel properties: a summary, Chaparral Steel, Texas, pp. 1-18, 2003.
2. 宋文林，電弧爐煉鋼，冶金工業出版社，第 95 頁，1995。
3. 郝寧、王海濤、王新華、李宏、王萬軍，“硫容量與硫分配比的計算與分析”，北京科技大學學報，第 28 卷，第 1 期，第 25-28 頁，2006 年.
4. S. L. Chen, Y. C. Lu, and Q. S. Ma, “Application of sulfur distribution ratio in optimization of LF ladle slag composition,” Steelmaking, Vol. 25, No. 3, pp. 37-41, 2009.
5. X. M. Yang, J. S. Jiao, R. C. Ding, C. B. Shi, and H. J. Guo, “Ratio between CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3 ironmaking slags and carbon saturated hot metal based on the iron and molecule coexistence theory,” ISIJ International, Vol. 49, No. 12, pp. 1828-1837, 2009.
6. H. M. Wang, T. W. Zhang, H. Zhu, G. R. Li, Y. G. Yan, and J. H. Wang, “Effect of B_2O_3 on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO-based refining flux,” ISIJ International, Vol. 51, No. 5, pp. 702-706, 2011.
7. K. Y. Ko and J. H. Park, “Effect of CaF_2 Addition on the viscosity and structure of CaO-SiO_2-MnO slags,” ISIJ International, Vol. 53, No. 6, pp. 958-965, 2013.
8. M. K. Cho, J. Cheng, J. H. Park, and D. J. Min, “Hot metal desulfurization by CaO-SiO_2-CaF_2-Na_2O slag saturated with MgO,” ISIJ International, Vol. 50, No. 2, pp. 215-221, 2010.
9. E. Basson, “The statistical data of world steel of 2017,” World Steel Association, pp. 1-17, 2017.
10. https://tw.wxwenku.com/d/104840012
11. 顏鳳旗，科技產業廢棄資源物之再利用現況分析-氫氟酸廢液及氟化鈣污泥為例，經濟部工業局永續發展組，第 1-32 頁，2015 年。

LED 發光二極體廢棄石英砂添加廢觸媒調質生產綠色多孔材料於室內環境調濕優化應用

林凱隆*、羅康維**、張文軒***

摘　要

本研究係使用製坯燒結技術，利用廢觸媒分別以不同比例(0-40%)取代 LED 廢棄石英砂，並藉由巨微觀檢測綠色多孔調濕材料是否達 CNS3298 陶質壁磚之抗彎試驗規範輔以 XRD、FTIR 及 SEM 等精密儀器探討綠色多孔調濕材料之晶相物種、鍵結方式及微觀結構等變化。廢觸媒添加量為 10-20%綠色多孔調濕材料之抗彎強度明顯比廢觸媒添加量為 30-40%綠色多孔調濕材料之抗彎強度較高。且隨燒結溫度上升，致使綠色多孔調濕材料抗彎強度增加，進而提高機械強度。FTIR 分析顯示，波數在 900-1,200 cm^{-1} 範圍內主要為層狀矽酸鹽的矽四面體層鍵結的矽氧烷表面(Si-O-Si)非對稱性伸展(Asymmetric Stretching)所造成，顯示綠色多孔調濕材料經燒結前後之表面官能基以 Si-O-Si 形式存在。SEM 分析顯示，LED 廢棄石英砂於低取代量(10-20%)會產生液相燒結導致試體內孔隙緻密化現象，並形成較佳機械性質之綠色多孔調濕材料。LED 廢棄石英砂廢觸媒添加量為 30-40%之綠色多孔調濕材料於不同燒結溫度之 24 小時吸濕量符合 29 g/m^2 之 JIS A 1270 之規範，可見廢觸媒對於水蒸氣吸附需要較長的時間，表示吸濕飽和量較多。研究結果顯示，隨燒結溫度的提高可使綠色多孔調濕材料具有較好的機械特性，故 LED 廢棄石英砂及廢觸媒具資源化再利用為綠建材之潛力。

【關鍵詞】LED 發光二極體廢棄石英砂、廢觸媒、綠色多孔材料、室內環境調濕優化

---

*國立宜蘭大學環境工程系　教授

**國立台北科技大學資源工程研究所　博士生

***國立宜蘭大學環境工程系　碩士

一、前言

台灣地區數十年來由於工商業蓬勃發展，帶動經濟高度成長，同時造成事業廢棄物大量產生。根據 SEMI 全球電子報預測，發光二極體(Light-Emitting Diode；LED)全球市場有逐漸攀升的趨勢，其中 LED 製造產量預計達 304 萬片最為顯著[1]。在 LED 晶片生產過程中，以噴砂處理方式來清洗載台，所產生之廢噴砂即為 LED 廢棄石英砂。目前產生之 LED 廢棄石英砂主要以掩埋方式進行處置。且國內尚無適當的 LED 廢棄石英砂回收處理技術，若處理不當，影響環境甚鉅。因此，就經濟價值及環境影響而言，LED 廢棄石英砂亟需進行回收處理。將 LED 廢棄石英砂回到製程中，為所有資源化方式中最符合經濟效益；王文生等人以廢玻璃應用於地磚製造，其結果顯示玻璃料添加比例過高會導致試體變形，且燒結溫度隨著添加比例增加而降低，導致吸水率下降之現象[2]。同樣以廢玻璃替代砂石作為混凝土骨材之應用，結果顯示，當取代量達 14-45%時其抗壓強度約 39-88 MPa 與一般混凝土抗壓強度 30-80 MPa 相近[2]。廢觸媒為國內石化煉油廠在煉製石油過程中，必要進行加氫脫硫處理，所使用之觸媒，經長期使用後會喪失其原本催化效果或在工業上沒經濟效益作用便會予以棄置;根據 101 年全國事業廢棄物申報統計資料顯示，廢鈷錳觸媒申報量為 1,643 公噸與廢沸石觸媒申報量為 9,995 公噸，合計國內約有 11,638 公噸之廢觸媒亟待處置[3]。陳宗恩利用酸洗再生和鐵被覆再生進行廢觸媒再生，實驗結果發現經酸洗再生之觸媒對鹼性染料吸附效果佳[4]。張仁杰利用容器玻璃為基材，結果顯示，以廢觸媒取代量為 20%-30%作為最佳之調濕調濕性功能多孔材料[5]。薛文慶利用廢觸媒吸附水中銅、鋅及鎘離子，顯示出三種金屬以銅去除率最高，鋅去除率最低[6]。

燒結技術係利用製坯燒結方法，經過加壓成形法製作生坯，放入高溫燒結爐中進行加熱作用，藉由熱力學定律中造成顆粒間之表面能大於內部自由能，以原子擴散方式來達成能量平衡，進而形成頸部成長[3]，其擴散機制包括蒸發與凝結、晶格擴散、晶界擴散、黏滯流等，致綠色多孔調濕材料內部孔洞消除並形成收縮與緻密化現象，來得到良好的機械性能之效果[4]，並根據國內陶瓷面磚 CNS9737 規範陶瓷之抗彎強度需達 61.2 kgf/cm^2 以上。故本研究利用 LED 廢石英砂為基材添加廢觸媒並利用燒結技術將粉體經加壓和燒結方式，使內部顆粒經頸部成長，形成緻密化結構以製備多孔建材達到規範值。

調濕材料係指不需藉由任何耗費能源和機械設備，利用材料毛細現象之吸放濕性能，感應室內空氣溫濕度的變化，而自動調節空氣相對濕度的材料

[7]。當環境濕度較潮濕時，會吸收環境中的水分並儲存在調濕材料內，如環境相對濕度較低時，調濕材料會將水分釋放至空氣中，以達到控制濕度的目的[8]。根據 Cao 學者所提出一種新型方法，利用氯化鋁和碳酸氫鈉進行混合產生氫氧化鋁，轉變成 α-氧化鋁，作為調濕性高分子材料[9]。Gonzalez 等人利用海泡石添加活性炭之調濕材料於相對濕度為 39%-89%時，具有良好之調濕性能[10]，甚少利用 LED 廢棄石英砂添加廢觸媒燒製調濕性多孔建材。故本研究利用 LED 廢石英砂為基材添加廢觸媒並利用燒結技術將粉體經加壓和燒結方式，使內部顆粒經頸部成長，形成緻密化結構以製備多孔建材對環境調濕性能之探討。

二、實驗材料與方法

本研究使用 LED 廢棄石英砂來自某光電科技公司業者，主要是收集發光二極體製造廠時，將晶片進行乾蝕刻過程後利用噴砂處理清洗載台所產生之廢棄物，即為 LED 廢棄石英砂。廢觸媒來自於台灣北部某煉油廠，其原油經加氫脫硫製程所產生之廢棄物，觸媒在油品煉製過程中會造成活性下降，為保持系統內觸媒的反應效率，會添加新觸媒而將使用後催化功能喪失之觸媒，即為廢觸媒。

本研究採取大量採樣(採集 100 公斤以上)，經 105 ℃烘乾 24 小時，置入球磨機中研磨 24 小時後，以 0.149 mm 見方 (100 mesh)之篩網過篩，藉此平均粒徑，並充分混合後，作為製備多孔建材之試樣材料。LED 廢棄石英砂與廢觸媒依環檢所公告之 NIEA R208.03C 標準方法，以 1:10 比例添加蒸餾水測得材料之 pH 值，並以比重瓶法測量材料於煤油中之比重；另使用篩分析法進行材料之粒徑分布分析。本研究主要以抗彎強度、XRD、FTIR 及 SEM 等實驗進行分析，以探討 LED 廢棄石英砂對於廢觸媒多孔材料之燒結行為。而本研究之調濕性能依照日本工業規範 JIS A 1270 之濕度應答法。由吸放濕試驗可以得知環保調濕型材料之 24 小時吸濕量。日本調濕建材判定基準規定 12 小時後之吸濕量需符合 29 g/m^2 以上才適合作為調濕建材。

三、結果與討論

(一)材料之基本物理性質

本研究所使用之 LED 廢棄石英砂及廢觸媒之物理性質如表 1 所示。由表中得知，根據環檢所公告 NIEA R208.03C 標準方法，以固液比 1：10 與蒸餾水攪拌後，測得 LED 廢棄石英砂之 pH 為 9.43，主要成分為 SiO_2 及 Na_2O

所組成，且 Na_2O 溶於水中為鹼性，故 LED 廢棄石英砂為鹼性物質；而廢觸媒之 pH 為 7.76，於製程中其金屬與酸性物質混合後所產生，故廢觸媒為中性物質。另外，LED 廢棄石英砂和廢觸媒之比重分別為 1.70 和 1.41。LED 廢棄石英砂之粒徑分佈主要於 44-149 μm，佔整體之 96.96%。各材料之粒徑分佈累積曲線如圖 1 所示，可見材料之粒徑分佈集中於 20-100 μm。

表1　材料之基本物理特性

	pH（1:10）	Specific Gravity	Density（g/cm^3）	Moisture（%）	Loss on Ignition（%）
LED Waste Quartz Sand	9.43	1.70	1.84	0.15	0.05
Waste Catalyst	7.76	1.41	2.00	1.30	0.50

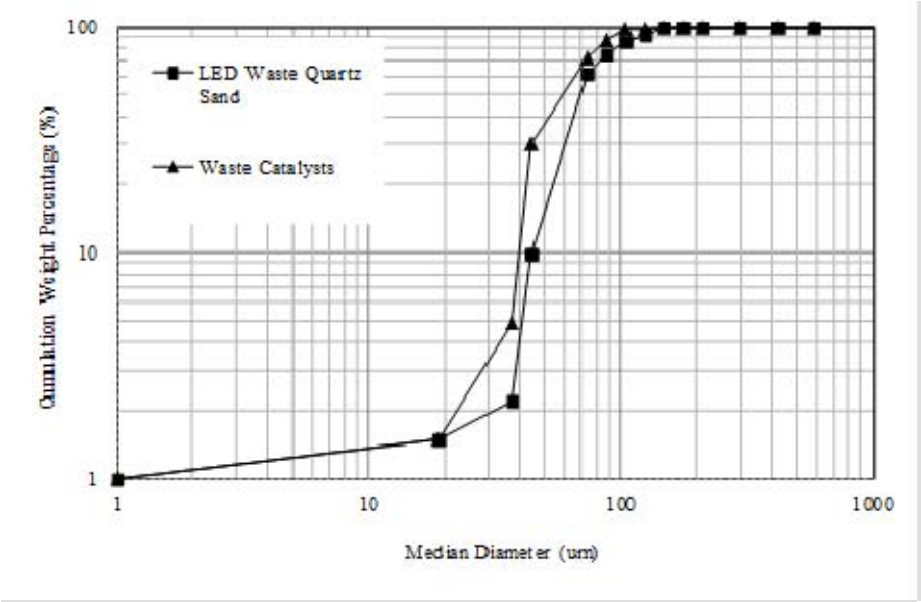


圖1 材料之粒徑分佈累積曲線

(二)材料之化學組成分析

本研究使用 XRF 螢光分析儀測定材料內之化學組成，分析其結果如表 2 所示。由表中得知，LED 廢棄石英砂主要成分為 SiO_2 及 Na_2O，分別為 69.40%及 16.30%，其化學成分與鈉玻璃極為相似，在化學成分中，Fe_2O_3、CaO、MgO、Na_2O 及 K_2O 常扮演著助熔劑的角色，如比較鹼金屬族與鹼土金屬族之助熔效果，鹼金屬族的助熔效果較明顯，而鹼土金屬族加入適量比

例的 CaO 具有助熔的效果，但超過一定的量後會造成耐火性的增加並阻礙液相燒結的發展，廢觸媒主要成分為 SiO_2 (43.40%)及 Al_2O_3(51.50%)，可見廢觸媒之化學成分以 Al_2O_3 為主，而 Al_2O_3 為一種高熔點且耐熱性的物質，在燒結過程中可增加物質的黏滯性。

表2 材料之化學組成分析

Composition	LED Waste Quartz Sand	Waste Catalyst
SiO_2 (%)	69.40	43.40
Al_2O_3 (%)	0.26	51.50
Fe_2O_3 (%)	0.06	0.80
CaO (%)	9.07	0.53
MgO (%)	3.15	1.56
SO_3 (%)	0.24	0.32
Na_2O (%)	16.30	-
K_2O (%)	0.12	0.13

(三)綠色多孔調濕材料之抗彎強度分析

抗彎強度在工程上是重要的指標之一，其燒結溫度越高，綠色多孔調濕材料趨於緻密化，進而提高綠色多孔調濕材料之抗彎強度，根據國內陶瓷面磚 CNS9737 規範陶瓷之抗彎強度需達 61.2 kgf/cm^2 以上。一般而言，影響綠色多孔調濕材料之機械強度有許多因素，包括綠色多孔調濕材料孔隙率、孔隙大小、礦物成分在不同條件下與原料於燒結過程發生相變化[11]，如綠色多孔調濕材料表面破裂處及熱應力下所產生之破壞等因素皆影響綠色多孔調濕材料之機械強度。在燒結過程中，綠色多孔調濕材料內部形成黏滯流現象，其部分綠色多孔調濕材料內形成液態燒結來填補綠色多孔調濕材料內的孔隙，增強綠色多孔調濕材料緻密化效果，對綠色多孔調濕材料之機械強度具正面貢獻；隨黏滯流燒結機制增強，導致綠色多孔調濕材料形成過多非結晶玻璃化，造成綠色多孔調濕材料具易碎特性，對綠色多孔調濕材料之機械強度則具負面影響。

圖 2 為 LED 廢棄石英砂添加廢觸媒綠色多孔調濕材料之抗彎強度變化。由圖中可知，當燒結溫度為 600℃時，純 LED 廢棄石英砂綠色多孔調濕材料之抗彎強度為 19.57 kgf/cm^2；當燒結溫度為 650-750℃時，純 LED 廢

棄石英砂綠色多孔調濕材料之抗彎強度分別為 154.6 kgf/cm^2、528.74 kgf/cm^2、614.76 kgf/cm^2，當燒結溫度上升至 700℃時，其抗彎強度明顯上升，係因燒結過程中，燒結溫度提高使燒結作用加劇，造成綠色多孔調濕材料內孔隙急遽減少；另外，當燒結溫度上升至 750℃時，孔隙通道封閉形成緻密化之綠色多孔調濕材料。由圖中顯示，當燒結溫度為 600℃時，廢觸媒添加量為 10-40%之綠色多孔調濕材料，其抗彎強度分別為 1.9 kgf/cm^2、0.79 kgf/cm^2、0.27 kgf/cm^2 和 0.15 kgf/cm^2；當燒結溫度為 750℃時，廢觸媒添加量為 10-20%之綠色多孔調濕材料，其抗彎強度分別為 259.6 kgf/cm^2 和 114.41 kgf/cm^2；廢觸媒添加量為 30-40%之綠色多孔調濕材料，其抗彎強度為 33.44 kgf/cm^2 和 3.82 kgf/cm^2。由上述可知，當 Al_2O_3 成分較低時，則廢觸媒添加量為 10-20%之熔融點溫度較廢觸媒添加量為 30-40%低，因此，廢觸媒添加量為 10-20%綠色多孔調濕材料之抗彎強度明顯比廢觸媒添加量為 30-40%綠色多孔調濕材料之抗彎強度較高。故隨燒結溫度上升，致使綠色多孔調濕材料抗彎強度增加，進而提高機械強度。

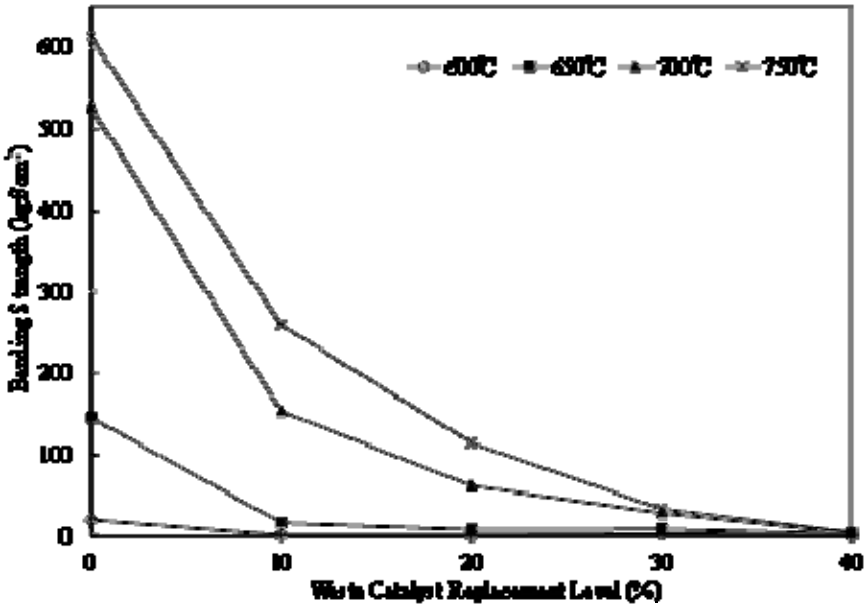


圖2 綠色多孔調濕材料之抗彎強度

(四)綠色多孔調濕材料之 X-ray 晶相繞射分析

在燒結過程中，綠色多孔調濕材料內晶相物種改變影響到綠色多孔調濕材料之微結構特性，例如 SiO_2 與 Al_2O_3 於燒結反應中形成明顯之結晶相[12]，使綠色多孔調濕材料中之非結晶玻璃相物質增加，係因非結晶玻璃相物質之化學活性造成反應速率慢，能夠使晶相趨於穩定[13]，故本研究利用 X-ray 繞射儀分析綠色多孔調濕材料之晶相。圖 3 為 LED 廢棄石英砂添加廢觸媒

綠色多孔調濕材料晶相種類之變化情形。由圖中所示，當燒結溫度為600℃-750℃時，純 LED 廢棄石英砂綠色多孔調濕材料含大量矽酸鹽類轉變成非結晶玻璃相物質，故無明顯之繞射峰。由圖所示，當燒結溫度為600-700℃時，廢觸媒添加量為 10-40%之綠色多孔調濕材料，由於廢觸媒晶相物種為 SiO_2 和 Al_2O_3，故 XRD 分析結果有明顯 SiO_2 和 Al_2O_3 之晶相物質；另外，當燒結溫度為 750℃時，廢觸媒添加量為 30-40%之綠色多孔調濕材料，致使 SiO_2 漸漸形成非結晶玻璃相，導致 XRD 分析結果繞射峰強度明顯降低。綜合上述結果顯示，隨燒結溫度上升，繞射峰強度有降低之趨勢，係因 20-30°之間為不完全結晶相；另外，隨廢觸媒添加量增加，使繞射峰隨之增加。

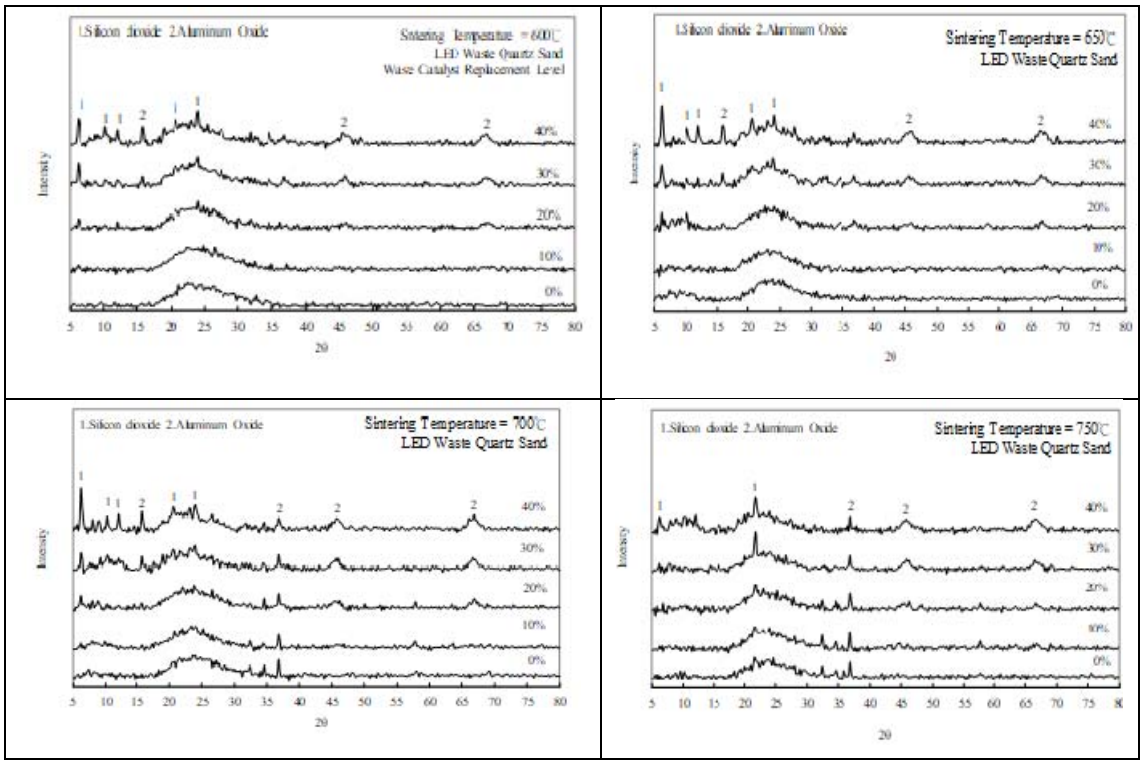


圖3 綠色多孔調濕材料之XRD圖譜

(五)綠色多孔調濕材料之 FTIR 鍵結分析

本研究以霍式轉換紅外線光譜儀分析材料之鍵結形式，則影響不同官能基上之化學性質及綠色多孔調濕材料之成份組成，故官能基為一項非常重要之參數，對特定極性物質有明顯之化學變化。圖 4 為 LED 廢棄石英砂添加廢觸媒綠色多孔調濕材料之 FTIR 光譜。由圖中所示，當燒結溫度為600℃-750℃時，純 LED 廢棄石英砂綠色多孔調濕材料位於 427-428 cm^{-1} 有 Si-O-(Si, Al)鍵結存在；而波數於 764-768 cm^{-1} 出現 Si-O-Si 之對稱伸縮(Symmetric Stretching)，其內部以 Si-O-(Si, Al)為主。由圖所示，當燒結溫

度為 600-700℃時，廢觸媒添加量為 10-40%之綠色多孔調濕材料，由於廢觸媒晶相物種為 SiO_2 和 Al_2O_3，故位於 427-428 cm^{-1} 處之 Si-O-(Si, Al)鍵結頻率有增強；另外，當燒結溫度為 750℃時，廢觸媒添加量為 30-40%之綠色多孔調濕材料，位於 764-768 cm^{-1} 處之 Si-O-Si 對稱伸縮振動頻率有增強之現象，係由於 SiO_2 漸漸形成非結晶玻璃相，導致其伸縮振動強度明顯增加。

綜合上述結果顯示，隨燒結溫度上升，Si-O-(Si, Al)鍵結及 Si-O-Si 之對稱伸縮有增加之趨勢；另外，隨廢觸媒添加量增加，使振動頻率隨之增加。各綠色多孔調濕材料之 FTIR 鍵結位置相似，未因添加材料及燒結溫度增加而有所改變。LED 廢棄石英砂在波數於 1614 cm^{-1} 藉以物理吸附空氣中之水分子，故出現 O-H 振動[14]。在波數於 610-660 cm^{-1} 範圍內所顯示之波峰，係因矽鋁酸鹽中之 Si-O-(Si, Al)官能基。在波數於 750-810 cm^{-1} 範圍內之波峰為 Si-O-Si 官能基對稱伸縮振動(Symmetric Stretching)運動[9]。在波數於 480-1100 cm^{-1} 範圍內主要為層狀矽酸鹽矽四面體層鍵結之矽氧烷表面(Si-O-Si)非對稱性伸展(Asymmetric Stretching)所造成，此波峰於各圖譜中較為明顯，顯示綠色多孔調濕材料經燒結前後之表面官能基以 Si-O-Si 形式存在。在鍵結中，Si-O-Si、Si-O-(Si, Al)官能基以證明綠色多孔調濕材料內主要成分為 SiO_2 及 Al_2O_3。

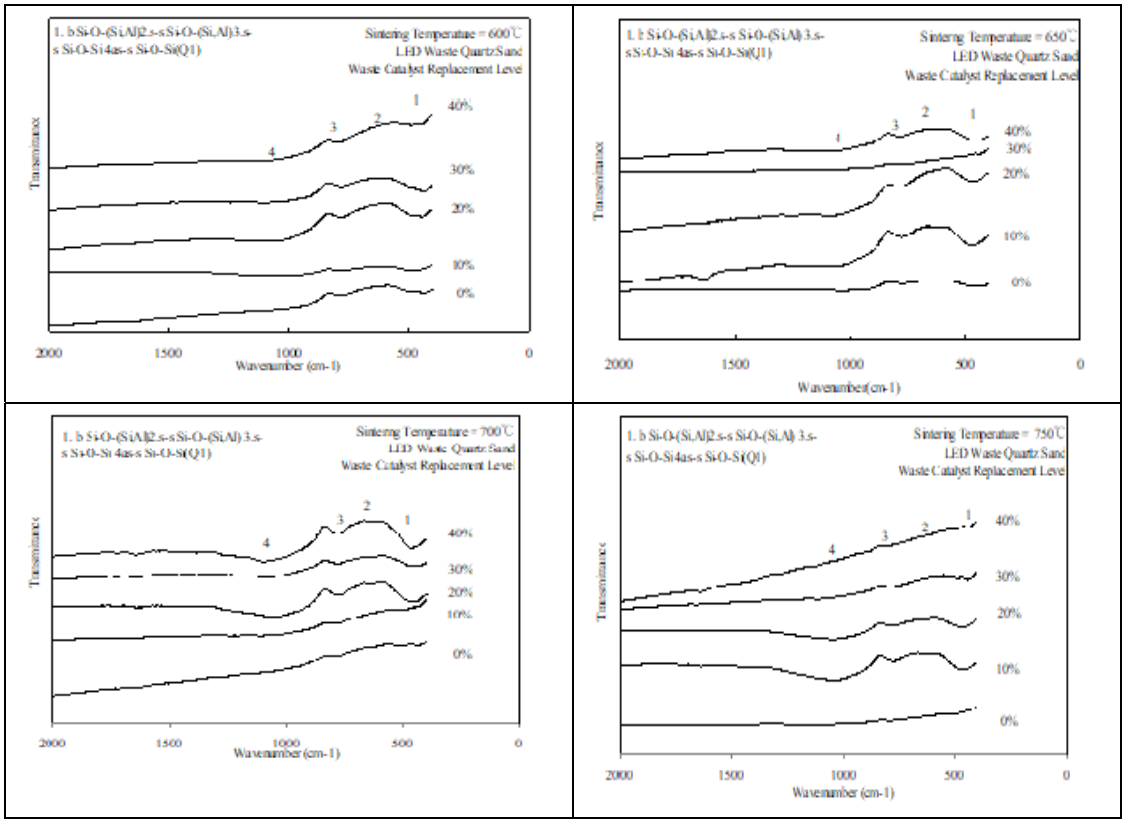
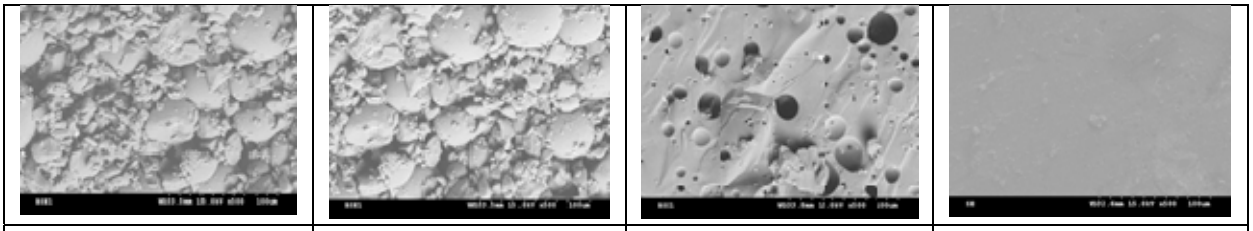


圖 4 綠色多孔調濕材料之FTIR光譜

(六)綠色多孔調濕材料之 SEM 觀察

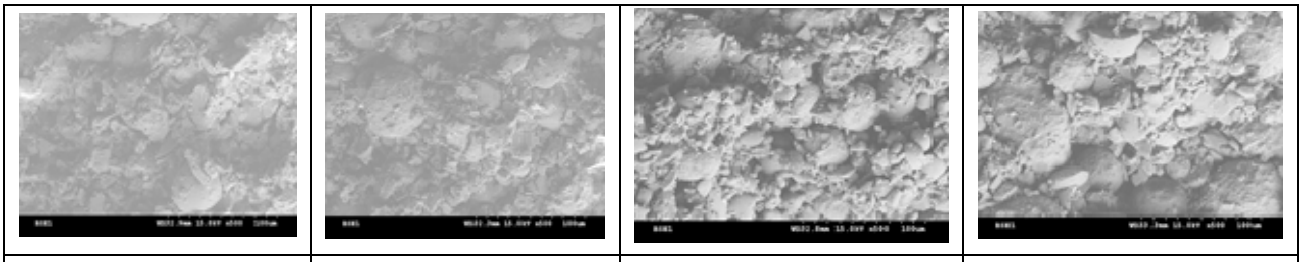
本研究以掃描式電子顯微鏡 (SEM)觀察綠色多孔調濕材料微結構之變化。於燒結過程中，粉體顆粒間之頸部成長機制，係因陶瓷粉末受熱使表面進行晶界擴散、晶格擴散及黏性流動等機制，達成緻密化程度，增強綠色多孔調濕材料之機械強度；另外，過度頸部成長使粉體間晶界逐漸消失，導致非結晶物質增加，其機械強度有減弱之趨勢。圖 5 為純 LED 廢棄石英砂經不同燒結溫度之 SEM 觀察。如圖 5(a)所示，當燒結溫度為 600℃時，其綠色多孔調濕材料內部孔隙多且結構鬆散;而當燒結溫度提升至 650℃時,LED 廢棄石英砂顆粒間產生頸部成長；在燒結溫度於 700℃時，綠色多孔調濕材料內部形成較緻密結構;LED 廢棄石英砂的主要成分為 SiO_2 即 Na_2O，由於 LED 廢棄石英砂粉末中的 Na_2O 會使綠色多孔調濕材料減少熔融溫度，因此，在燒結溫度為 750℃，綠色多孔調濕材料內部孔洞被完全填滿並形成完全緻密化的結構，如圖 5(d)。



(a) 600℃	(b) 650℃	(c) 700℃	(d) 750℃

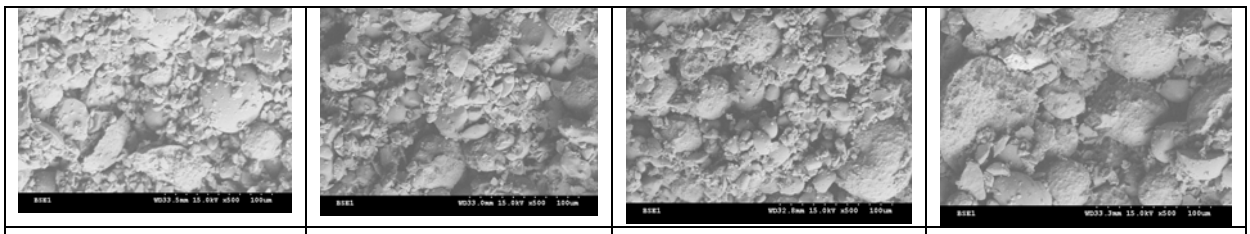
圖5 LED廢棄石英砂經不同燒結溫度之SEM觀察

圖 6 至圖 9 為 LED 廢棄石英砂添加廢觸媒為 10-40%綠色多孔調濕材料於不同燒結溫度之 SEM 觀察。圖 6 (a)-(d)中所示，當燒結溫度為 600℃時，廢觸媒添加量為 10%之綠色多孔調濕材料，具有廢觸媒顆粒；當廢觸媒添加量為 40%時，有明顯廢觸媒之顆粒形狀。圖 8 (a)-(d)中顯示，當燒結溫度為 700℃時，廢觸媒添加量為 10%時，原子顆粒間有明顯頸部成長；當廢觸媒添加量為 40%時，其內部出現孔洞結構，係因廢觸媒為多孔材料，故添加量越高時，其孔洞結構較明顯。由圖 9 (a)-(d)中所示，當燒結溫度為 750℃時，廢觸媒添加量為 10%時，其顆粒形成矽酸鹽之玻璃相物質，保持著緻密化結構；當廢觸媒添加量為 40%時，由於廢觸媒顆粒主要成分為 Al_2O_3 且熔點溫度較高，其內部結構無明顯頸部成長，導致無緻密化結構，故機械性能隨廢觸媒添加量而無提升之現象。



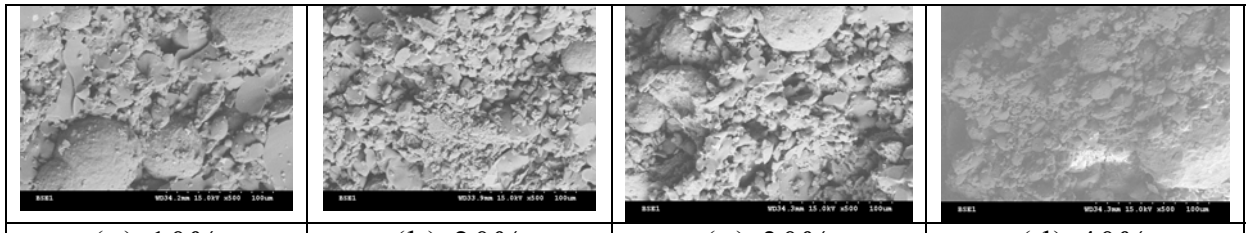
(a) 10%	(b) 20%	(c) 30%	(d) 40%

圖6 綠色多孔調濕材料之SEM觀察 (燒結溫度= 600℃)



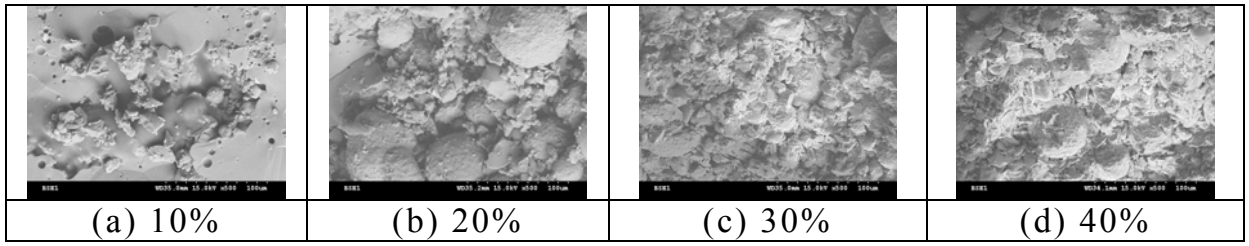
(a) 10%	(b) 20%	(c) 30%	(d) 40%

圖7 綠色多孔調濕材料之SEM觀察 (燒結溫度= 650℃)



(a) 10%	(b) 20%	(c) 30%	(d) 40%

圖8 綠色多孔調濕材料之SEM觀察 (燒結溫度= 700℃)



(a) 10%	(b) 20%	(c) 30%	(d) 40%

圖9 綠色多孔調濕材料之SEM觀察 (燒結溫度= 750℃)

(七)綠色多孔調濕材料之 48 小時連續吸放濕試驗

根據日本工業規範 JIS A 1270 之濕度應答法的實驗步驟，來測試綠色多孔調濕材料在相對濕度 53-75%和 75-53%的吸放濕速率；先將綠色多孔調濕材料放入相對濕度 53%的環境下達到飽和，在將相對濕度調至 75%下進行吸濕過程，並於 24 小時連續監測其綠色多孔調濕材料之重量變化，其置入相對濕度 53%下進行放濕過程，24 小時連續量測綠色多孔調濕材料之重量變化，最後求得單位面積於不同時間下的水蒸氣吸脫附曲線。圖 10 為 LED

廢棄石英砂添加廢觸媒綠色多孔調濕材料之 48 小時連續吸放濕試驗結果。由圖中可知，綠色多孔調濕材料在 1-10 小時期間達成吸濕飽和量，相比較之下所進行水蒸氣吸附速率較慢，在 10 小時內達到吸濕的飽和量，並於 10 至 24 小時，綠色多孔調濕材料已達到吸附飽和量，其微量水分吸附，接下來進行 24 小時放濕過程，綠色多孔調濕材料經 14 小時後完成放濕，並放濕量小於吸濕量，因而產生遲滯現象，而 LED 廢棄石英砂廢觸媒添加量為 10-40%之綠色多孔調濕材料於不同燒結溫度之 24 小時吸濕量介於 18.88-98.31 g/m^2 之間，可見廢觸媒對於水蒸汽吸附需要較長的時間，表示吸濕飽和量較多，而根據國內學者文獻指出，容器廢玻璃添加廢矽藻土燒製調濕性多孔陶瓷所進行 48 小時連續吸放濕試驗結果，表示吸濕量只需要 2 小時之內可達到飽和[5]。

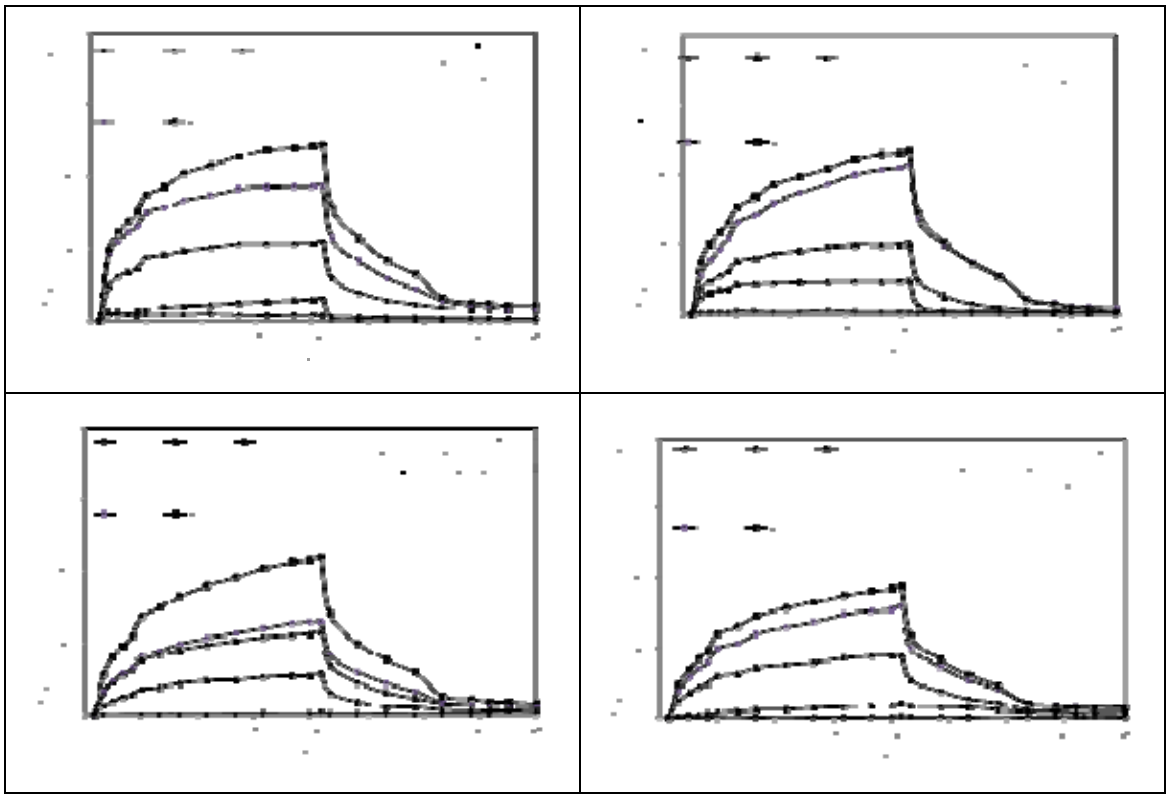


圖 10 綠色多孔調濕材料之 48 小時連續吸放濕試驗

四、結論

本研究利用 LED 廢棄石英砂為基底材料，添加廢觸媒以不同取代比例、燒結溫度等操作條件之改變，燒製調濕性多功能多孔材料，並建立綠色多孔調濕材料之巨微觀分析。本研究之結果如下:LED 廢棄石英砂主要成分為 SiO_2 及 Na_2O；廢觸媒主要成分為 SiO_2 及 Al_2O_3。LED 廢棄石英砂及廢觸媒皆符合重金屬溶出量法規標準，故具資源化之潛力。當燒結溫度為 680℃至 750℃時，綠色多孔調濕材料皆形成液相燒結，並於燒結過程中金屬熔化形成液相燒結其填滿顆粒間之孔隙，形成緻密化之綠色多孔調濕材料，故綠色多孔調濕材料有較高之抗彎強度。LED 廢棄石英砂添加廢觸媒不同取代量之綠色多孔調濕材料，出現 SiO_2 及 Al_2O_3 晶相。FTIR 分析結果顯示，波數於 1000-1100 cm^{-1} 範圍內主要為層狀矽酸鹽的矽四面體層鍵結的矽氧烷表面 (Si-O-Si)非對稱性伸縮 (Asymmetric Stretching)，波數於 600-620 cm^{-1} 出現一寬對稱伸縮振動，其可能鋁矽酸鹽中之 Si-O-(Si, Al)鍵結形成，顯示出綠色多孔調濕材料前後之表面官能以 Si-O-Si 和 Si-O-(Si, Al)存在，故綠色多孔調濕材料主要成分為 SiO_2 及 Al_2O_3。當燒結溫度高於 700℃時，LED 廢棄石英砂添加廢觸媒之綠色多孔調濕材料於低取代量為 10-20%時，綠色多孔調濕材料有良好之機械特性。另外，在高取代量為 30-40%進行燒結時，由於 Al_2O_3 熔點溫度太高，導致燒結驅動力提升，故無法形成較佳綠色多孔調濕材料之機械特性。綠色多孔調濕材料之連續 24 小時吸附量測試結果顯示，在 10 小時內大量吸附，10-12 小時之間微量上升，12 小時以上有持續吸附的現象。綠色多孔調濕材料經過 48 小時吸放濕試驗，在較高燒結溫度下仍保留良好的調濕性能。

五、參考文獻

1. 何孟穎、呂紹旭、李彥蒲、林穎毅、胡仕儀、郭子菱、陳逸民、陳婉如，「2011-2012 年全球光電市場與台灣光電產業總論」，財團法人光電科技工業協進，2012。
2. 王文生，「廢玻璃容器資源化暨再生技術應用之研究」，1999。
3. 行政院環境保護署，2014，http://www.epa.gov.tw/mp.asp?mp=epa。
4. 陳宗恩，再生廢觸媒吸附染料之特性研究，義守大學土木與生態工程學系，碩士論文，2006。
5. 張仁杰，廢玻璃混合廢棄物多孔材料燒製多孔陶瓷對環境調濕性能之研究，宜蘭大學環境工程研究所，碩士論文，2011。

6. 薛文慶，廢觸媒去除水中金屬之研究，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系，碩士論文，2004。
7. Horikawa, T., Noriyuki, S., Do, D.D., Effects of temperature on water adsorption on controlled microporous and mesoporous carbonaceous solids, Carbon, Vol. 56, pp. 183-192, 2013.
8. Peikun, Z., Li, W., Extended Langmuir equation for correlating multilayer adsorption equilibrium data, Separation and Purification Technology, Vol. 70, No. 3, pp. 367-371, 2010.
9. Cao, L., Yang, H., Zhou, Y., Zhao, F., Xu, P., Yao, Q., Yu, N., Hua, Z., Peng, Z., A new process for preparation of porous polyacrylamide resins and their humidity control properties, Energy and Buildings, Vol. 62, pp. 590-596, 2013.
10. Gonzalez, J.C., Molina-Sabio, M., Rodrıguez-Reinoso, F., Sepiolite-based adsorbents as humidity controller, Applied Clay Science, Vol. 20, pp. 111-118, 2001.
11. Das Kshama, V., Mohan, B.V., Lalithambika, M., Nair, C.G.R., Sintering studies on plastic clays, Ceramics International, Volume 18, No. 6, pp. 359-364, 1992.
12. Itinoche, K.M., Ozcan, M., Bottino, M.A., Oyafuso, D., Effect of mechanical cycling on the flexural strength of densely sintered ceramics, dental materials, 22, pp. 1029-1034, 2006.
13. Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Falcone, R., Hreglich, S., Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses, Waste Management, Vol. 25, No. 2, pp. 183-189, 2005.
14. Hadjar, H., Hamdi, B., Jaber, M., Brendlé, J., Kessaissia, Z., Balard, H., Donnet, J. B., Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 107, No. 3, pp. 219-226, 2008..

工業區廢水污泥與下水污泥共同氣化轉換能源之可行性評估研究

陳又新*、江康鈺**

摘要

本研究利用氣化處理技術探討下水污泥與工業區污水處理廠衍生之污泥(以下簡稱廢水污泥)，在控制當量比(equivalence ratio, ER)，氣化溫度(600~800℃)，廢水污泥摻混比例(0~60%)，及蒸氣生質物比(Steam/Biomass, S/B) (0、0.5 及 1.0)等條件下，下水污泥與廢水污泥共同蒸氣氣化反應過程，合成氣及產氣組成特性、產物分佈特性及產能效率之影響。此外，本研究亦利用熱重-紅外線光譜儀，在改變不同升溫速率條件下，探討兩種污泥共同熱處理過程之反應動力，以及氣相官能基物種之變化。根據反應活化能分析結果顯示，反應活化能隨廢水污泥比例增加而降低，其中裂解條件之反應活化能自 44.5 kJ/mol 降至 22.1 kJ/mol，將反應條件改為二氧化碳氣化及空氣氣化之反應條件時，反應活化能則明顯地降低，約為 19.5~37.7 kJ/mol 及 19.1~40.7 kJ/mol，其說明了氣化反應相較於裂解反應，更容易將有機物轉化成氣相產物。根據下水污泥與廢水污泥之氣化合成氣組成比例及產能效率分析結果可知，在不同廢水污泥比例(0~60%)之條件下，合成氣之氫氣組成比例約自 9.10 vol.%增加至 12.46 vol.%，產氣熱值由 4.71 MJ/Nm^3 提昇至 5.29 MJ/Nm^3，其中控制氣化溫度 800℃及廢水污泥比例 40%之條件時，冷燃氣效率可達約 40 %。控制不同 S/B 及廢水污泥比例之條件下，隨著蒸氣量增加，有助於下水污泥及廢水污泥轉換為能源之效果，冷燃氣效率最高可達 43%。

整體而言，本研究不僅建立下水污泥與廢水污泥之基本特性分析與反應動力參數，同時評估廢水污泥作為共同氣化原料，以及提昇氣化產能效率之可行性。本研究具體之試驗分析結果，應可提供作為未來相關有機污泥廢棄物回收再利用技術之重要參考依據。

【關鍵詞】下水污泥、廢水污泥、氣化、能源轉換

---

*國立中央大學環境工程研究所 碩士

**國立中央大學環境工程研究所 教授兼所長

一、前言

根據內政部營建署全國公共污水處理廠之統計資料，國內目前運轉中的公共污水處理廠計有 55 座，平均每日污水產生量約 300 萬公噸。隨著人口成長率以及下水道接管率的提昇，未來公共污水廠所處理的水量，勢必會大幅地增加。2010 年至 2012 年，全國下水污泥產生量從 50,767 公噸/年增加至 72,253 公噸/年，換算每日平均污泥量約 200 公噸(以含水率 80%計)，預計至 109 年將會達 360 噸/日(以含水率 80%計)，而自 2013 年起，部分污水處理廠陸續開始採用污泥乾燥設備，致使下水污泥產生量大幅地下降至約 40,000 公噸/年，然而，隨著人口成長、都市發展及下水道普及率增加等，未來下水污泥產量亦會有上昇之趨勢[1]。我國目前處理下水污泥的主要方法為焚化及衛生掩埋，然隨著污泥產量持續上昇、掩埋場址難尋、焚化廠壽命將至等問題，未來勢必需要尋找其他的污泥處理方式。為了解決下水污泥產量大、清運費用高等問題，目前國內推行下水污泥減量技術是以乾燥方式減少清運體積為主，預計能減少約 70~80%之污泥體積，達到降低清運成本、增加掩埋場壽命等之目的。然脫水後下水污泥含水率約 80%，將污泥乾燥至較低含水率，需要耗費大量能源，以厭氧消化沼氣作為乾燥所需之能源並無法完全供應去除水分所需要之能量，因此尚須額外使用天然氣作為乾燥設備之輔助燃料，不僅會造成處理成本提高、能源耗費，且仍無達到廢棄物資源/能源化之目的。因此，近年來開發低能源衝擊之資源再利用技術，或是發展自給自足之能源需求技術，同時增加殘餘物之多元化再利用管道，均是資源再利用技術之研究發展重點，其中氣化處理技術應用於下水污泥之能源再利用，同時減少傳統污泥處理技術對環境之衝擊與影響，已逐漸受到廣泛之重視[2-4]。

研究文獻針對以空氣作為氣化反應之載氣，探討下水污泥轉化產能之研究，已有相當多之具體成果，其中研究利用流體化床氣化爐，探討下水污泥氣化產能之研究結果顯示，產氣之熱值介於 1.3~5.6 MJ/Nm^3 之間[5]。亦有研究則係以固定床氣化爐，探討下水污泥轉化為合成氣之產能效率評估，其中產氣量為 0.51~0.82 Nm^3/kg，產氣之熱值則介於 3.32~3.96 MJ/Nm^3 [2]。一般而言，空氣氣化之產氣熱值，將會受到空氣中氮氣之稀釋效應，而有偏低之現象，因此，部分研究則將載氣改變為蒸氣，以期達到提升產能之效率。研究利用蒸氣氣化反應進行下水污泥產能之分析，其中合成氣產率介於 26.0~49.4 vol. %，氫氣產率則可達 30.1~46.4 vol.%[6]。此外，文獻研究亦嘗試利用催化氣化反應，提昇合成氣產率及熱值，其中利用礦物型催化劑與下

水污泥灰之催化氣化反應結果顯示，合成氣產率可達 66.6~73.8 wt.%，而氫氣產率亦約介於 20.42~32.11 vol.%[7]。其他研究則利用鎳基催化劑探討下水污泥蒸氣氣化反應，合成氣產率約為 31.6~60.2 mmol/g，而氫氣產率則約為 56.3~59.8%[8]。

為進一步探討氣化反應之動力行為，並作為後續相關技術之操作條件選擇之參考依據，近年來，熱重分析(TG-DTG)方法已被廣泛應用於熱分解行為之分析。過去研究利用 TGA-MS 探討芒草及下水污泥於不同載氣條件下，氣體組成變化與活化能分析[9]。然多數研究僅探討生質物之動力反應特性，較少研究針對污泥灰分中金屬對催化氣化反應特性之影響。本研究目的主要包括(1)建立下水污泥與廢水污泥之基本特性，並透過熱重分析試驗，建立下水污泥與廢水污泥之熱分解行為及反應動力參數；(2)利用模廠規模之氣泡式流體化床氣化系統，探討共同蒸氣氣化反應過程之產氣組成特性與產能效率，期能進一步評估不同污泥共同氣化轉換能源之可行性。

二、研究材料與方法

(一)研究材料

本研究使用之原料包括下水污泥及工業區污水處理廠所衍生之污泥，下水污泥係來自台北市某污水處理廠，經乾燥後之污泥樣品。工業區廢水污泥則係由桃園某工業區之廢水處理廠，該工業區廠商主要為化學製品製造業、化學材料製造業及金屬製品製造業等為主。廢水污泥則是採集經由濃縮、消化及脫水後放置於乾燥床之待處理污泥。

根據表 1 污泥物化特性之分析結果顯示，下水污泥之含水率為 5.53 %，此係該污泥先經乾燥處理之故，下水污泥之灰分及可燃分則分別為 25.41%及 69.06%，其中可燃分主要包括固定碳 10.40%及揮發性物質 58.66%。根據元素分析結果顯示，下水污泥濕基之平均碳及氫之含量分別為 36.41%與 4.90%，而氧、氮、硫及氯含量則分別為 20.82%、5.99%、0.83%及 0.11%，而下水污泥低位發熱量約為 3,620 kcal/kg，已具有能源再利用之價值。廢水污泥之含水率較高，約為 80.66%，灰分及可燃分之含量分別為 9.66%與 9.67%，其中可燃分包括固定碳 1.13%，而揮發性物質為 8.54%。廢水污泥之濕基元素分析結果顯示，碳含量為 4.71%，而氫、氧、氮、硫及氯則分別為 0.84%、2.91%、0.57%、0.52%及 0.12%。

下水污泥與廢水污泥之化學組成分析結果顯示(如表 2)，廢水污泥中含鈣及鐵金屬，分別約為 117,000±29,000 mg/kg 及 45,400±4,400 mg/kg。根據

研究文獻指出，含鈣之礦物型催化劑具有提升生質物轉化為能源之效果，此外，鐵、鎳及銅等過渡金屬，亦具有降低系統吸熱反應之活化能，促進蒸氣重組反應之發生，進而提昇產氣效率及 H_2 產率[10-12]。

表 1　試驗材料之基本特性分析結果

	SS	IS
Proximate analysis(wt. %)		
Moisture	5.54±2.64	80.66±1.32
Ash	25.40±3.07	9.66±1.03
Fixed carbon	10.35	1.13
Volatiles	58.71±0.53	8.54±0.07
Ultimate analysis(wt. %, wet basis)		
C	36.52±1.43	4.71±0.10
H	4.95±0.61	0.84±0.03
O	20.62	2.91
N	6.01±0.21	0.57±0.12
S	0.85±0.17	0.52±0.07
Cl	0.11±0.01	0.12±0.02
Energy content(kcal/kg, dry basis)		
Higher heating value	4,170±240	2,720±180
Lower heating value	3,860	2,015

SS: Sewage sludge; IS: industrial wastewater sludge

表 2　試驗材料之化學組成分析

	Sewage sludge	Industrial wastewater sludge
Chemical composition (mg/kg) (dry basis)		
Ca	14,200±2,100	117,000±29,000
K	22,400±9,700	38,600±30,500
Na	2,940±630	13,900±6,000
Mg	4,840±670	3,830±1,420
Si	75,500±32,800	67,400±28,700
Al	19,800±1,400	83,700±20,100
Fe	14,900±1,500	45,400±4,400
Zn	1,260±230	18,700±7,500
Cu	263±30	5,250±560
Ni	45.2±51.1	988±117
Cr	81.3±85.8	958±189
Ba	146±154	525±67
Cd	N.D.	N.D.
Pb	28.6±30.5	N.D.
Hg	N.D.	N.D.
As	24.1±26.0	N.D.

SS: Sewage sludge; IS: industrial wastewater sludge
N.D.: Not detected

(二)研究方法

(1) 熱重試驗

為探討廢水污泥與下水污泥共同氣化之反應動力學，本研究利用熱力學理論方式計算不同操作條件之氣化反應性，擬利用熱重及差重分析試驗，進

行單一下水污泥或廢水污泥，以及混合下水污泥/廢水污泥等試驗原料之動力學分析，期進一步評估試驗材料之氣化反應特性，以提供下水污泥及廢水污泥之氣化反應及操作條件評估參考依據。其中反應過程中所釋放的氣體，經過加熱傳輸管線流入 FTIR 分析腔體，加熱傳輸管線與分析腔體則控制在溫度 220℃，以避免氣體冷凝，當氣體流入 FTIR 氣體分析腔體時，藉由 Timebase 軟體分析並記錄，掃描波長則介於 4,000~650 cm^{-1} 之間。

(2) 氣化試驗設備

本研究之氣化設備系統為流體化床氣化爐(如圖 1)，其中氣化爐之主要設備包括氣化爐體、供氣設備、螺旋進料設備、蒸氣生成系統、氣體淨化設備(旋風集塵器、氣體冷凝管及活性碳吸附塔)、後端焦油及氣體收集設備等。流體化床之反應區為內徑 0.138 m、高度 0.6 m，乾舷區為內徑 0.3 m、高度 0.47 m 的不銹鋼管柱構成，內有六組熱電耦溫度偵測器及兩組壓力偵測器，其中熱電耦溫度偵測器分別監測預熱空氣溫度、爐床區、流體化區、乾舷區底部和中央，以及出口氣體溫度，而壓力偵測器則分別監測散氣板下方及爐內出口之壓力變化。反應器以電熱系統供給系統所需之熱源。

氣化處理系統之最大處理量可達每小時 10 公斤。蒸氣生成系統則係由蠕動泵浦與高溫爐所組成，DI Water 經由設定轉速之蠕動泵浦，送入高溫爐中產生蒸氣，並由乾舷區中央進入反應器。氣體淨化設備包括旋風集塵器與氣體冷凝管，氣體冷凝管則係由兩段冷凝管所組成，其分別由自來水(室溫)及冰水(10℃)達到冷凝效果，經過兩段冷凝管後所捕捉之液體，則會流至下方重質油貯槽收集。後端輕質油收集單元係由冰浴槽與五組吸收瓶所構成；五組吸收瓶之吸收液，前三組吸收瓶內部裝填總量 500 mL 之丙酮作為焦油吸收收集之溶劑，最後兩瓶吸收瓶則填裝固態矽膠及活性碳，用以吸收混合氣體中之水分及非冷凝焦油。合成氣則以 Tedlar 氣體採樣袋收集後，隨後以氣相層析儀搭配熱電導偵測器/火焰離子偵測器進行產氣組成分析。

(3) 氣化試驗操作條件

操作條件對氣化產能效率及合成氣轉化效率之影響甚鉅，根據文獻顯示，為了避免床砂發生結焦現象，流體化床反應器之溫度不宜高於 800℃[13]，因此本研究將溫度控制於 600、700 及 800℃，並選用空氣作為氣化反應之載氣，當量比(Equivalent ratio, ER)則控制於 0.3。為探討蒸氣對共同氣化之影響，將依據產氣量與產物分佈，評估較佳的溫度條件後，以最佳之溫度條件進行不同廢水污泥比例(0%、20%、40%及 60%)與蒸氣生質物比(0、0.5 及 1.0)之操作，探討廢水污泥比例與蒸氣含量對合成氣產率之影響。

本研究利用連續進料方式，每次試驗進料時間為 30 分鐘，進料停止後則會持續操作 20 分鐘，確保污泥樣品完全反應，乾燥後之下水污泥與廢水污泥之粒徑大小控制於 0.42~2.63 mm，摻混比例分別為 100:0、80:20、60:40 及 40:60，整體氣化試驗之污泥進料量約介於 2.0 至 2.5 公斤。

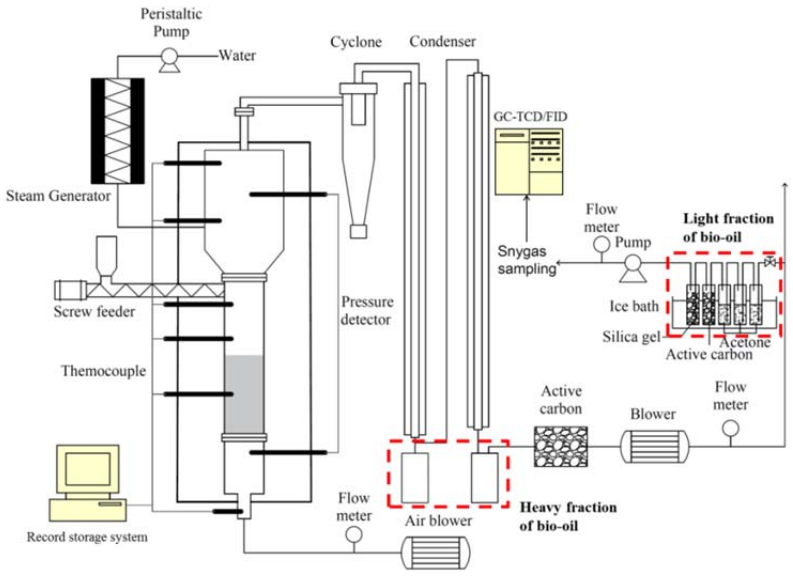


圖 1　實驗室規模流體化床氣化反應系統

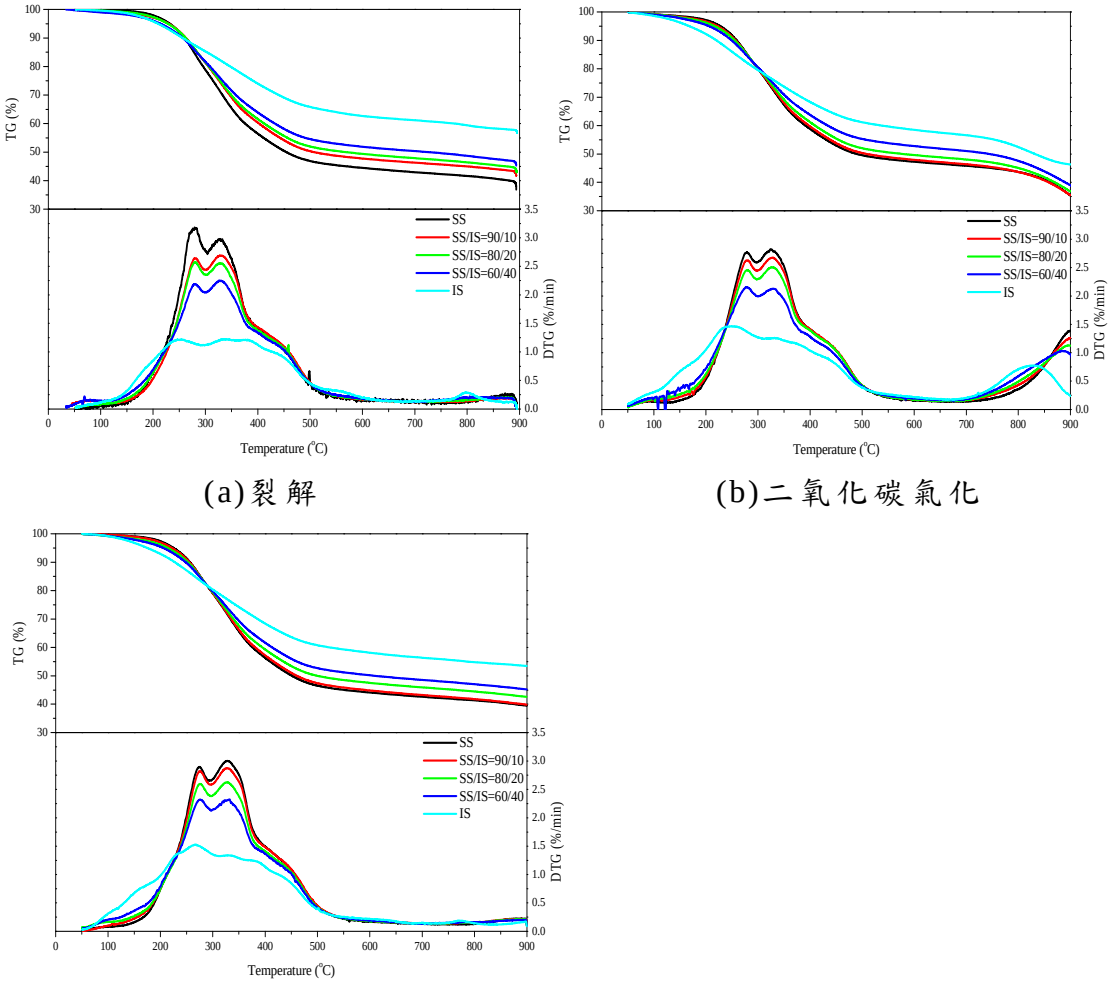
三、結果與討論

(一)熱重試驗分析

(1) 熱重損失之分析結果

裂解條件下，下水污泥及廢水污泥之重量損失，溫度在 200℃以下時，下水污泥約有 5%之重量損失，其為污泥內固有水分之蒸發；當溫度達 200~550℃時，下水污泥約有 55%之重量損失，其係由於污泥中類似纖維素及半纖維素之物質分解所致；溫度增加至 550~900℃時，污泥約有 10%之重量損失，推測應為污泥中類似木質素物質及固定碳分解所致。經前述熱重分析結果可初步瞭解，下水污泥在試驗溫度範圍內，約有 65%重量損失，扣除固有水分及灰分之比例後，下水污泥轉換為能源之比例約有 70%。至於廢水污泥於氮氣條件下之質量變化結果顯示，當溫度於 154~170℃之間，廢水污泥約有 5%之重量損失，其可能為污泥內固有水分之蒸發；當溫度於 200~650℃時，廢水污泥約有 35%之重量損失，其係由於污泥中之揮發性有機物分解所致；至於當溫度自 700℃增加至 900℃時，約有 5%之重量損失，推測原因為殘餘有機物及部份固定碳分解所造成。

當反應條件改為二氧化碳氣化時，試驗之兩種污泥質量損失，均明顯較裂解條件之分析結果為大，主要係由於二氧化碳氣化過程中，二氧化碳與原料之固定碳發生 Boudouard 反應($C+CO_2 \rightarrow 2CO$)，進而提昇氣化反應生成可燃性氣體(CO)之機會。當反應條件為空氣氣化時，下水污泥與廢水污泥重量損失結果顯示，與裂解氣氛條件之化趨勢極為相近，約有 65%重量損失，下水污泥中之可燃分能完全被轉換為能源。然而，廢水污泥於溫度 200~700℃時，廢水污泥約有 50%之揮發性有機物分解；至於當溫度自 700℃增加至 900℃時，約有 5%之殘餘有機物及金屬氧化物分解。



(a)裂解　　(b)二氧化碳氣化

(c)空氣氣化

圖 2　不同反應條件之熱重分析結果

(2) 反應活化能

根據不同廢水污泥比例與反應條件，進行反應動力參數建立之試驗結果可知，當反應為裂解條件時，不同反應階數(n)之 R-square 值皆大於 0.95，因此後續則以反應階數為 1.0 作為預測反應活化能之條件。根據表 3 之反應動力參數結果顯示，裂解反應條件下，活化能會隨廢水污泥由 0%之 44.5

kJ/mol 降低至 100%之 22.1 kJ/mol，頻率因子則介於 3.30×10^{0} 至 7.12×10^{2} 之間。而二氧化碳氣化反應條件時，廢水污泥比例為 0%之反應活化能約 37.7 kJ/mol，隨著廢水污泥比例增加至 100%時，其反應活化能則會降低至 19.5 kJ/mol，而頻率因子則介於 1.45×10^{0}~1.15×10^{2} 之間。而空氣氣化反應條件時，廢水污泥比例為 0%之反應活化能約 40.7 kJ/mol，隨著廢水污泥比例增加至 100%時，其反應活化能則會降低至 19.1 kJ/mol，頻率因子則為 2.16×10^{0}~3.18×10^{2}。

表 3　不同反應條件之反應動力參數

Reaction condition		SS:IS 100:0	SS: IS 90: 10	SS: IS 80: 20	SS: IS 60: 40	SS:IS 0:100
Pyrolysis	ΔE	44.5	38.0	37.6	28.9	22.1
	A_0	7.12×10^{2}	1.50×10^{2}	1.42×10^{2}	1.79×10^{1}	3.39×10^{0}
CO_2 gasification	ΔE	37.7	36.5	34.2	29.4	19.5
	A_0	1.15×10^{2}	7.56×10^{1}	4.66×10^{1}	1.46×10^{1}	1.45×10^{0}
Air gasification	ΔE	40.7	38.1	32.7	27.9	19.1
	A_0	3.18×10^{2}	1.73×10^{2}	5.00×10^{1}	1.60×10^{1}	2.16×10^{0}

Heating rate: 10℃/min

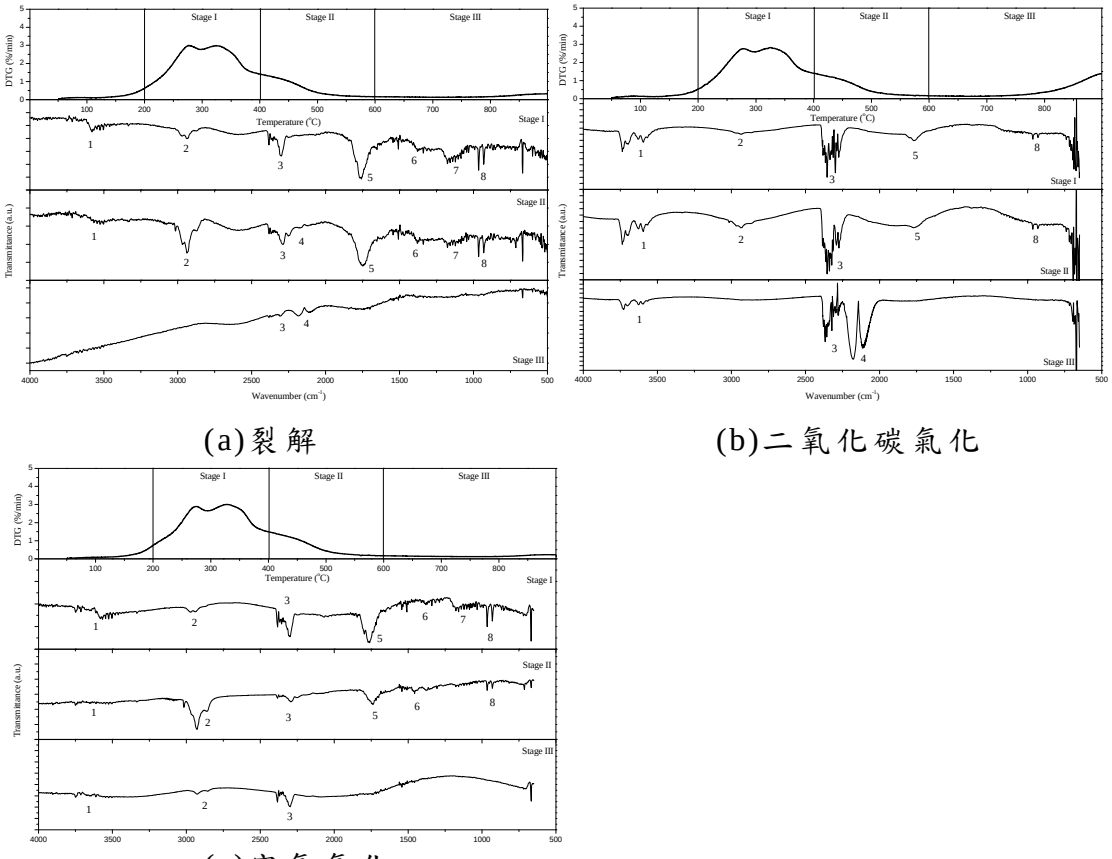
(3) 下水污泥與廢水污泥熱反應過程之氣相物種分析

圖 3(a)為裂解反應條件下，不同廢水污泥比例之氣相產物官能基分析結果，其中依最大失重率可分為三個階段，第一階段係由纖維素及半纖維素分解所致，分解溫度約介於 200~400℃，其中氣相產物官能基鑑定物種包括：O-H 鍵；C-H 鍵；C=O(CO_2)；羰基(酮類、羧酸、醛類或酯類)C=O 鍵；芳香族 C-C 鍵；醚類、醇類或酚類 C-O 鍵；第二階段之溫度範圍約介於 400~600℃之間，推測該分解物種應為木質素，主要之氣相產物為烯類(C=CH_2)、醚類(-O-CH_3)或醛類(-CHO)之 C-H 鍵及羰基(R-COOH)之 C=O 鍵，推測為木質素單體受熱分解所產生；第三階段之主要分解溫度約為 800℃，其中氣相產物官能基物種為 C-H 鍵、C=O、羰基(酮類、羧酸、醛類或酯類)C=O 鍵及 O-H 鍵結，推測可能為小分子碳氫化合物、二氧化碳及水。

在二氧化碳氣化反應條件下之試驗結果中，第一階段之溫度介於 200~400℃時，氣相產物之官能基物種包括：O-H 鍵；C-H 鍵；CO_2；羰基(酮類、羧酸、醛類或酯類)C=O 鍵；芳香族 C-C 鍵；醚類、醇類或酚類 C-O 鍵，與裂解反應條件之結果相似；第二階段之溫度介於 400~600℃時，氣相產物中亦鑑定出 C-H 之碳氫結構，其主要應為木質素之分解所致；而第三階段中，氣相產物中鑑定出較明顯之 C-O 鍵，其結構為 CO 官能基結構，亦應

證了 Boudouard 反應於該階段發生。此外，CO 官能基結構之強度亦會隨廢水污泥比例增加而降低，其可能係由於廢水污泥之固定碳含量較下水污泥為低，參與 Boudouard 反應之碳含量降低，導致 CO 官能基結構強度減弱。

在空氣氣化反應條件之試驗結果中，第一階段之氣相產物之官能基鑑定出 O-H、C-H、CO_2、C=O、C-C、C-O 等官能基；當溫度介於 400~600℃時，氣相產物則主要為 O-H、C=O 及 C-O 等官能基結構，而該階段產生之物質主要應來自前段較難分解之木質素所貢獻；當溫度超過 600℃時，根據重量損失結果顯示，該溫度下已無重量損失，因此氣相產物中僅偵測到 O-H、C-H 及 C=O 之氣相產物官能基物種。



(a)裂解　　(b)二氧化碳氣化

(c)空氣氣化

1. O-H (H_2O)　2. C-H (hydrocarbon)　3. C=O (CO_2)　4. C-O (CO); 5. C=O (Carbonyl compunds: Ketone, Acid, Aldehyde, Ester, etc)
6. C=C (Aromatic compounds); 7. C-O (Ethers, Alcohols, Phenols)　8. Carboylic acid

圖 3　不同反應條件之反應條件之氣相產物官能基分析

(二)共同氣化之產氣組成變化影響

(1) 溫度對氣化產氣組成之影響

在氣化反應過程，隨反應系統之操作穩定性而言，本研究依氣體組成變化趨勢，將連續進料操作方式，區分為四個階段，其中第一階段(0~12 分鐘)為進料及適應期，第二階段(12~22 分鐘)為系統穩定期，第三階段(22~30 分鐘)則隨反應溫度而異，其中於氣化溫度 800℃時，氣化系統應屬穩定操作

階段，然當氣化溫度為 700℃時，則可看出該階段已趨向為反應轉換期，至於第四階段之反應時間主要介於 30 分鐘至 50 分鐘，該階段內反應已停止進料，各氣體組成已逐漸減少，因此，反應應屬氣體產生減緩期，故後續為進一步探討共同氣化反應之產熱效率，本研究係以反應處於穩定操作之第二階段(12~22 分鐘)，合成氣組成之平均值作為後續探討之依據。

圖 4 為不同氣化溫度條件下之平均氣體組成，當氣化溫度從 600℃增加至 700℃時，合成氣產量約從 24 vol.%增加至 43 vol.%，進一步將氣化溫度增加至 800℃時，合成氣產量則增加至 54 vol.%。其中反應溫度從 600℃增加至 800℃時，氫氣產量從 0.70 vol.%增加至 9.10 vol.%，甲烷產量從 0.80 vol.%增加至 6.26 vol.%，一氧化碳產量從 4.81 vol.%增加至 9.89 vol.%。增加反應溫度能促進水氣、重組反應等吸熱反應之程度，進而使氫氣產量增加約 13 倍，而氫氣增加能促進甲烷生成反應(焦油及焦碳加氫反應與甲烷化反應)。此外，提高氣化溫度亦會提昇氣化反應之速率，使反應階段所釋放之甲烷含量，超過氧化反應與甲烷重組反應所消耗的量。此外，根據過去文獻之研究結果顯示，提高反應溫度能促進焦碳蒸氣重組與水氣轉移反應，進而提昇合成氣產率(Hernández et al., 2012)。至於二氧化碳產率則隨氣化溫度提高而增加，二氧化碳產率由 16.82 vol.%增加至 22.66 vol.%，其可能係由於較高反應溫度會促進氧化反應所致。

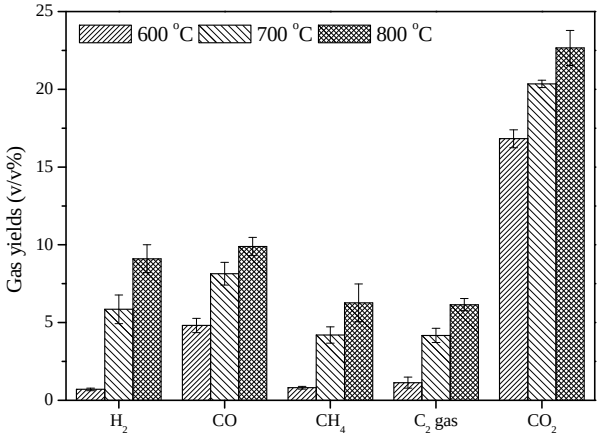


圖 4　氣化溫度對下水污泥氣化反應之產氣組成影響

(2) 蒸氣對共同氣化產氣組成之變化

根據表 4 共同蒸氣氣化之氫氣組成可知，當未通入蒸氣時(S/B=0)，氫氣產率約介於 9.10~12.46 vol.%，其中以廢水污泥比例為 20%時，有最高之氫氣組成，可能係由於廢水污泥中含催化金屬所致，根據表 2 廢水污泥分析結果顯示，廢水污泥中之鐵金屬含量約為 4.54%，在氣化反應過程，對改變產氣組成有相當之影響。亦有文獻研究指出，鐵金屬能促進焦油與焦碳分

解，進而轉換成氫氣與小分子碳氫化合物[13]。當控制 S/B 為 0.5 時，除條件為 0%廢水污泥外，其餘共同氣化條件之氫氣組成比例皆有下降之趨勢。此外，隨廢水污泥比例增加，氫氣組成比例降低之趨勢則更加明顯，其可能係由於廢水污泥之有機物含量較低，使蒸氣轉化效率不彰所致。然而，進一步將 S/B 增加至 1.0 時，氫氣組成比例則會增加，推測可能係因增加蒸氣含量促進重組、水氣轉移等蒸氣反應所致[14]。

根據一氧化碳組成比例結果顯示，當廢水污泥比例由 0%增加至 40%時，一氧化碳組成約自 9.89 vol.%降至 6.56 vol.%，進一步增加廢水污泥比例至 60%時，一氧化碳產率則上昇至 7.69 vol.%，其可能係由於 Fe_3O_4 會與一氧化碳發生還原反應，Fe_3O_4 被還原成 FeO，而一氧化碳則會轉化成二氧化碳，還原反應之同時，還原後之 FeO 亦會受蒸氣作用而產生氧化反應，使 FeO 持續氧化成 Fe_3O_4，蒸氣氧化反應過程中將伴隨著氫氣之生成[15]。當 S/B 為 0.5 之條件時，一氧化碳組成比例會從 8.49 vol.%降至 6.51 vol.%，約降低 20%，其可能係由於蒸氣能促進水氣轉移反應所致。然而，進一步增加 S/B 至 1.0，平均一氧化碳組成比例則會上昇至 8.38 vol.%，其可能係由於水氣轉移反應會增加二氧化碳與氫氣含量，而二氧化碳比例較高時，則會促進 Boudouard 反應並增加一氧化碳之組成比例。

根據甲烷之組成比例結果顯示，S/B 為 0 時，廢水污泥比例為 60%之條件下，能獲得最高之甲烷組成比例，約為 6.64 vol.%，然進一步提高 S/B 為 0.5 時，除 0%廢水污泥之試驗條件外，其餘共同氣化條件之甲烷組成比例皆有下降之趨勢。此外，隨廢水污泥比例增加，甲烷組成比例降低之趨勢則更加明顯，其可能係由於廢水污泥之有機物含量較低，使蒸氣轉化效率不彰所致。然而，進一步將 S/B 增加至 1.0 時，甲烷組成比例則會增加，以廢水污泥比例 60%為最高，約為 7.45 vol.%，其可能係由於蒸氣量增加，使氫氣比例上昇，進一步促進甲烷生成反應。過去亦有文獻研究指出，過量蒸氣會使氣化溫度降低,較低的反應溫度則有利於水氣轉移反應及甲烷生成反應等放熱反應[16]。

C_2 氣體組成比例方面，當 S/B 為 0 時，以 20%廢水污泥摻混比例為最高，約為 8.44 vol.%，當 S/B 為 0.5 時，C_2 氣體組成比例則會隨廢水污泥比例增加而降低,其可能係由於廢水污泥中含鐵催化金屬與蒸氣間之相互作用所致，進一步將 S/B 增加至 1.0 時，廢水污泥比例為 0%及 20%之 C_2 氣體組成比例則會降低。過去文獻研究指出，蒸氣能促進碳氫化合物分解成 H_2 及 CO[17]。而廢水污泥比例為 40%及 60%時，C_2 氣體則會有增加之趨勢，其可能為蒸氣使焦碳或焦油分解成 C_2 氣體所致，亦有文獻指出，提高蒸氣量會

縮短氣體停留時間，降低蒸氣與碳氫化合物反應之時間，使 C_2 氣體組成比例增加[18]。

S/B 為 0 之條件下，二氧化碳組成比例會在廢水污泥比例 20%時，有最低之二氧化碳組成比例，約為 16.05 vol.%，根據表 2 廢水污泥分析結果顯示，廢水污泥中之鈣金屬含量約為 11.70%，氣化反應過程中，CaO 會吸收 CO_2 形成 $CaCO_3$，進而降低產氣中之 CO_2 比例，然而，持續增加廢水污泥比例，CO_2 組成比例則會增加至 19.53 vol.%，其可能原因為廢水污泥中鐵金屬之催化效果，促進水氣轉移反應，進而增加產氣中 CO_2 之組成比例。過去文獻研究亦指出，氣化過程中利用 CaO 捕捉合成氣之 CO_2，能促進水氣轉移反應並增加氫氣產率[19]。此外，不同 S/B 對共同蒸氣氣化之 CO_2 組成比例之影響結果可知，當廢水污泥比例為 0%時，二氧化碳組成比例則會由 22.66 vol.%降至 20.51 vol.%，然摻混廢水污泥共同氣化之條件下，二氧化碳組成比例則會隨 S/B 增加而增加，其可能為廢水污泥中之鐵金屬，促進水氣轉移反應所致。

表 4 共同蒸氣氣化之產氣組成與產氣比值(800℃)

SS:IS	S/B	Average gas composition (vol.%)				
		H_2	CO	CH_4	C_2 gas	CO_2
100:0	0	9.10±0.90	9.89±0.59	6.26±1.22	6.15±0.39	22.66±1.13
80:20	0	12.46±1.54	8.49±0.63	6.62±0.92	8.44±0.83	16.05±0.87
60:40	0	11.94±0.81	6.56±0.19	6.10±0.24	6.80±0.76	18.54±1.13
40:60	0	12.26±0.94	7.69±0.65	6.64±0.8	7.80±0.77	19.53±1.30
100:0	0.5	12.35±0.29	7.29±0.30	7.90±0.27	9.52±0.84	19.93±0.30
80:20	0.5	11.23±1.23	6.51±0.48	6.48±0.82	8.46±0.69	18.44±0.41
60:40	0.5	9.99±0.91	6.39±0.36	5.42±0.43	6.86±0.41	19.23±0.21
40:60	0.5	8.58±1.13	4.88±1.30	3.94±0.63	5.91±1.08	19.72±0.39
100:0	1.0	12.31±2.04	10.84±1.68	7.12±1.36	7.48±0.74	20.51±1.37
80:20	1.0	12.94±0.54	8.38±0.64	5.75±0.34	6.99±0.30	18.99±1.44
60:40	1.0	12.92±0.94	10.16±0.24	7.45±0.45	9.23±1.02	18.80±1.40
40:60	1.0	9.44±0.74	6.06±0.38	5.86±1.00	7.69±1.01	22.09±0.66

整體而言，廢水污泥比例控制於 40%時，增加蒸氣生質物比(S/B)可增加氫氣與一氧化碳之組成比例，其係由於水氣反應與水氣轉移反應之程度提昇所致，然而將廢水污泥比例增加至 60%時，由於原料之有機成分減少，過量未反應蒸氣使氣化溫度驟降，進而減緩水氣反應、重組反應等吸熱反應之程度[14]。此外，增加蒸氣量亦會縮短氣體停留時間，使蒸氣反應之程度降低，造成 H_2、CO 等氣體組成比例降低[18]。

圖 5 為穩定操作之第二階段(12 分鐘~22 分鐘)之產氣平均熱值，當 S/B 控制於 0 時，不同廢水污泥比例之產氣熱值約為 4.71~5.29 MJ/Nm^3，當 S/B 增加至 0.5 時，不同廢水污泥比例之產氣熱值約為 3.30~5.65 MJ/Nm^3，進一

步將 S/B 增加至 1.0 時，產氣熱值約為 4.34~5.69 MJ/Nm^3。根據上述產氣熱值結果顯示，當未通入蒸氣之條件(S/B=0)，增加廢水污泥比例則會提昇產氣熱值，約從 4.84 MJ/Nm^3 提昇至 5.29 MJ/Nm^3，其可能係由於氣化過程中，廢水污泥中之鐵催化金屬(Fe^0)，與二氧化碳及水發生氧化反應，進而增加產氣之氫氣及一氧化碳比例所致。當 S/B 為 0.5 時，產氣熱值則有降低之現象，而進一步將 S/B 增加至 1.0 時，產氣熱值則會有增加之趨勢，推測原因可能係由於廢水污泥之碳含量相對較下水污泥為低，當 S/B 為 0.5 之條件下，廢水污泥比例增加時，產氣熱值則相對降低，然而增加 S/B 為 1.0 時，則會促進水氣反應，進而提昇合成氣產率，使熱值有回升之現象。

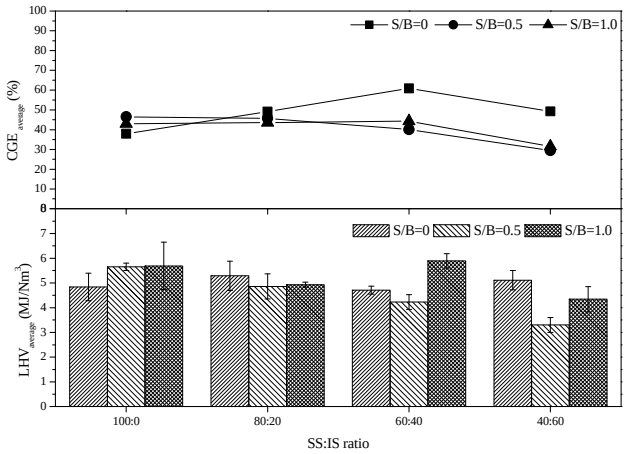


圖 5　穩定狀態之平均產氣熱值及冷氣體效率

四、結論

1. 根據反應活化能分析結果顯示，廢水污泥比例與活化能變化呈現高度相關性，亦即污泥熱處理過程中，活化能隨廢水污泥摻混比例增加而降低。
2. 根據流體化床試驗結果可知，增加氣化反應溫度有助於促進氣化反應之程度。此外，廢水污泥比例控制於 40%時，增加蒸氣生質物比，可增加氫氣與一氧化碳之組成比例。然而將廢水污泥比例增加至 60%時，由於原料之有機成分減少，過量未反應蒸氣使氣化溫度驟降，進而減緩水氣反應、重組反應等吸熱反應之程度。
3. 整體而言，下水污泥與廢水污泥共同氣化過程中，以廢水污泥比例為 40%，可獲得最高之冷燃氣效率，然而，增加蒸氣生質物比，則對於共同蒸氣氣化之能源轉化效率而言，似乎沒有顯著提昇之效果。

誌謝

本研究承蒙科技部提供研究經費，並感謝日月光文教基金會頒發「環保學術碩博士論文獎」獎學金鼓勵，特此致謝。

五、參考文獻

1. 第五期下水道建設計畫下水污泥減量和再利用整體規劃與再利用管理辦法說明，內政部營建署，2015。
2. Seggiani, M., Vitolo, S., Puccini, M., Bellini, A., 2012. Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. Fuel, 93, 486-491.
3. Werle, S., Dudziak, M., 2014. Gaseous fuels production from dried sewage sludge via air gasification. Waste Management & Research, 32, 601-607.
4. Molino, A., Chianese, S., Musmarra, D., 2016. Biomass gasification technology: The state of the art overview. Journal of Energy Chemistry, 25(1), 10-25.
5. de Andrés, J.M., Narros, A., Rodríguez, M.E., 2011. Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst. Fuel Processing Technology, 92, 433-440.
6. Li, H., Chen, Z., Huo, C., Hu, M., Guo, D., Xiao, B., 2015. Effect of bioleaching on hydrogen-rich gas production by steam gasification of sewage sludge. Energy Conversion and Management, 106, 1212-1218.
7. Mun, T.Y., Kim, J.S., 2013. Air gasification of dried sewage sludge in a two-stage gasifier. Part 2: Calcined dolomite as a bed material and effect of moisture content of dried sewage sludge for the hydrogen production and tar removal. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 5235-5242.
8. Cao, J.P., Huang, X., Zhao, X.Y., Wang, B.S., Meesuk, S., Sato, K., Wei, X.Y., Takarada, T., 2014. Low-temperature catalytic gasification of sewage sludge-derived volatiles to produce clean H2-rich syngas over a nickel loaded on lignite char. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 9193-9199.
9. Jayaraman, K., Gökalp, I., 2015. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. Energy Conversion and Management, 89, 83-91.

10. Parthasarathy, P., Narayanan, K.S., 2014. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield-A review. Renewable Energy, 66, 570-579.
11. Shen, Y., 2015. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43, 281-295.
12. Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., Abudula, A., 2016. Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 450-461.
13. Huang, B.S., Chen, H.Y., Chuang, K.H., Yang, R.X., Wey, M.Y., 2012. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidizedbed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 6511-6518.
14. Ahmad, A.A., Zawawi, N.A., Kasim, F.H., Inayat, A., Khasri, A., 2016. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53, 1333-1347.
15. Uddin, M.A., Tsuda, H., Wu, S., Sasaoka, E., 2008. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. Fuel, 87(4), 451-459.
16. Sun, Y., Liu, Q., Wang, H., Zhang, Z., Wang, X., 2017. Role of steel slags on biomass/carbon dioxide gasification integrated with recovery of high temperature heat. Bioresource Technology, 223, 1-9.
17. Nipattummakul, N., Ahmed, I., Kerdsuwan, S., Gupta, A.K., 2012. Steam gasification of oil palm trunk waste for clean syngas production. Applied Energy, 92, 778-782.
18. Nipattummakul, N., Ahmed, I., Kerdsuwan, S., Gupta, A.K., 2010. High temperature steam gasification of waste water sludge. Applied Energy, 87, 3729-3734.
19. Doranehgard, M.H., Samadyar, H., Mesbah, M., Haratipour, P., Samiezade, S., 2017. High-purity hydrogen production with in situ CO2 capture based on biomass gasification. Fuel, 202, 29-35.

廢溶劑提純技術落實減量與創造資源循環再利用

郭昱伶*、陳哲宇**、黃秋芬***、林姵妤****、蘇政隆*****

摘　要

我國近年來最重要且最具國際競爭力的出口產業為電子、電子零組件、電腦、電子產品及光學製品製造業，其中電子零組件製造業 GDP 的比例高達三成左右。然而在此高產值的背後，也隱藏著大量廢棄物的產出，因為相關製程中所使用到的化學藥劑（如光阻液、顯影液及蝕刻液）及溶劑（如丙酮及異丙醇）等，大多不會出現在產品上，而是使用過後，即變成廢棄物，衍生對環境的負荷與影響。

近年來隨著循環經濟議題推展，相關業者開始著手源頭減廢及廢液分流作業，以期可以達到節能減廢及廢棄物循環再利用的目標；其中廢液分流技術成功與否為廢棄物是否能循環再利用的重要關鍵。本文針對廢異丙醇與水的提純技術，探討於共沸點以下的薄膜分離、萃取分離及蒸餾分離技術；以及為了達到更高純度需導入破共沸點的真空蒸餾、共沸蒸餾及萃取蒸餾技術。藉由評估各項技術對資源回收及再利用的效能，並從精進技術整合與污染防治技術的應用，到選用高能源效率的設備，並導入已建置之智能化系統，對各資料與數據進行統計分析，做為調整營運操作的準則，以純熟技術與操作經驗，選用蒸餾分離及萃取蒸餾技術，持續秉持「珍惜每一分資源(Every Resource Counts)」的作業模式與思考準則，落實減量並創造資源循環再利用最大效益。

【關鍵詞】提純技術、共沸點、精進技術整合、智能化系統、珍惜每一分資源

---

*暉鼎資源管理股份有限公司　工程師

**暉鼎資源管理股份有限公司　工程師

***信鼎技術服務股份有限公司　工程師

****暉鼎資源管理股份有限公司　經理

*****耀鼎資源循環股份有限公司　總經理

一、前言

電子產業在台灣至今已發展約四十年，從早期的 PC 組裝及零組件標準化生產，直至現今全球化的零組件供應體系及系統終端產品的設計、研發、供應，奠定了台灣電子產業在全球扮演不可取代的地位 1。經濟部統計 2017 年製造業出口以電子零組件為最主要之貢獻，占出口總值之 33.8% [2]。在零組件與終端產品高產值的代工製造及組裝過程中會使用大量化學藥劑及溶劑，化學藥劑包含光阻液、顯影液及蝕刻液，溶劑則有丙酮及異丙醇等，這些化學藥劑及溶劑於使用後便會成為廢棄物。據行政院環保署統計，2017 年事業廢棄物中有機廢液聯單申報量以廢液閃火點小於 60℃ 的 C-0301 為最多 [3]，申報量約 20 萬公噸，占有機廢液申報量的 50.4%[4]。此外，經由列管污染源申報資料統計，2017 年國內電子產業 C-0301 申報量約為 10 萬公噸，約占全年度廢溶劑申報量之 50%。C-0301 廢溶劑主要包含了廢光阻液及廢異丙醇等種類，過去十餘年多做為水泥窯或旋轉窯的輔助燃料，雖至今仍屬法規之公告再利用範疇，但為了響應循環經濟，已開始發展透過蒸餾提純技術進一步將廢溶劑再利用；以異丙醇而言，在電子產業中多用於顯影製程與基板清洗，而清洗後產生大量的低濃度異丙醇廢液可經過提濃技術回收再利用，且隨著半導體高階製程的發展，異丙醇的使用量將持續增加，進而創造異丙醇廢液處理或再利用市場的商機。本文以電子產業產生之廢異丙醇做為標的，評估廢異丙醇提純回收再利用技術，更以風險管控進一步確保製程操作穩定性及工廠營運與人員安全，再導入智能化系統分析各資料與數據，提升設備運作可靠性，以期達到循環經濟搖籃到搖籃、零廢棄的目標。

二、廢溶劑提純技術及回收再利用方法

廢溶劑會依據不同濃度及組成之複雜度有不同的處理方法，最常見的處理方式是物理處理或作為輔助燃料焚化處理，但部份廢溶劑經過使用後僅有少量雜質，可以透過提純技術回收再利用，除了可以降低購買原料成本及廢棄物處理費用外，更可達到全球積極推動的循環再利用目的。電子產業做為清洗用所產生的廢異丙醇便是其中一個的例子，透過提純技術回收異丙醇製成產品後回收再利用。本節將依序說明廢溶劑提純技術、破共沸技術及技術整合。

(一)廢溶劑提純技術

常見的廢溶劑提純技術主要有薄膜分離、萃取分離及蒸餾分離技術，各技術原理及優缺點分述如下：

薄膜分離是藉由不同成分物質的物理或化學特性對於通過薄膜的速率差異進行分離，物質通過薄膜的驅動力有壓力差、濃度差、電位差等類型。最常見的薄膜分離是以壓力差為驅動力的逆滲透(Reverse Osmosis, RO)、微過濾(Microfiltration, MF)、奈米過濾(Nanofiltration, NF)、氣體分離(Gas separation)、滲透蒸發(Pervaporation)等。此外，薄膜分離可以打破傳統的分離技術瓶頸，進行共沸物、沸點相近或熱敏感型混合物等分離[5]。薄膜分離具處理效率高、可降低化學藥品用量、設備佔地面積小、可全自動操作等優點，然而，在長期使用效益上會面臨薄膜氧化、老化、膜孔堵塞的問題，為減少發生操作效能降低的情況，需定期更換薄膜，便會產生另一可觀的成本問題。

萃取分離是利用廢溶劑中組份與萃取劑的溶解度差異，透過添加與欲分離的物質不互溶或小部份互溶的萃取劑，將廢溶劑中某一特定成分強制轉移至萃取劑中，形成共存的兩相，實現組份分離的效果。一般而言，若欲回收的物質為熱敏感型混合物、易受熱分解或產生化學反應，或是混合物中的組成會形成共沸物，無法用一般蒸餾方式分離，則可採用萃取分離。Darsi 等人[6]指出因酒精及異丙醇混合物沸點僅有 4℃之差，不容易透過蒸餾分離的方式達到分離的效果，因此發現透過添加一商業石油溶劑 Varsol 作為萃取劑，可使酒精與萃取劑互溶，並降低異丙醇在水中的溶解度，進而分離出異丙醇。此外，為達到異丙醇及水分離的效果，常見的方式會以添加苯來進行萃取分離[7]。萃取分離具有設備簡單、容易操作等優點，但在萃取分離的過程中所需的萃取劑使用量多、靜置分離時間長、須採批次生產不易進行連續式操作，且操作過程中常使用具揮發性、毒性及易燃的有機溶劑作為萃取劑[8]。

蒸餾分離是利用廢溶劑各組成沸點不同的特性，透過蒸發、冷凝、收集等步驟，將低沸點的物質蒸發，達到分離溶劑及其他物質的效果。此外，蒸餾技術也是目前國內現有的廢溶劑提純回收再利用機構主要使用的方法3。蒸餾分離優點為不需要添加額外的化學藥品，可以確保最終蒸餾出的產物不會含有其他雜質，且常見的蒸餾設備為蒸餾塔，其處理量大、可連續式操作，也可以切換處理不同溶劑。然而，由於蒸餾分離是以加熱的方式提供能量使廢溶劑氣化，因此其耗能相對較高。

薄膜分離、萃取分離及蒸餾分離之提純技術原理及優缺點比較請參考表1「廢溶劑提純技術原理及優缺點比較表」。

表 1 廢溶劑提純技術原理及優缺點比較表

提純技術	原理	優點	缺點
薄膜分離	利用壓力差、濃度差或電位差的方式，使廢溶劑通透過特定薄膜的速率差異不同來達到分離與純化。	• 處理效率高 • 無需使用化學藥品 • 設備佔地面積小 • 可全自動操作 • 能耗低	• 薄膜氧化、老化 • 膜孔堵塞 • 需定期更換薄膜，操作成本高
萃取分離	利用廢溶劑中各成分在不同溶劑中溶解度的差異，將某一特定成分的廢溶劑轉移到另一溶劑中，分離出廢溶劑中的成分。	• 設備簡單、易操作 • 萃取劑可回收	• 靜置分離時間長 • 不易進行連續式操作 • 萃取劑多具揮發性、毒性且易燃
蒸餾分離	利用廢溶劑各組成沸點不同的特性，採用蒸發、冷凝、收集等步驟，達到分離溶劑及其他物質的效果。	• 無須使用化學藥品，確保不會有雜質 • 設備處理量大可連續式操作 • 設備可切換處理不同溶劑	• 能耗高

(二)破共沸技術

透過前端蒸餾分離技術的選擇，可以將低濃度廢液或混合廢溶劑進行提純或分離，然若於蒸餾過程發生共沸現象，則需導入破共沸技術。一般而言，含水的有機溶劑中常會形成共沸混合物，異丙醇和水在重量百分濃度87.5%下會產生共沸混合物[9]，參考圖1「異丙醇與水之蒸氣-液體平衡圖」所示[10]；此外，根據工研院化工所實驗數據[11]可以得知異丙醇與水在重量百分濃度87.4%條件下會有共沸現象的發生，因此若要提濃異丙醇至共沸點以上，以一般的蒸餾分離無法進一步提升異丙醇濃度。為了進一步提升溶劑的濃度以增加用途並使價值最大化，業界常使用破共沸技術來達到進一步提純的目的，其中包含真空蒸餾、共沸蒸餾及萃取蒸餾，分述如下：

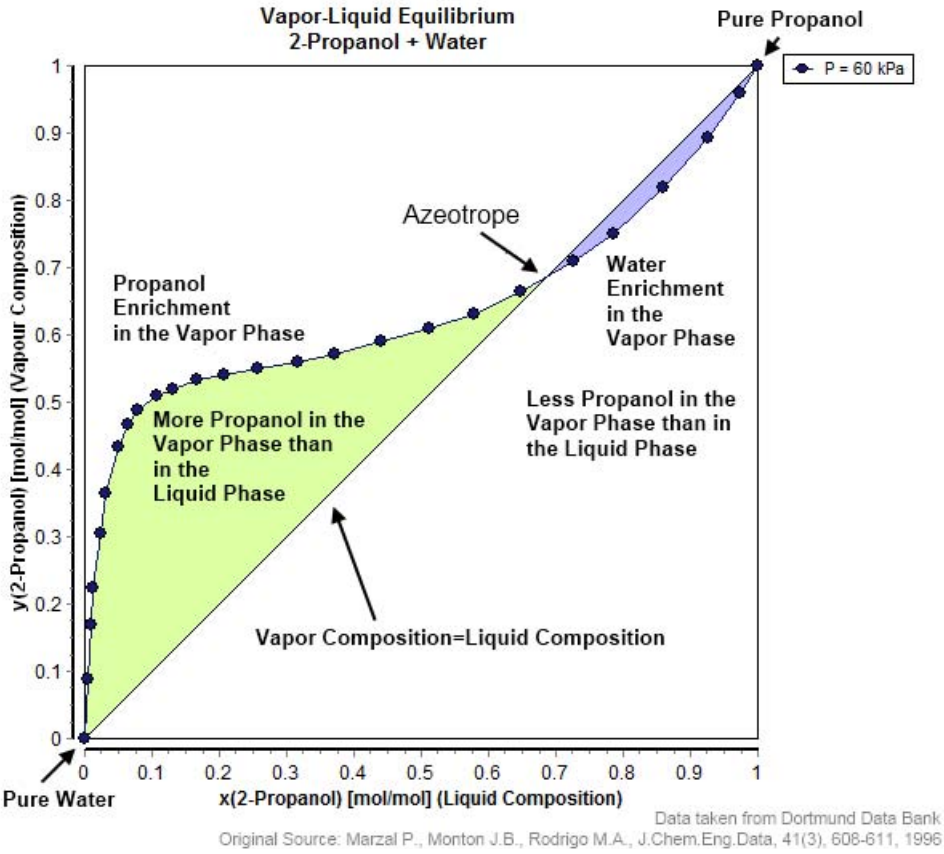


圖 1 異丙醇與水之蒸氣-液體平衡圖 [10]

真空蒸餾是利用共沸點會隨著壓力變化的物理特性，藉由改變壓力使共沸點及相對揮發度改變，讓靠近共沸點的混合物得以繼續蒸餾，進而在低於共沸點的溫度下將所需要的濃度蒸出。真空蒸餾除了適用於會產生共沸的混合物外，也適用於在常壓蒸餾下容易因為溫度升高而產生化學反應分解、氧化等的高沸點物質。雖透過真空蒸餾可以免去添加其他化學藥品的成本及可能衍生的廢棄物，但在工業上透過真空泵才能提供蒸餾塔抽真空的效果，在分離共沸物的效率上相對以化學藥品添加的輔助效果差。此外，若是以真空蒸餾分離揮發性大的有機溶劑，有機溶劑的蒸氣容易被真空泵抽走，進而影響泵抽真空的效果；且若是酸性蒸氣，則會有腐蝕泵浦零件的風險。

共沸蒸餾是透過加入低沸點的新成分—共沸劑，使其與欲分離的溶劑系統至少一個成分混合，產生沸點較低的新共沸物，經由蒸餾將低沸點的共沸物從塔頂蒸出，而欲分離的溶劑則會停留在塔底得以純化回收。工業上最常見的例子為異丙醇除水的應用，藉由添加環己烷產生沸點最低的三成分共沸物，再透過後端的蒸餾，便可以分離異丙醇中的水 [12]。共沸蒸餾具有提濃分離效果好的優點。然而，在共沸劑的選擇上除了須考慮是否與欲分離的溶劑產生共沸物外，亦應考量共沸劑的熱穩定性、毒性、腐蝕性，其使用量之多

寡亦會影響汽化所需能量；此外，因共沸劑多會選用低沸點、較易揮發的物質，其是否容易回收及價格也應作為重要的考量要件，此部分除了會直接影響到操作成本，亦有可能產生 VOCs 蒸氣影響人員健康、造成環境污染。

萃取蒸餾技術與共沸蒸餾皆屬於需在溶液中加入第三成分，利用其與水及有機溶劑間作用力的不同，改變原兩種不同組份的相對揮發度來達到分離的效果。萃取蒸餾透過加入易溶、高沸點、不易揮發的萃取劑，藉以破壞共沸狀態，可從塔頂分離出高揮發度的組成；下層液再經另一組蒸餾設備進行萃取劑純化，即可回收萃取劑再使用，減少化學廢棄物。此外，萃取蒸餾亦有提濃分離效果好的優點，能藉由加入萃取劑將異丙醇提純、提濃至 99.5%。萃取劑選擇方面需考慮萃取劑的安全性、毒性、腐蝕性、熱穩定性、黏度、比重等，除此之外，亦需考量其與廢溶劑中的其他物質沸點差距是否夠大且不會產生化學反應，如此才能降低萃取劑的損耗，使得萃取劑回收段可在能耗較少的狀況下更易將萃取劑回收，並在僅需添加少量新萃取劑的條件下即可維持正常運作。

真空蒸餾、共沸蒸餾及萃取蒸餾之破共沸蒸餾技術比較可參考表 2「破共沸技術原理及優缺點比較」。

表 2 破共沸技術原理及優缺點比較

破共沸技術	原理	優點	缺點
真空蒸餾	利用共沸點會隨著壓力變化的物理特性，藉由改變壓力而改變相對揮發度及共沸點，使得靠近共沸點的混合物可以繼續蒸餾，進而將所需要的濃度蒸出。	• 無須使用化學藥品，確保不會有雜質 • 適用於常壓蒸餾容易因溫度升高而產生化學反應分解、氧化等的高沸點物質	• 提濃分離效果較共沸蒸餾及萃取蒸餾差 • 蒸氣易被真空泵抽走，可能影響抽真空的效果 • 若為酸性蒸氣具腐蝕泵浦零件的風險
共沸蒸餾	加入低沸點共沸劑，與欲分離的溶劑系統至少一個成分混合產生沸點較低的新共沸物，該共沸物從塔頂蒸出；高沸點組份則從塔底排出。	• 提濃分離效果好 • 共沸劑可回收	• 共沸劑回收耗能 • 共沸劑沸點低、易揮發，回收率相對較低 • 具產生 VOCs 蒸氣影響人員健康、造成環境污染之疑慮
萃取蒸餾	加入易溶、高沸點、不易揮發的萃取劑，藉以破壞共沸狀態，可從塔頂分離出高揮發度的組成；下層液再經另一組蒸餾設備進行純化，即可回收萃取劑再使用。	• 提濃分離效果好 • 萃取劑可回收，其沸點高，回收率可能較高	• 萃取劑回收耗能

(三)技術整合

綜合以上，本文的標的—低濃度廢異丙醇其主要組成為水及異丙醇，成分較為單純，可以透過傳統的蒸餾分離技術初步提純廢異丙醇濃度，不需透過添加大量的萃取劑或是使用薄膜分離的方式，便可以有效將低濃度廢異丙醇提純至 80%以上之高濃度異丙醇，使廢棄物成為有價的產品。

為了進一步將異丙醇濃度提純至 99.5%，則需導入破共沸技術，雖然透過真空蒸餾，不須添加化學藥品便可以改變共沸點達到提純的效果，但是真空蒸餾的提濃分離效果較共沸蒸餾及萃取蒸餾差，且會有蒸蒸氣易被真空泵抽走，進而影響抽真空的效果，且具腐蝕泵浦零件的風險的問題。共沸蒸餾方面，在工業上已有許多共沸蒸餾案例，透過使用低沸點的共沸劑便可提純異丙醇，但考量使用低沸點的共沸劑因容易揮發會有不易回收的問題，且在操作層面會有安全性的疑慮，再加上以傳統共沸劑環己烷的添加雖可分離水及異丙醇，但後續仍會需要進一步將環己烷回收。然而，使用萃取蒸餾的萃取劑為高沸點型，相較低沸點物質，高沸點物質的回收率較高、操作過程中較不易有損失，具有較好的經濟效益，同時也能保有較佳的操作安全性。

為提升溶劑的濃度增加用途並使價值最大化外，ECOVE 亦考量對環境友善與效能最優化之技術，針經評估分析後，採用前端利用蒸餾分離將低濃度廢異丙醇初步提濃，過程中其所含的水分已降低，再選用萃取精餾技術，導入高能源效率的萃取精餾設備，透過整合蒸餾分離及萃取蒸餾技術，如圖二所示，以高沸點的萃取劑將水與異丙醇分離，達到異丙醇提濃至 99.5%的效果。

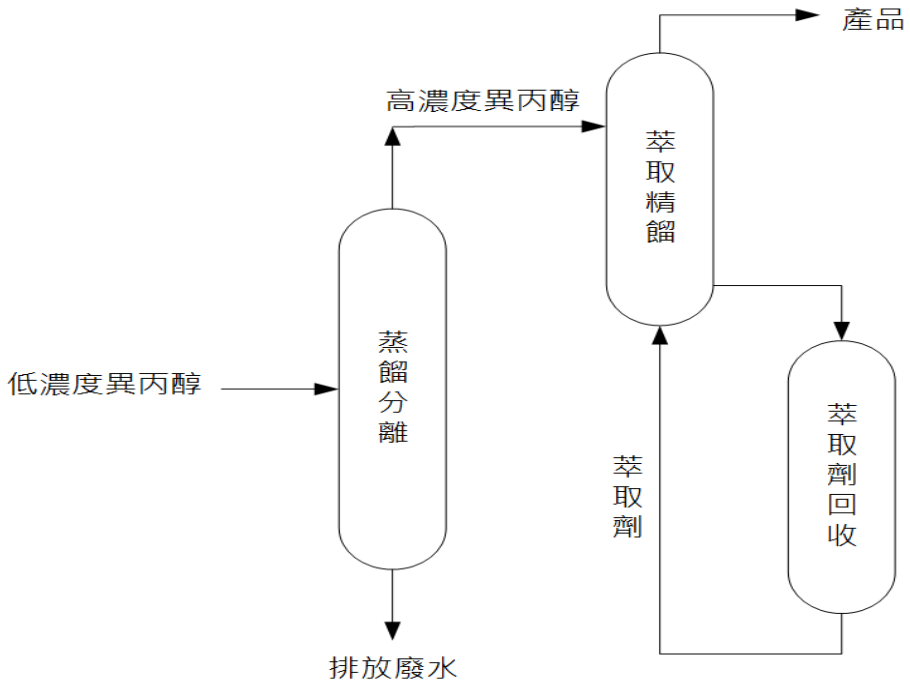


圖 2 蒸餾分離及萃取精餾技術整併

三、廢溶劑提純操作維護與管理

整併高能源效率的設備將廢異丙醇提純後回收再利用，給予廢異丙醇額外的附加價值；且為維持製程的穩定性及確保操作與人員安全，設備操作維護與管理極為重要；因此，為使設備達到預期成果，應有完善且健全的組織、專業人員及管理系統，尤其是設計、興建與營運初期各階段，應執行危害及可操作性分析(Hazard and Operability Study, HAZOP)，更準確辨識出系統偏差及因該偏離所可能引起之潛在危害，經由評估修正及調整製程設計與設備條件，進而建立更完善之預防、消減或控制危害。以下將針對品質、安全及環境管理與稽核、貯存設施安全管理與污染防治及智能化操作維修管理系統進行說明。

(一)品質、安全及環境管理與稽核

透過導入風險管控，針對品質、安全及環境定期稽核，藉稽核方式檢視廠內品質、安全及環境的狀態，維持製程穩定性及確保操作與人員安全。在接收廢異丙醇進廠時進行允收標準之管控，檢測廢異丙醇濃度、水份含量及pH 值等，得以確保每批次進廠的廢異丙醇品質相當，使製程設備得以穩定操作。同時也在產品端訂定每批次委外檢測，為產品出口增加把關，確保產品品質無虞才出貨。此外，為了維持一定品質及產量的異丙醇產品，設備定期維護保養是關鍵。除了確保原料品質沒有問題外，透過安排計畫性的維護保養，使設備盡可能不在使用過程中故障，提升設備運作可靠度。人員操作方面，針對製程操作過程會面臨的安全問題，對人員做教育訓練，除了操作層面及其安全相關的教育訓練外，亦對於面臨天然災害與意外事故影響的緊急應變，以期達到預防災害及若遇突發狀況時將損失與危害降到最低。

(二)貯存設施安全管理及污染防治

由於異丙醇屬於易揮發及易燃性液體，在工廠中貯存設施或是製程設備皆應設有避免異丙醇蒸氣逸散的防治設施，如水封或氮封系統。藉由補充氮氣在貯存設施或設備內使異丙醇上形成一惰性氣體保護層，並搭配水封系統防止異丙醇蒸氣逸散、臭味擴散等可能造成環境污染或危及人體健康之情事。此外，廢異丙醇以蒸餾方式處理會產生空氣污染物 VOCs，因此常見的污染防治設備以活性碳吸附搭配洗滌塔之方式設置，此一搭配需考慮若是廢氣先經過洗滌塔再進入活性碳吸附，可能會因洗滌塔的水氣而降低活性碳吸附功能的問題。除了空氣污染防治外，洗滌塔及廢異丙醇處理設備皆會產生廢水，應設置廢水處理系統將廢水處理至放流水標準後得以放流，避免造成

環境污染。透過整合製程設備與污染防治設施，妥善做到污染防治，才有良好的工作環境，人員才有健康，工廠才能穩定操作運行。

(三)智能化操作維修管理系統

隨著全球物聯網的發展，智能化為現今發展趨勢。ECOVE 整合深耕 20 多餘年能資源再利用的經驗，精進技術延長設備生命週期與提升能源效益，自主研發維修管理系統(Maintenance Management Information System, MMIS)[13]，導入預知保養概念，透過整合進出廠物料管理、定期設備保養排程、操作運轉資訊分析、設備維修管理與數據分析、設備病歷資料庫、工時管理、採購進度管理及倉儲管理等資訊的反饋，結合行動裝置 (Integranted Operation Information Platform, IOI)，使管理者可以達到遠端無時差管理。未來將評估結合前述自主開發之成熟智能系統，運用於廢異丙醇進料及提純後的異丙醇出料管理。在異丙醇進出料方面，透過進廠檢測結果的數據建立，及定期委外檢測高濃度異丙醇產品，可以確保源頭進料品質相當，穩定製程設備，且亦可在系統中建立產品分析數據資料庫，及產品銷售方向，了解銷售商所需的量並可記錄購買頻率。一般設備或耗材的物料採購及倉儲管理部份，透過將請購單的開立、採購流程、進貨及驗收直至物料接收的內容整合統計，使系統內具有各廠商基本資料、歷來物料交易之價格、數量、規格及交易日期等資訊，讓物料採購方式更具彈性。此外，物料倉儲管理系統針對物料進出流程日期、物料資訊皆進行架構化管理，以便使用者簡單且精準的查詢，透過定期盤點可快速了解物料的使用狀況。在庫存管控上，可以訂定安全庫存量，對於各種物料能適時的提醒及警告，且能連結物料採購管理系統，啟動採購作業，避免臨時物料短缺的狀況發生。

利用整合性管理平台中的維修管理系統可以記錄設備狀態，根據狀態評估是否需進行維護，並納入定期保養排程中或做為計畫性維護保養安排之參考，除了可以進一步了解系統設備的生命週期外，也能因為具有不間斷、無時差的良好維護管理能力，有效延長設備壽命、降低停機時間、提高產值，進而降低成本及節省人力。透過收集中控室自動監測數據、操作人員現場巡檢之每日現場設備運轉資料，可以整合分析，了解設備效能及系統效能，此外，亦可將累積之數據經過分析後採以監督式智能化管理，調整最佳操作參數，使每噸廢溶劑都可有效的被提濃，以回到循環再利用。

四、結　論

本技術選擇業界最常使用的蒸餾分離技術將廢異丙醇初步提純，再添加萃取劑以萃取精餾技術進一步破共沸，提濃異丙醇使其加值化，透過兩種技術的精進整併與污染防制技術的應用，以達到循環經濟搖籃到搖籃、零廢棄的目標。透過導入風險管控，以稽核的方式檢視工廠內品質、安全及環境的狀態，維持製程的穩定性及確保工廠操作安全無虞。再導入智能化系統，透過搭配行動裝置得以不間斷、無時差的管理，提升管理績效，進而建立最佳化操作、最有利設備維護保養及最有效之物料管理，以提升系統設備運作可靠度。持續以純熟技術與操作經驗，秉持「珍惜每一分資源(Every Resource Counts)」的作業模式與思考準則，落實減量並創造資源循環再利用最大效益。

五、參考文獻

1. 蘇孟宗、楊玟萍、彭茂榮、劉美君、黃孟嬌，IEKView:台灣電子產業回顧與展望，2014 年。
2. 經濟部，去年製造業出口旺電子零組件業貢獻逾三成，2018 年。
3. 財團法人中技社，循環經濟的發展趨勢與關鍵議題，2015 年。
4. 行政院環境保護署，106 年事業廢棄物申報量統計報告，2018 年。
5. 王大銘，滲透蒸發技術之發展，國立臺灣大學「台大工程」學刊第八十四期，2002 年。
6. C.R. Darsi, G.A. Specken, G.A. Martin and T. Hills, Separation of ethanol and isopropanol by solvent extraction, United States Patent (1975).
7. Jungho Cho and Jong-Ki Jeon, Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration, Korean J. Chem. Eng. (2006) 1-7.
8. 胡順惟、陳志魁、陳世晞，萃取技術的回顧，化學，2015 年。
9. M.D. Kurkuri, U.S. Toti, T.M. Aminabhavi, Synthesis and characterization of blend membranes of sodium alginate and poly (vinyl alcohol) for Pervaporation separation of water + isopropanol mixtures, J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002) 3642-3651.
10. Marzal P.,Monton J.B. and Rodrigo M. A., Isobaric Vapor−Liquid Equilibria of the Water + 2-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa, Chem. Eng. Data 41(1996) 608-611.

11. 林佳璋、何宗仁、劉文宗，超重力分離技術-蒸餾，化工技術期刊，1996年。
12. 呂維明，化工單元操作(三)質傳分離操作，2012年。
13. 中鼎集團電子報，結合智能管理擴大焚化廠技術應用，2017年。

下水污泥進行減量改質之碳化處理探討

楊仁泊*、徐忠龍**

摘　要

都市污水下水道及污水處理廠之建設為已開發國家重要指標，全國22個縣市污水處理率總平均值截至107年6月底止已達56.73%。隨著我國都市污水處理普及率之提昇，污泥處理(置)及再利用問題已刻不容緩，由於下水污泥經由脫水處理後含水率亦高達80%左右，並不適合直接焚化，惟若於污水廠內進行減量不僅可有效降低委託清理費用成本，甚至改質更有利於再利用之推廣。主管機關營建署已積極規劃朝向材料化、燃料化與肥料化等資源再利用方向發展，以符合廢棄物永續發展、循環經濟之理念。

本文規劃設置日處理量10公噸連續式間接加熱之碳化爐處理設備，下水污泥之原含水率80%脫水污泥先進入計量系統予以秤重後，在經過粉碎，隨即進入碳化爐400 ℃裂解，產生含水率約3%之碳化物成品由於高溫，乃以冷卻設施進行冷卻，再以計量設施進行溫度小於50 ℃碳化成品秤重，隨後再進入包裝區以太空包盛裝並運至堆置區暫存。兩股尾氣處理方面，內爐蒸發出尾氣先經由燃燒機焚化後及冷凝器冷凝再以空污防制設備加以處理；而外環爐加溫出尾氣因使用液化石油氣(LPG)作為清潔燃料，故將其導入前段脫水污泥輸送機作為加溫熱源以妥善回收熱能後再併入空污防制設備處理。下水污泥碳化處理改質後之碳化物成品，可做為焚化爐、水泥窯爐或鍋爐等當作燃料添加劑使用，抑或作為培養土、瀝青混凝土之添加劑，更呼應現今廢棄物循環再利用以及政府循環經濟政策。

【關鍵詞】下水污泥、熱裂解、碳化物、改質、循環再利用

---

*百歲環境科技股份有限公司　總經理

**文揚循環經濟有限公司　總經理

一、前　言

國內都市污水下水道截至今(107)年 6 月底止，依據污水下水道第五期建設計畫修正以接管戶數乘以各縣市戶量除以各縣市總人口數，所得到各縣市污水處理率結果如表 1 所示，全國 22 個縣市整體污水處理率總平均值已達到 56.73%[1]，可見隨著我國都市污水處理普及率之提昇，污泥處理(置)及再利用問題已刻不容緩。污泥因污水處理方式而略有不同之含水率特性，其中常以含空隙水(約 60~70%)、毛細水(15~20%)、表面吸附水(10%)以及內部結合水(10%)等型態存在。透過機械外力(例如：濃縮法、真空過濾法、壓濾法、滾壓帶法以及離心法等)可去除空隙水、毛細水以及部分表面吸附水。然而對於存在於生物污泥細胞中水分或是無機污泥中金屬化合物之結晶水等屬於內部結合水而言，均無法以上述這些機械方式去除，僅能以生物分解或加熱方法去除。因生物分解涉及厭氧所需腹地較大較無法應用，故在國內各水資源回收中心(簡稱水資中心)均普遍使用加熱方式處理脫水污泥(污泥餅)。脫水污泥(污泥餅)因仍含有 75~85%之含水率，不僅不適合直接焚化，龐大清運成本更不適合直接清運。國內常使用於脫水污泥乾燥減量方式為蒸汽間接真空或負壓式加熱乾燥，但因蒸汽加熱溫度最高僅約 150~200 ℃，使得污泥怯水受限，僅能將污泥乾燥脫水至含水率約 30%，延長乾燥時間則可降至 20%；另外一種冷凝乾燥，因靠較低溫(50~70 ℃)方式乾燥雖然較為省能，但亦僅能乾燥至含水率 40%。以上兩種污泥乾燥減量方式，皆因處理溫度不足，造成欲將污泥餅之怯水量提高(含水率降低)，則所需花費之能源費用就越高，污泥餅並無法將含水率降至 10%以下，亦即無法達到碳化水準。

表 1　國內 107 年 6 月底止下水道用戶接管普及率及污水處理率統計一覽表

縣市別	公共污水下水道普及率(1)	專用污水下水道普及率(2)	建築物污水設施設置率(3)	整體污水處理率合計 (4)=(1)+(2)+(3)
新北市	56.69	20.13	7.47	84.30
臺北市	77.71	2.73	1.90	82.33
桃園市	10.06	22.98	23.16	56.20
臺中市	16.72	11.92	15.80	44.44
臺南市	18.67	5.36	17.22	41.25
高雄市	41.78	5.46	13.86	61.10
臺灣省	12.07	6.57	17.93	36.58
宜蘭縣	29.32	5.59	13.37	48.29
新竹縣	16.11	18.89	29.57	64.57
苗栗縣	15.93	4.27	17.73	37.92
彰化縣	1.03	3.49	30.61	35.12

縣市別	公共污水下水道普及率(1)	專用污水下水道普及率(2)	建築物污水設施設置率(3)	整體污水處理率合計 (4)=(1)+(2)+(3)
南投縣	3.74	1.93	15.29	20.96
雲林縣	4.53	1.92	19.60	26.05
嘉義縣	8.05	2.02	9.19	19.26
屏東縣	12.86	2.34	12.40	27.60
臺東縣	0.58	0.30	11.03	11.90
花蓮縣	31.62	1.31	7.17	40.10
澎湖縣	0.00	1.18	19.64	20.82
基隆市	31.98	26.65	6.30	64.93
新竹市	16.79	19.02	22.86	58.67
嘉義市	0.00	3.33	14.88	18.21
福建省	36.82	0.15	1.39	38.36
金門縣	34.08	0.01	1.49	35.58
連江縣	73.10	2.08	0.00	75.18
全國	32.68	10.35	13.69	56.73

備註:更新普及率處理率計算依據污水下水道第五期建設計畫修正以接管戶數乘以各縣市戶量除以各縣市總人口數而得。

二、 下水污泥碳化技術

(一) 熱裂解(pyrolysis)技術

熱裂解(pyrolysis)技術在國外文獻中，熱裂解溫度普遍介於 300~800℃之間，在處理廢塑膠文獻以熱裂解溫度介於 420~750℃效果較佳，尤其溫度越高處理速率越快，甚至可高達 800℃[2]。不同熱裂解處理溫度將產生不同產品物料：在較低之程序溫度(300~500℃)以及較長之蒸汽駐留時間下，將會產生「碳黑」; 中等溫度(500~600℃)、較短駐留時間下，將產生「液體-裂解油」; 高溫(600~800℃)、較長駐留時間下，會增加生質能轉換成「氣體-石油氣(petroleum gas)」。燃燒係屬有氧放熱反應，生成二氧化碳等溫室氣體而破壞環境(例如焚化); 熱裂解則屬無氧吸熱反應，能生成碳黑、再生燃料油及石油氣等，不會(或極微量)生成二氧化碳，有節能減碳之效，是很值得推廣之產生綠能環保技術。一般而言在熱裂解反應中，如在高溫條件下，氣態的碳氫化合物比例較高; 在中溫條件下，液態產物之比例較高; 而在較低溫情況下熱裂解，將會產生物料燃料化，亦即產生大量碳黑產品[2]。

國內學者王鯤生教授(2005)指導學生周明憲在「都市下水污泥裂解行為之研究」論文指出：裂解溫度、裂解壓力及反應時間等 3 個參數，主要以裂解溫度對於各項產物以及相關指標之影響最大，其次為反應時間，而裂解壓力則大多無影響[3]。國內亦曾有業者林氏(2012)採用標稱圓筒直徑 1,000 mm 之熱解機，熱分解脫水污泥溫度保持在 400~500℃之間，每日約可處理污泥 40 m^3，污泥含水率可由 80%降至 10%，除節省大量之後續處理費用外，無機

性灰渣並可回收再生利用為建材[4]。國外學者 Hernandez, A.B.等人(2015)利用通入氮氣(N_2)進行下水污泥熱裂解之熱重分析(TGA)結果顯示，約在溫度400℃左右出現較大重量落差[5]。Hac Ko, J.等人(2018)針對下水污泥進行熱裂解溫度從 200~1000℃反應，得到 400℃時主要為碳(C)產物，超過 400℃，含氧(O)產物會出現，超過 900℃時含氮(N)產物出現，而矽(Si)、磷(P)以及硫(S)則分別在 1,000、1,100 以及 1,200℃時才會出現[6]。其他國外學者進行下水污泥熱裂解之熱重(TG/DTG)分析結果顯示，亦約在溫度 400℃左右出現較大重量落差[7,8,9]。Tomasi Morgano, M.等人(2018)進行下水污泥熱裂解處理分析，分別在 350、400、450 以及 500℃時可得到不同產物[焦炭(char)、油、水以及固定性(permanent)氣體]之分布[10]，其中可發現焦炭(char)之產物百分比分別為 66.7%、60.9%、54.8%以及 53.0%。而在 Khanmohammadi, Z.等人(2015)亦對下水污泥進行熱裂解不同溫度(300、400、500、600 以及 700℃)產物分布研究，可發現生物焦炭(biochar)產物百分比分別為 72.5%、61.0%、59.3%、55.6%以及 52.9%[11]。以上顯示熱裂解處理溫度越高，固相產物就越低。綜合上述熱重分析以及產物分析結果，採取 400℃進行熱裂解處理脫水污泥溫度，以促使碳化成品循環再利用應較為合理。

由於國內水資中心污水處理廠常慣用高分子(聚丙烯醯胺；Cationic Polyacrylamide；CPAM)作為助凝劑，乃進行國外文獻有關 CPAM 熱重分析結果蒐集，發現 CPAM 熱重分析結果與脫水污泥類似，約在 300~400℃即有明顯減重情形[12,13]。於是再將高分子 CPAM 不同型號(KC400、KC600)、脫水污泥(WS150)以及熱裂解後碳化物成品(WS400)等 4 種不同樣品進行 X 光繞射分析(XRD)，結果如圖 1 所示。顯示脫水污泥(WS150)與高分子 CPAM 不同型號(KC400、KC600)在繞射角度(2θ)為 20 度附近均有明顯凸波較為類似，而 WS400 則明顯沒有，且比較 WS150 與 WS400 亦有些許不同，顯示熱裂解後碳化物成品(WS400)應已改質。

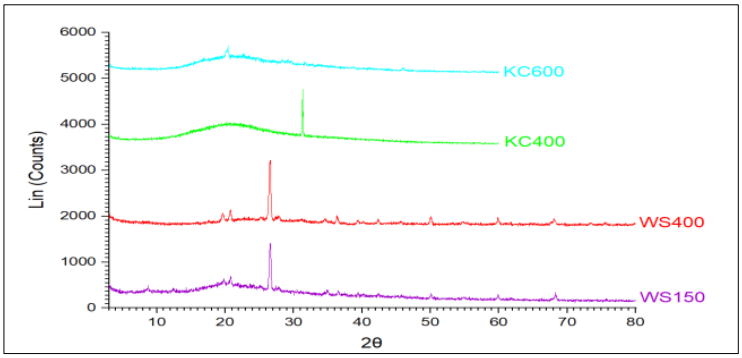


圖 1　高分子助凝劑(KC400、KC600)、脫水污泥(WS150)與碳化污泥(WS400)之 XRD 圖譜分析比較圖

(二)碳化設備規格及功能(設備示意如圖 2 所示)

1. 設備規格

(1) 占地：長 12,000 mm ×寬 3,000 mm ×高 4,600 mm

(2) 處理效率：10~12 公噸/24hr

(3) 爐體：直徑 1,500 mm ×長 10,000 mm

A. 葉片及支架材料：SUS310

B. 馬達：7.5HP 東元馬達(PLC 系統控制)

C. 導輪導環：SUS410

D. 可拆式齒輪減速機 HD315 型 1/120

E. 變速機 FS-410×10HP

F. 保溫熱場 X 1：1,000 度瓦斯爐熱場

- 保溫磚 B-1：230 mm×115 mm×65 mm
- 斷熱磚 C-1：230 mm×115 mm×65 mm
- 耐火磚 SK-34：230 mm×115 mm×65 mm
- 耐火泥(日製)：P-150

G. 不鏽鋼外殼

(4) 進料系統

A. 多軸螺旋進料器：降低進料不順

B. 螺旋輸送器：防止廢料掉落

(5) 出料系統

A. 密閉式冷卻螺旋出料 X 1

B. 防止空氣進入及把出料溫度降低

(6) 瓦斯加熱系統

A. 瓦斯加熱口徑：Φ3”

B. 瓦斯洩漏防爆裝置

C. 溫度計&溫度控制箱

D. 加熱溫度 700℃(外環爐溫)

E. K-Type 測溫器 X 1

F. 瓦斯燃燒機：含瓦斯流量及時間控制(德國製 1,600,000 kcal/hr)

2. 設備功能

(1) 設備占地面積小，需要空間為 12.0M (L)×3.0M (W)×4.6M (H)。

(2) 可以燃料油/天然氣(LNG)/液化石油氣(LPG)/電力作為燃料。

(3) 人機界面監控及操作簡便。

(4) 設備含加熱腔體/氣體冷凝器一組。

(5) 排放水以電腦監控。

(6) 連續進/出料處理。

(7) 處理量：0.4~0.5 公噸/hr。

(8) 加熱溫度範圍 300~500℃。

(9) 可處理高含水率固體(例如 80%含水污泥)。

(10) 可直接處理高含油脂含量污泥。

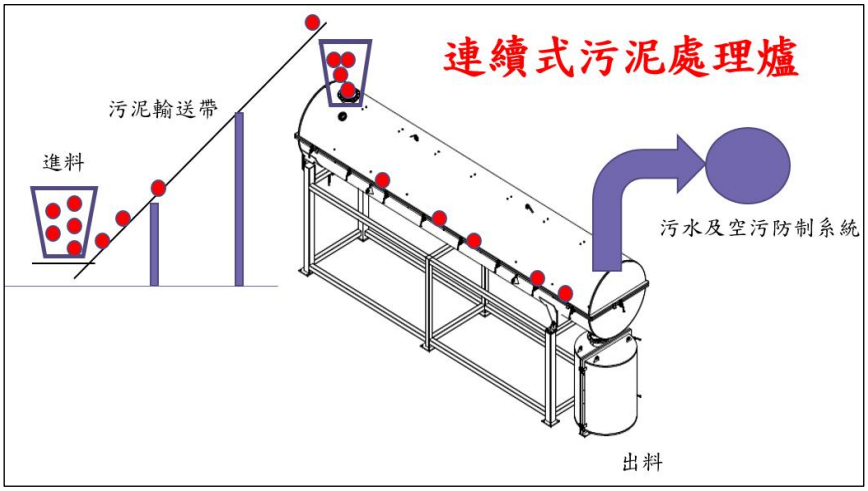


圖 2　熱裂解碳化處理脫水污泥設備示意圖

(三)脫水污泥碳化處理流程

脫水污泥碳化處理流程乃藉由碳化爐設備，直接將脫水污泥由含水率 80%碳化至含水率 3% (5%以下)，其處理流程如圖 3 所示。脫水污泥先進入計量系統予以秤重後，在經過粉碎，隨即進入碳化爐 400℃乾燥，產生碳化物成品由於高溫，乃以冷卻設施(直立式旋風冷卻爐&水冷夾套螺旋輸送機)進行冷卻，再以計量設施進行溫度小於 50℃之碳化物成品秤重，隨後再進入包裝區以太空包盛裝並運至堆置區暫存。廢氣部分以空污防制設備加以處理；而冷卻水則以製程產生之回收水進行補充。

(四)直接碳化系統效益

1. 設備採用連續進出料。
2. 設備採用密閉無氧處理，兩股尾氣分開處理及收集，處理過程中不產生臭氣等異味及二次污染。
3. 處理後之產物含水率可降至 5%以下(一般蒸汽僅為 30%左右；冷凝乾燥約 40%)，且幾乎均為固體物重量，大幅度降低清運成本。
4. 處理後之碳化物成品，可提供垃圾焚化廠、水泥窯廠或鍋爐等當作燃料，降低能源成本。

5. 處理過程中產生之蒸汽可冷凝，直接當作回收水或併入廢水處理廠處理。
6. 有效解決下水污泥直接焚化進而傷害爐體或委託再利用機構處理無法有效掌握去向等困擾。
7. 不使用鍋爐，有效降低噪音與空氣污染。
8. 使用乾淨能源[電力/液化天然氣(LNG)/液化石油氣(LPG)]作為燃料，空污並不會產生 SO_X，不僅排碳量較使用燃料油為低，亦不必使用洗滌塔添加鹼劑以去除 SO_X。
9. 廠內熱能回收：外環爐產生乾淨廢氣，由於高溫可作為脫水污泥輸送設備加熱使用，有效預防污泥輸送時產生內壁黏結架橋困擾；亦可當作預熱空氣使用有效節省能源。
10. 本土開發技術，不須依賴國外，能確實有效掌控碳化單元關鍵零件之替換，無設備零件更換造成停滯期影響之虞。

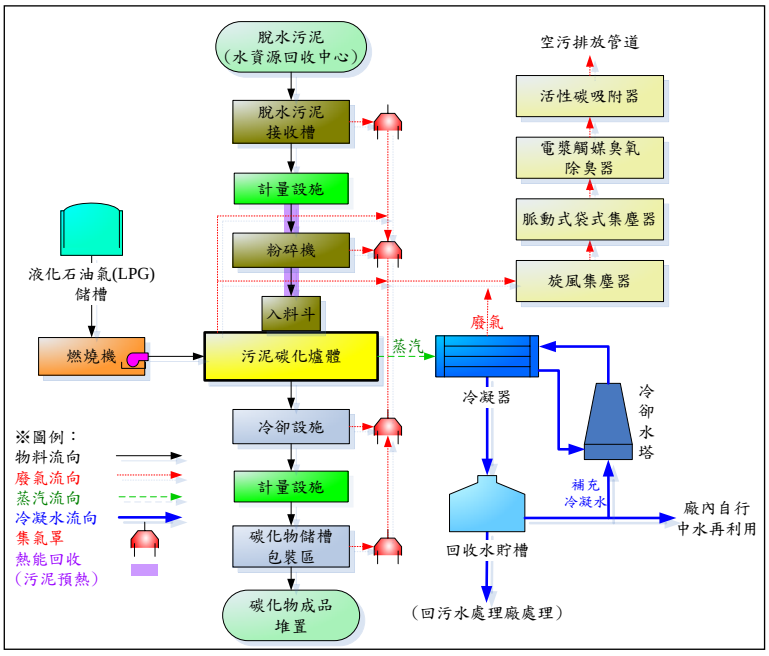


圖 3　脫水污泥碳化處理流程圖

(五)脫水污泥碳化處理結果

中部某水資源回收中心之有機污泥，採用高溫裂解爐處理，以約 400℃溫度進行碳化，熱裂解處理後之照片如圖 4 所示。照片顯示，經由高溫熱裂解處理後之有機污泥(碳化物成品)，其顏色明顯由原黃褐色轉變成黑色，且原黃褐色有機污泥尚有難聞之異味，然因熱裂解處理，使得處理後產生黑色之碳化物成品並無明顯異味，顯示脫水污泥經由熱裂解處理，污泥特性以及外觀顏色均已明顯改變。將此兩種污泥(原始污泥及熱裂解後污泥)送驗後發

現，pH 值以及 9 種重金屬(砷、汞、鎘、鉻、鉻、銅、鉛、硒及六價鉻)之毒性特性溶出試驗(TCLP)結果，前後濃度均很低，並無太大變化。含水率明顯由 81.1%降至 1.92%，乾基發熱量由原 2,670 kcal/kg 降至 1,270 kcal/kg，濕基高位發熱量由原 516 kcal/kg 上升至 1,260 kcal/kg，而濕基低位發熱量則由原-22 kcal/kg 上升至 1,190 kcal/kg。顯然原始脫水污泥濕基低位發熱量為-22 kcal/kg，並不適合直接當作燃料，不過熱裂解後污泥明顯熱值提高(1,190 kcal/kg)，則適合作為燃料添加劑。

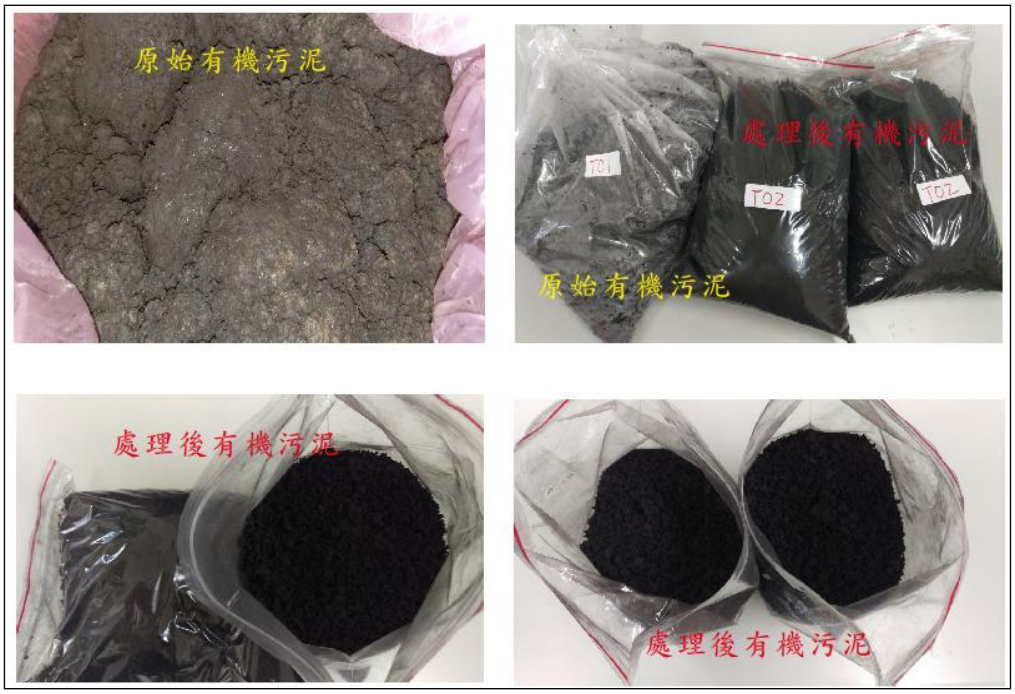


圖 4　中部某水資中心有機污泥碳化熱裂解處理前後照片

(六)碳化處理設備照片

有關北部某工廠應用碳化爐處理設備照片如圖 5 所示，係屬 24 小時使用電力之操作，其為連續式脫水污泥進料乾燥減量之熱裂解處理爐，溫度控制在 400~420℃之間，每日處理量為 5 公噸，屬於第一代連續式熱裂解爐，耗能紀錄為每去除 1 公斤(kg)污水將小於 900 kcal。該廠處理廢水廠之脫水污泥目的在於污泥減量，因其係含高油脂成分之污泥，倘以市面上蒸汽乾燥設備並無法將其含水率減量，故採取熱裂解方式進行減量。

廠牌規格	每日處理量能	熱能消耗
● 型號：WY-L300 (國內研發製造) ● 規格：8m (L)×2m (W)×3m (H)	5 公噸(最大量)	<900 kcal/kgH_2O



↑碳化爐及出料槽



↑脫水污泥輸送設備



↑碳化爐體與進料輸送設備側視照片



↑脫水污泥投入口



↑碳化爐體與進出料設備側視照片



↑紅色為溫度℃

圖 5　脫水污泥連續式進料裂解減量處理設備照片

(七)污泥乾燥減量系統比較

倘以污泥蒸汽減量與本文採用之新式污泥碳化處理技術進行比較，其結果整理由表 2 所示，在污泥減量層面，真空乾燥(蒸汽減量)處理方式雖亦採取間接加熱式，但因有鍋爐設置，相對於新式碳化處理方式，不僅有嚴重空污問題得進行處理，噪音量亦須特別加以處理控制，因新式污泥碳化處理設備，屬於密閉無氧熱裂解方式，異味產生率極低，對環境完全無害，再者碳化處理後成品含水率僅約在 3%，遠低於一般蒸汽乾燥處理方式之 30%左右，因此在碳化後所產生之成品，可直接當作燃料使用，降低能源耗損，亦可大大地降低碳之排放量。

表 2　污泥蒸汽減量與新式污泥碳化處理技術之比較表

項　　目	真空乾燥處理(蒸汽減量)	新式污泥碳化處理
處理方式	間接式	間接式(無氧密閉式)
鍋　爐	需要(提供蒸汽) 會有煙囪排氣的問題	不需要
真空泵	需要(冷凝器+空污防制設備)	不需要(冷凝器+空污防制設備)
使用能源	天然瓦斯/液化石油氣	電力/天然瓦斯/液化石油氣
爐內 工作壓力	<1 大氣壓	1 大氣壓
處理後 含水率	30%左右	3% (<5%)
空氣污染	明顯有異味需處理	密閉產生空氣污染問題低
噪音污染	較大(因為泵較多)	較低
處理過程 氣味	會有異味(因為有界面處理問題)	無異味(註：密閉空間異味產生低)
排出氣體	有異味/透過洗滌	無異味(註：密閉空間異味產生低)
排出 冷凝水	需進污水處理廠進一步處理	污水處理廠/可回收再使用

三、 熱能回收與節能減碳

因本文係採用第二代碳化爐，屬於兩層圓管環狀間接式之加熱裂解爐，內爐為脫水污泥(原物料)裂解爐，爐溫約為 400℃；外環爐則為燃料加熱爐，爐溫約為 700℃。內爐高溫裂解尾氣(蒸汽)直接先以冷凝器降溫後，再經空氣污染防制設備處理；外環爐尾氣可使用電力、天然瓦斯(LNG)或液化石油氣(LPG)作為乾淨燃料，高溫 700℃環境可先導入脫水污泥進料輸送設備之外圍，當作熱能回收用途，同時預熱內部輸送脫水污泥以防止內壁架橋黏結，之後再進入空污防制設備或再導回當作預熱空氣使用，達成廠區熱能回收效能目的。

倘以每日碳化處理 10 公噸脫水污泥，使用液化石油氣(LPG)、燃料油以及電力等 3 種不同燃料為例，分別從 75~85%含水率脫水污泥降至 3%含水率之碳化物，進而試算其溫室氣體排放量(公噸 CO_2^e)。結果可得到以液化

石油氣(LPG)為燃料，每日所排放溫室氣體量約為 1.038 公噸 CO_2^e；以燃料油作燃料，每日所排放溫室氣體量約為 2.315 公噸 CO_2^e；而以電力作燃料，每日所排放溫室氣體量約為 2.597 公噸 CO_2^e。顯然以液化石油氣(LPG)當作燃料不僅能降低碳排放量，且其排碳量僅約為燃料油之 45% (=1.038/2.315)，僅約為電力之 40% (=1.038/2.597)。顯示以液化石油氣(LPG)作為燃料可大大降低排碳量。有關採用 3 種不同燃料(液化石油氣、燃料油及電力)計算溫室氣體排放量之分析比較結果如表 3 所示。

表 3　每日使用液化石油氣、燃料油及電力排放溫室氣體量比較表

種類	使用量	單位	溫室氣體排放量			種類	轉換係數	單位	資料來源
			排放量	計算式	單位				
液化石油氣	1.077	公秉	1.038	=(1.077/1.818)×1.753	公噸 CO_2^e	液化石油氣(LPG)	1.753	公噸 CO_2^e/公噸	溫室氣體排放係數管理表 6.0 版 (990709)
燃料油	0.744	公秉	2.315	=0.744×3.111	公噸 CO_2^e	燃料油	3.111	公噸 CO_2^e/公秉	
電力	4.975	千度	2.597	=4.975×0.522	公噸 CO_2^e	電力	0.522	公噸 CO_2^e/千度	102 年外購電力(能源局公告)

備註：依據能源產品單位熱值表，液化石油氣：1 公斤＝1.818 公升；以台灣中油股份有限公司公告之石油產品容積與重量單位換算表，燃料油密度為 0.953 公噸/公秉；電力計算係以水分蒸發熱 539 kcal/kg、每度電產生熱量 860 kcal 為基準。

四、 直接碳化優勢

前面提到國內下水污泥乾燥減量方式大都以真空/蒸汽乾燥方式，配合節能系統將脫水污泥含水率降至 30%左右，惟為達成碳化目的，得再額外添加一台碳化爐，於是衍生所謂兩段式(乾燥+碳化)碳化系統，與本文採取新式污泥碳化處理設備，直接高溫熱裂解爐進行碳化並不相同。根據經濟部工業局 107 年度「產業綠色技術提升計畫」工業鍋爐污染改善及法規趨勢加嚴說明會[14]之議程內容中，有關環保署針對國內使用鍋爐空氣污染物管制趨勢說明指出：「補助 5,000 座工業鍋爐(108 年底前優先汰換 2,090 座改用清潔燃料)及 107 年底前汰換 1,000 個商業鍋爐。」顯然環保署擬針對國內空污尤其是 $PM_{2.5}$ 進行加強改善所採取之有效策略，將推動鍋爐改善工作，以採取「加嚴鍋爐管制標準」以及「補助鍋爐改造或汰換，使用清潔能源」

等兩項政策。可見環保署對於鍋爐設置應不鼓勵，此乃其一；且應使用清潔燃料，此為其二，這也是建議應使用高溫熱裂解爐直接碳化處理脫水污泥之最主要原因，同時亦符合目前國內環保潮流趨勢。

目前本文使用之高溫熱裂解爐已發展至第二代，使得維修更為方便。茲將高溫熱裂解直接碳化系統（簡稱直接碳化）與兩段式(乾燥+碳化)碳化系統（簡稱兩段式碳化）作比較，整理如表 4 所示。表中顯示：設備方面，直接碳化因僅使用 1 套設備，故在設備組裝較為容易，且在設備設置費用及設備維修費用上亦較兩段式碳化為低；環保方面，因直接碳化使用清潔燃料(未來環保趨勢)，且未設置鍋爐，因此在空污、噪音及排碳量上均較兩段式碳化來得環保；操作維護費方面，雖然直接碳化使用液化石油氣之燃料費約為使用燃料油之 1.1 倍，但因設備較為簡易，使得操作維護費與兩段式碳化相差不多。綜合上述設備、環保及操作維護費等三方面評估結果，顯示採取高溫熱裂解之直接碳化下水污泥，的確比兩段式(乾燥+碳化)碳化系統更為優勢。

表 4　直接碳化與與兩段式(乾燥+碳化)碳化比較表

比較項目		高溫熱裂解直接碳化系統	兩段式(乾燥+碳化)碳化系統	說　明
設備方面	設備設置費用	較低	較高	兩段式系統涉及乾燥以及碳化設備等兩種不同設備，明顯設備之設置費用較高。
	設備維修費用	較低	較高	兩段式系統涉及乾燥以及碳化設備等兩種不同設備，使得其維修費用較高。
	設備組裝	較容易	不易	(1) 涉及乾燥以及碳化設備等兩種不同設備。 (2) 組裝整合不容易，亦造成能源浪費。
環保方面	使用燃料	液化石油氣	燃料油	符合環保署鼓勵使用清潔燃料趨勢。
	空污	較不污染	較高污染	符合環保署鼓勵使用清潔燃料趨勢。
	噪音	較低	較高	有鍋爐設置，明顯噪音量會較高。
	鍋爐	不需要	需要	符合環保署不鼓勵使用鍋爐趨勢。
	排碳量	較低	較高	以液化石油氣(LPG)作燃料，且其排碳量約僅為使用燃料油之 45%。
操作維護費方面	燃料費	約為使用燃料油 1.1 倍	(作基準)	以燃料油為燃料作基準，使用液化石油氣之燃料費約為使用燃料油之 1.1 倍。
	操作維護費	較低	較高	雖然直接碳化使用液化石油氣之燃料費約為使用燃料油之 1.1 倍，但因設備較為簡易，使得操作維護費明顯較兩段式碳化低許多。

五、 碳化處理成本與效益分析

(一) 單位操作成本

倘以每日碳化處理脫水污泥量10公噸，每年操作營運300天之成本估算如表5所示，每年操作營運費用初估約需新台幣16,231,881元整，換算每公噸脫水污泥碳化所需處理成本約為新台幣5,411元整。其中以人事費用所佔比例最高達39.40%，其次為耗用液化石油氣(LPG)之燃料費32.84%，接著為各式化學藥品(含檢測費)12.58%、耗用電費9.79%、以及設備維護費5.30%，最低為耗用水費0.09%。

表5　單位操作營運維護成本分析

項次	項目	單位	數量	單價	複價	百分比(%)	說　明
一	人事費用	月	12	533,000	6,396,000	39.40	操作人力採3班2輪制、每班2人共計操作員6人+廠長1人+品管工程師1人+行政人員1人
二	耗用水費	式	1	15,309	15,309	0.09	單價＝單位水耗用量× 9 元/m^3× 10 噸/日×300 日 =0.567 m^3/噸×9 元/m^3×10 噸/日×300 日
三	耗用電費	式	1	1,588,806	1,588,806	9.79	單價＝單位電耗用量× 2.16 元/kWH× 10 噸/日×300 日 =245.2 kWH/噸× 2.16 元/kWH× 10 噸/日×300 日
四	耗用液化石油氣(LPG)費	式	1	5,330,705	5,330,705	32.84	單價＝單位液化石油氣耗用量× 30 元/kg× 10 噸/日×300 日 =55.27 kg/噸× 30 元/kg× 10 噸/日×300 日
五	各式化學藥品(含檢測費用)	式	1	2,041,200	2,041,200	12.58	單價＝單位藥品費用×10 噸/日×300 日 =680.4 元/噸×10 噸/日×300 日
六	設備維護費(含耗材、備品、零件、油脂更換等)	月	12	71,655	859,860	5.30	單價=Σ[污泥碳化設備、進料貯存系統、碳化系統(碳化設備除外)、碳化物貯存系統(儲槽除外)、空氣污染防制設備及計量包裝等設備]　1.5‰
每年操作營運費總計(一+二+三+四+五+六)元					16,231,881	100.00	
本表合計					5,411		單位操作營運成本 ＝複價合計/（10 噸/日×300 日） ＝_____ 元/噸
※處理量 10 噸/日，每日連續操作 24 小時，操作日數以 300 日/年計算；操作人力採 3 班 2 輪制、每班 2 人；以上所稱之單位耗用量及單位藥品費用係指碳化處理 1 噸脫水污泥之消耗量及費用。							

(二) 碳化處理效益分析

以上述單位碳化處理脫水污泥之成本為每公噸5,411元進行計算，假設目前每公噸脫水污泥委外清理費用為9,000元(參考國內水資中心招標文件內容清理費約介於9,000~15,000元；而中部某水資中心105/2~106/2、106/3~106/7污泥清運及處置費分別為10,358、10,277元/公噸，顯示每公噸脫水污泥之清理費用已超過10,000元)。每天碳化處理10公噸脫水污泥(含水率80%)，將產生2.06公噸(含水率3%)碳化物成品，以碳化處理每公噸所需成本為5,411元及每公噸碳化物再利用所需成本2,000元計算，則實際碳化每公噸處理費約為5,823元，每天處理10公噸將省下費用為31,766元，每年(操作300日計算)省下費用約為9,529,800元(詳如表6)。另外估算每天產生水量約達7.94公噸，若連續5天全量試運轉(10公噸/日)將產生水量約為39.7公噸。

表6　碳化處理脫水污泥效益分析表

原始污泥		碳化處理脫水污泥減量後碳化物(成品)			
公噸/日	含水率(%)	公噸/日		含水率(%)	
10.00	80	2.06		3	
假設原委外每公噸清理成本(元)	假設原委外每日所需總清理費用(元)	碳化處理每公噸所需成本(元)	每日碳化10噸操作營運所需處理費用(元)	每公噸碳化物再利用所需成本(元)	每日2.06噸碳化物再利用所需費用(元)
NT$9,000	NT$90,000	NT$5,411	NT$54,110	NT$2,000	NT$4,124
原始脫水污泥含水量(公噸/日)	碳化物成品含水量(公噸/日)	每天(碳化+再利用)所需總費用(元)	換算每天(碳化+再利用)每公噸所需費用(元)	每天省下費用(元)	每年省下費用(元)
8.00	0.06	NT$58,234	NT$5,823	NT$31,766	NT$9,529,800
每天碳化處理脫水污泥怯水量(公噸)		7.94	連續5天試運轉(10公噸/日)將產生水量(公噸)		39.7

六、結　論

本文針對水資中心污水處理廠產生脫水污泥(污泥餅)之碳化，係採本土技術開發且具國內外專利之最新型無氧熱裂解技術，能將脫水污泥含水率降至3%左右，達成碳化程度。密閉間接加熱處理(污泥餅原物料與加熱系統隔開)，污泥餅進行碳化處理之進料及出料，均有即時定量系統，以有效掌握每日處理量能；設置獨立電表與自來水表，以分別統計每月耗電量與耗水量；

設置回收水表與污水表，以分別統計每月回收水量與排入污水廠之污水量；設置碳化物成品懸吊系統，俾利暫存堆置及出貨；控制室即時連線有效呈現各式報表及界面。根據國外 Khanmohammadi, Z.等人(2015)[11]評估熱裂解下水污泥產物之物化特性與能量消耗結論，建議處理都市下水污泥，最好熱裂解溫度應介於 300-400℃之間。且經由國外文獻熱重分析以及產物分析結果，應採取 400℃進行熱裂解處理脫水污泥溫度，以促使碳化成品循環再利用應較為合理。不建議採行蒸汽加熱配合碳化爐等兩段式加熱碳化之主要原因，乃不希望有鍋爐設置，且符合環保署空污減量趨勢政策；不採用燃料油或電力，乃因其產生之空氣污染以及排碳量均較液化石油氣(LPG)或液化天然氣(LNG)來得嚴重；相較於目前國內普遍使用之污泥蒸汽(真空/負壓)乾燥系統，本文採用之熱裂解系統則較為安靜(低噪音，因沒有鍋爐)、乾淨(不使用洗滌塔)、低碳(使用乾淨燃料液化石油氣)、低異味(因為處理溫度較高)等二淨二低成效。而處理後之碳化物成品，非常適合焚化爐、水泥窯爐或鍋爐作為燃料添加劑使用，更符合現今廢棄物循環再利用以及政府循環經濟政策。

七、 參考文獻

1. 內政部營建署網站：https://www.cpami.gov.tw/最新消息/業務新訊/51-下水道工程處/9995-全國污水下水道用戶接管普及率及整體污水處理率統計表.html。
2. 楊仁泊、劉耀仁，「臺灣熱裂解處理廢塑膠再利用-製油技術介紹」，工業污染防治第141期，106年11月，p.77-95。
3. 周明憲，「都市下水污泥熱裂解行為之研究」，國立中央大學環境工程研究所碩士論文，94年1月。
4. 林石逢，「下水污泥熱解減量及資源化技術探討」，台灣水環境再生協會第二十二屆下水道與水環境再生研討會論文集，101年8月31日。
5. Hernandez, A.B. et al., 2015. Thermochemical Conversion of Sewage Sludge by TGA-FTIR Analysis Influence of Mineral Matter Added. Downloaded by [ECU Libraries], p. 1-30.
6. Hac Ko, J._et al., 2018. Characterization of particulate matter formed during sewage sludge pyrolysis. Fuel 224, p. 210-218.
7. Naqvi, S.R. et al., 2018. Pyrolysis of high-ash sewage sludge: Thermo-kinetic study using TGA and artificial neural networks. Fuel 233, p. 529-538.
8. Magdziarz, A. and Werle, S., 2014. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. Waste Management 34, p. 174-179.

9. Othman, M.R. et al., 2010. Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of Giheung Respia sewage sludge. Korean J. Chem. Eng., 27(1), p.163-167.
10. Tomasi Morgano, M. et al., 2018. Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment. Waste Management 73, p. 487-495.
11. Khanmohammadi et al., 2015. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. Waste Management & Research, p. 1-9.
12. Zheng, H. et al., 2014. Characterization and Evaluation of Dewatering Properties of PADB, a Highly Efficient Cationic Flocculant. Ind. Eng. Chem. Res. 53, p.2572−2582.
13. Guan, Q. et al., 2014. Effect of Template on Structure and Properties of Cationic Polyacrylamide Characterization and Mechanism. Ind. Eng. Chem. Res. 53, p.5624−5635.
14. 經濟部工業局，107年度「產業綠色技術提升計畫」工業鍋爐污染改善及法規趨勢加嚴說明會(主辦單位：經濟部工業局；執行單位：財團法人台灣產業服務基金會)，中華民國107年。

整合運用 BioNET、陶瓷過濾膜及 NF 膜進行水源氨氮、COD、錳、及 EC 的去除

林正祥*、梁德明**、吳少鈞***、朱冬晔***、高思懷****

摘　要

本系統技術整合之目標在找出最經濟可行之處理方法來一併去除水源原水氨氮、COD、錳及 TDS 之問題。方法上先藉由好氧性 BioNET 及自行研發之陶瓷平板膜系統，將錳氧化成氧化錳顆粒，再經由 BioNET 好氧生物處理將氨氮及 COD 去除，在陶瓷平板膜的連續過濾下，獲得濁度良好之出水水質，將 SDI 降至 3 以下，再經由工研院所研發之奈米過濾（NF）單元去除導電度，以確保偏遠地區或離島自來水水質之改善，此技術可避免添加硫酸鋁所產生之高加藥成本、大量污泥處置及無法有效去除污染物的水直問題，並由國產之 NF 濾膜，有效去除總溶解性固體物 TDS。

依據工研院及淡江大學實驗室之實際水源實驗測試，氨氮可由 0.25 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下，COD 可由 57 mg/L 降至 5 mg/L 以下，錳可由 0.166 mg/L 降至 0.05 mg/L 以下，導電度 EC 可由 2,440 μS/cm 降至 700 μS/cm（大約 TDS 400 mg/L）以下。

【關鍵詞】自來水源、氨氮、COD、錳、TDS、BioNET、陶瓷過濾膜、NF

---

*淡江大學水資源及環境工程學系　博士生

**工研院材料及化工研究所水科技研究組　組長

***淡江大學水資源及環境工程學系　大學生

****淡江大學水資源及環境工程學系　教授

一、前　言

某偏遠地區自來水廠之原水取自水庫，而離島地區的水庫及蓄水池，並無天然穩定的水源補充蓄水，受天候影響很大。因此在無降雨時期，水庫周遭集水區所流入的污、廢水無法被稀釋，使水庫水質惡化，水體之氮磷提升，發生嚴重之優養化現象。當水庫的蓄水量減少，此問題越加嚴重，並直接影響到處理水質。

受污染的自來水原水，除了氨氮、錳增加外，另有其他如 TOC(總溶解性有機碳)、COD(化學需氧量)等有機污染物。以往水廠經常使用預先加氯氧化方法，避免砂濾床滋長微生物而結塊堵塞，然而加氯氧化往往產生副產物三鹵甲烷（THM）等致癌性物質，因此如何減輕淨水處理的困擾且降低三鹵甲烷的形成，勢必需要藉由提升自來水處理廠對於受污染之自來水原水的處理技術，始能達成確實提供安全、可口、舒適之自來水。本論文之探討標的是進行實驗室之試驗以找出最經濟可行之處理方法來去除優養化原水氨氮、錳及總溶解性固體物之問題，方法上先藉由已成熟之 BioNET(接觸生物膜法)技術，以有效降低 COD、氨氮，再用好氧性陶瓷 MBR 系統，將 COD 更為降低，好氧狀況也可將錳氧化成氧化錳顆粒，再經由陶瓷膜的連續過濾下，獲得濁度良好之出水水質，後續再經由工研院所研發之奈米過濾（NF）單元去除總溶解性固體物，以確保偏遠優養化自來水原水藉由此項整合技術，使自來水出水水質獲得改善與穩定。

二、優養化水源處理概況分析

觀察優養化水源在過去 94 年之原水與處理後清水之氨氮濃度變化，如圖 1 所示。氨氮濃度由 3 月起逐漸增加，5 月底到 6 月初達到最大值，且超過自來水之水源標準 1.0mg/l，隨後下降，並於 11 月中旬再度上升達到次高約 0.9 mg/l。檢視清水池之氨氮濃度，絕大多數期間均符合自來水水質標準 (0.1 mg/l 以下)。水源中的氨氮會在消毒過程中與餘氯結合產生氯胺(結合餘氯)，然而自來水公司為了保持處理水的自由餘氯濃度，必須多加氯來克服氨的問題。此外，過量的施用氯消毒，除了使自來水的適飲性降低，也增加消毒副產物-三鹵甲烷的產生。

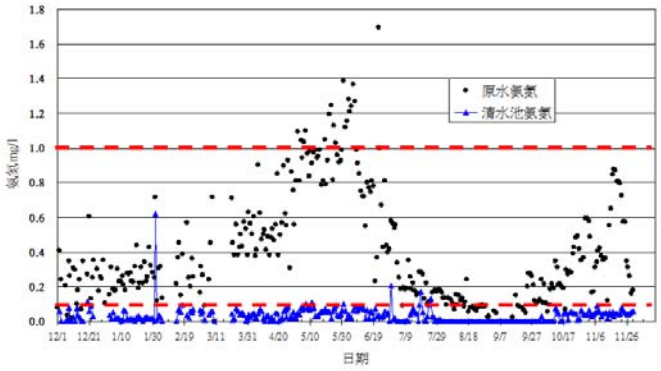


圖 1　自來水原水氨氮與清水池氨氮值變化

另外觀察此水廠在民國 94 年之原水與處理後清水之錳濃度變化，如圖 2 所示。原水中的錳會在自來水廠的後消毒池與氯作用，產生黑色二氧化錳之懸浮顆粒，干擾加氯作業。

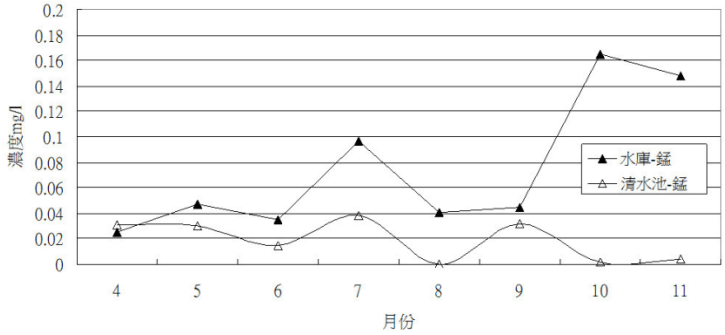


圖 2　自來水原水與清水池之錳濃度的變化

受污染的自來水原水，除了氨氮、錳增加外，另有其他如 TOC(總溶解性有機碳)、COD(化學需氧量)等有機污染物。已往水廠經常使用預先加氯氧化方法去除，避免砂濾床滋長微生物而結塊堵塞，然而加氯氧化往往產生副產物三鹵甲烷（THM）等致癌性物質。環保署將於民國九十五年七月一日起，將現有的總三鹵甲烷上限值由 0.1 mg/l 降至 0.08mg/l。因此如何減輕淨水處理的困擾且降低三鹵甲烷的形成，勢必需要藉由提升自來水處理廠對於受污染之自來水原水的處理技術，始能達成確實提供安全、可口、舒適之自來水。另由表 1，優養化水源 105 年 106 年水質資料歸納表，發現此優養化水庫錳濃度於 105 年有兩個月份超出標準值，但於 106 年則有七個月份超出標準值 2 倍以上。原水中的錳會在自來水廠的後消毒池與氯作用，產生黑色二氧化錳之懸浮顆粒，干擾加氯作業。在溶解性固體物(TDS)部分，優養化水庫 TDS 濃度僅於 105 年 12 月符合標準外，其餘月份皆超出標準 500mg/L 以上，於 105 年 1 月 TDS 濃度甚至高達 3,700mg/L 總溶解性

固體物(TDS)平均在 1,285mg/L，超出 500mg/L 之限值甚多。由表 1 也發現有時候 COD 也超出標準 25mg/L，所以去除 COD、氨氮、錳及溶解性固體物均是刻不容緩的工作。

表 1　優養化 105 年 106 年水質資料歸納表

日期	pH 值	濁度	總溶解固體	錳	氨氮	COD
飲用水標準	6～8.5	2	500	0.05	0.1	25原水標準
10501	8.15	3.7	3700	0.093	0.01	30
10502	8.46	2.58	2300	0.019	0.02	15
10503	6.58	5.81	818	0.045	0.10	23.2
10504	8.34	3.07	951.9	0.032	0.01	13.8
10505	8.67	3.81	726	0.033	0.01	17
10506	7.53	6.65	657	0.045	0.01	11.6
10507	7.81	7.46	772	0.040	0.04	15.6
10508	6.58	5.81	818	0.045	0.10	23.2
10509	8.36	3.21	1070	0.013	0.030	11.4
10510	6.50	1.95	1357	0.087	0.095	36.9
10511	7.01	1.28	1471	0.049	0.00	6.4
10512	7.01	0.74	303	0.024	0.00	6.9
10601	6.77	2.51	1559	0.123	0.11	16.3
10602	6.83	1.81	2153	0.056	0.08	18.5
10603	8.35	2.35	2290	0.139	0.00	16.5
10604	8.66	2.33	2177	0.120	0.00	16.9
10605	8.85	2.8	1830	0.047	0.07	8.2
10606	8.38	5.78	1050	0.018	0.00	7.3
10607	9.37	6.28	645	0.041	0.02	11.1
10608	7.82	1.42	588	0.042	0.02	11.1
10609	8.02	2.06	512	0.022	0.02	17.3
10610	6.76	2.75	749	0.085	0.07	4.4
10611	8.02	2.3	1114	0.133	0.23	12.1
10612	7.98	2.33	1246	0.166	0.22	9.8
10702			1278			

既有淨水場處理流程如圖 3 所示。僅能處理 SS，對於 COD、TDS、錳及氨氮等影響適飲性的項目均無去除能力。

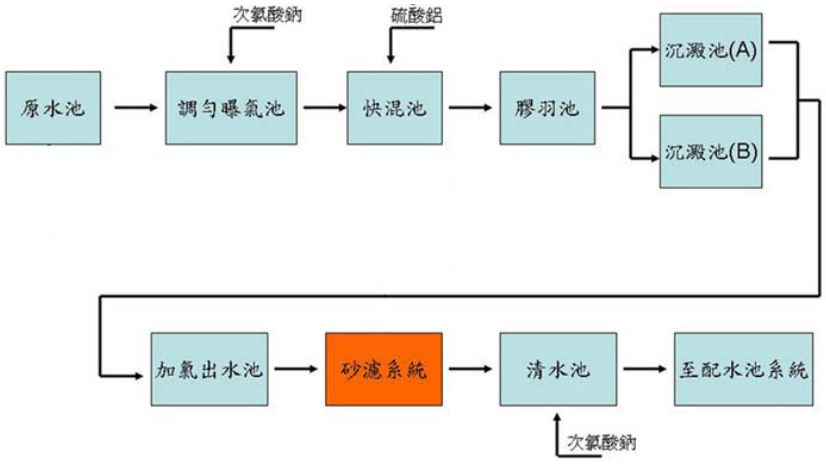


圖 3　淨水場既有處理流程圖

三、相關處理系統改善規劃構想與實驗室驗證

(一)氨氮的去除

若氨氮值超過 5mg/L，代表該水源不適合灌溉用途。另水中氨氮含量過高，會增加自來水消毒之加氯量。環保署要求自來水的原水之氨氮需低於 1mg/L，自來水水質標準之氨氮濃度需低於 0.1mg/L。

已知經濟可行的氨氮處理方法，有生物硝化法，折點加氯法、膜分離法、氣提法、選擇性離子交換法、化學沉澱法等。而在自來水原水的處理中，以生物硝化法最普遍且經濟，而折點加氯法則運用在清水加氯階段。處理原則可歸納如下：(歐陽嶠暉,1987)

(1) 利用 BioNET 進行硝化脫硝及去除 COD 作用，將氨氮轉化為硝酸鹽，並進行脫硝作用，同時降低預處理的加氯量，甚至可以免除預氯處理，如此可大為降低致癌性三鹵甲烷的形成威脅，及加藥成本。

(2) 可達到無害化、安全、衛生等條件。

表 2　移除水中氨氮的可行方法

方法	概述
硝化法 Nitrification	利用好氧性硝化菌，將氨氮氧化成硝酸鹽。 需要氧氣：4.6mgO_2 消耗/mg 氨氮氧化 需要鹼度：7.1mg$CaCO_3$ 鹼度消耗/mg 氨氮氧化 產生有機污泥：0.1~0.15mgVSS/mg 氨氮氧化
折點加氯法 Break pointChlorination	氨和次氯酸反應，產生氯胺。然後在微鹼性下，過量的氯將單氯胺氧化成氮氣。 $NH^{4+}+HOCl \rightarrow NH_2Cl+H_2O+H^+$ $2NH_2Cl+HOCl \rightarrow N_2+3HCl+H_2O$ 化學理論計算，需要 7.6:1(氯:氨氮)才能將氨氮氧化成氮氣。
薄膜法 Membrane	利用膜分離技術，將水中的溶解性物質與水分離。需要消耗大量動力(提昇水的壓力)。
氣提法 AmmoniaStripping	將水的 pH 提升到 10.8~11.5，然後將水打入在氣提塔，使形成小水滴，通過大量的空氣，而將氨自水滴中移除。最後加酸調整酸鹼值。常用於廢水處理。
選擇性離子交換 SelectiveIonExchange	利用沸石(如 clinoptilolite)，壓碎為 20~50mesh，作成填充濾床，然後使水通過濾床，使氨被吸附。天然的沸石的陽離子選擇性吸附順序為 $Cs^+>Rb^+>K^+>NH_4^+>Ba^{+2}>Sr^{+2}>Na^+>Ca^{+2}>Fe^{+3}>Al^{+3}>Mg^{+2}>Li^+$。使用 2%食鹽水再生濾床。常用於廢水處理。
化學沉澱法	用於廢水。在水中加入磷酸鹽、鎂鹽與銨鹽形成難溶於水的磷酸銨鎂沉澱物。 $NH^{4+}+PO_4^{3-}+Mg^{2+} \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$
參考資料 USEPA,1997.Physical-ChemicalNitrogenRemovalWastewaterTreatment,EPA625474008 USEPA,1993.ProcessDesignManual:NitrogenControl,EPA625R93010	

生物處理是模仿自然界的自淨作用，而且是容易被接受的處理工法。自來水原水的特性是氨氮與有機污染偏低，因此適合以固定生物膜的方式來處理。在日本以生物膜法處理自來水原水，已經獲得良好的效果(歐陽嶠暉，1987)。

本探討是利用此原理，使用在東港溪淨水廠有 30 萬噸/天規模成功處理氨氮及 COD 優養化水質實績之工研院 BioNET 技術，以下是此技術之簡介：

工業技術研究院鄒文源等人(1999)，以多孔性的 PU 泡棉為載體(硝化槽體積 4.2m^3)，馴養硝化細菌，在台灣屏東港溪淨水廠進行試驗(試驗期間：民國 87 年 10 月 7 日~88 年 6 月 11 日)。節錄有關氨氮的試驗結果如表 3。

表 3　BioNET 設計系統參數對照表

試驗參數	試程 1	試程 2	試程 3	試程 4	試程 5
水力停留時間 min	90	30	20	15	10
進流量 m^3/day	67	201	302	400	600
氨氮體積負荷 g-N/m^3/day	70	80	280	440	540
進流氨氮 mg/L	4.2	1.64	3.88	4.63	3.78
出流氨氮 mg/L	0.79	0.44	0.2	0.27	0.65
效率%	81.2	73.2	94.8	94.2	82.8

在這些試驗裡的氨氮負荷由 70~540g-N/m^3/day，硝化效率在 73~94%，出流水的氨氮濃度皆符合自來水原水標準(低於 1mg/l)。

(二)錳的去除

水中錳存在的形式有溶解性的二價錳(Mn2+)與顆粒性與膠體性的二氧化錳(Mn^{4+},MnO_2)。錳對健康無危害，僅是造成金屬味道、沉澱後染色、輸水管壁沉積，飲用水中錳的濃度上限為 0.05mg/L。

錳在土壤中多以二氧化錳不溶性的膠體/顆粒存在。在水體的底部通常有藻類、植物屍體等有機物質堆積，經由微生物分解活動，產生厭氧狀態，此時原本不溶性的 MnO_2 會還原成二價錳再度溶於水中(環境工程化學，1987)。

水處理中常見的錳處理法可以歸納為：氧化-過濾法、接觸過濾法(錳砂過濾)、離子交換、Sequestration(隔離法)、生物處理法。

(1) 氧化-過濾法

氧化劑：氯、二氧化氯、高錳酸鉀、臭氧、空氣(氧氣)。一般來說，錳發生氧化的反應速率比鐵氧化要慢很多，因此需要較長的氧化時間，加藥後 10~30 分鐘，然後進行過濾。小型地下水處理場經常使用氯與高錳酸鉀，此方法相對便宜，設備簡單。氯廣泛用來氧化二價錳，然而施加於受有機污染的水源中，容易產生三鹵甲烷類，加氯劑量與停留時間需要用杯瓶試驗決定。氯對錳亦有氧化作用，但需要提高 pH 值至 9 以上，加量高達 5～10mg/L，且氧化反應相當緩慢，故一般都與接觸過濾法併用。高錳酸鉀對於亞鐵與二價錳之去除比氯與臭氧更有效率及節省設備投資，但是藥劑價格高於氯。高錳酸鉀的添加劑量要小心控制，添加過少沒有氧化鐵錳的效果，過多則會在水中造成粉紅色。高錳酸鉀在 UV525nm 之吸收值為 0.001 時，濃度約為 0.02ppm。高錳酸鉀也可能沉積在濾材上，產生泥團(mudball)，難以去除，並影響濾料操作性能。臭氧也用來除鐵錳，但是當水中有 humicorfulvic(腐植酸、黃酸)時，氧化鐵錳的能力就降低了。如果臭氧添加劑量更多，有可能將 Mn^{4+}再氧化成高錳酸鉀 Mn^{7+}。氧化產生的二氧化錳微粒，仍需要經過混凝來確保去除。

最低成本的氧化法乃是使用散水盤曝氣(trayaerator)法，以空氣中的氧氣來氧化 Mn^{2+}，無需使用藥劑，但是當水中有腐植酸或其他高分子有機物與鐵、錳產生錯合物時，會使得氧化效果不佳，因為氧氣的氧化力不足以破壞這些鐵錳與有機物的錯化物。在 pH 低於 9.5 時，氧氣與錳的反應非常緩慢。當水之 pH 為 8.5 時，Mn 含量 10ppm，歷經 60 分鐘的曝氣後，去除率仍為 0%。

(2) 接觸過濾法

已有數種不同的濾料可以用來去除鐵錳。Manganesegreensand(錳砂)、 electromedia、ceramic 等。Manganesegreensand 是目前最常見的濾材，放在壓力過濾器內(Pressurefiltration)用來移除鐵與錳。錳砂是由節狀顆粒的沸石(鋁矽氧化物)，覆蓋一層二氧化錳。具有離子交換功能，捕捉 Mn2+，然後進行化學氧化。錳砂須以高錳酸鉀連續或是間歇方式進行再生。目前自來水淨水場大部分都採用錳砂過濾方式，將鐵(II)錳(II)去除。鐵錳離子與錳砂表面的二氧化錳接觸時，發生吸附-氧化-沉積作用，而自原水中去除。但是若原水的鐵(II 比錳(II)高，鐵氧化物會覆蓋住錳砂而使其失去除錳功能。

(3) 離子交換法

此技術可有效去除 TDS，但成本過高，且如果鐵、錳發生氧化，會造成樹脂表面積垢。

(4) Sequestration(隔離法)

利用聚磷酸鹽與鐵、錳產生安定的且具溶解性的錯合物，並保護鐵錳不被氯氧化。適合於原水之鐵<1.0ppm，錳<0.3ppm。本法不會產生污泥。但是鐵錳並未真的自水中移除。

(5) 生物處理

在歐洲(荷蘭、法國、德國)盛行，特別是水中同時含有氨、鐵、錳時，本方法更加有優勢。(Heard,2002)香港的大埔淨水場(25 萬噸/天)，不使用傳統的加氯方法清除原水中的氨和錳，而是使用曝氣生化過濾程序，以微生物代謝水中所含的氨和錳。採用這種過濾方法可大大減低使用氯氣的機會及其可能帶來的危險。

生物去除錳的方式可能有三種(Robbins,1999)，嗜中性鐵細菌(neutralophilicironbacteria)，如 Leptothrixochracea,Gallionellaferruginea (Gage,2001)，是主要進行摧化氧化 Mn^{2+}的微生物；藍綠藻及藻類在進行光合作用時，使得水中 pH 上升超過 8，因而促進錳的氧化。胞外多醣類的酵素反應也能夠氧化錳。溶解性的錳被氧化後，後續便以二氧化錳顆粒形式被過濾、沉降方式移除。

本探討是利用 BioNET 及陶瓷 MBR 系統曝氣氧化作用，使錳可以藉由好氧性微生物加以氧化，這個現象會出現在固定生物膜 BioNET 及陶瓷 MBR 槽為主的生物硝化槽內。且陶瓷 MBR 系統(孔隙平均小於 0.4μm)可濾除氧化所造成之二氧化錳顆粒，以得到最佳的錳去除結果。

(三)總溶解固體物

原水中總溶解固體(TotalDissolvedSolids,TDS)為影響適飲性的重要指標，此優養化水庫原水電導度 3,000μS/cm，總溶解固體約為 2000mg/L，屬偏高；其中氯鹽年度分析濃度由 100 至 4,000mg/L 不等。水中的離子以總溶解固體物、鹽度或導電度等方式表示，飲用水總溶解固體物標準為 500mg/L，但根據表 1，此水廠所引入的原水往往超過此一標準。為能運用此寶貴之水資源，以現有處理系統(硫酸鋁加藥混凝沈澱＋砂濾)是不可能發揮良好效果，目前處理方法僅薄膜過濾法可行。

薄膜過濾優點是具有良好水質之調節能力，去除水中污染物質之範圍廣，其中超過濾可濾除之分子量範圍較廣，可配合既有之混凝系統在有機物濃度高時可去除水中 40~70%有機物，再者，納米過濾及逆滲透可去除水中 70~90%之污染物，可取代傳統淨水場之過濾設備，淨水場整體處理技術將產生全面性的質變，淨水場在傳統處理後端增設薄膜過濾高級處理設備，這種改良式處理程序在國外原水受有機物微污染的淨水場已普遍使用。本探討建議採用 BioNET+CMBR+NF 程序，如圖 4 改善流程圖所示：

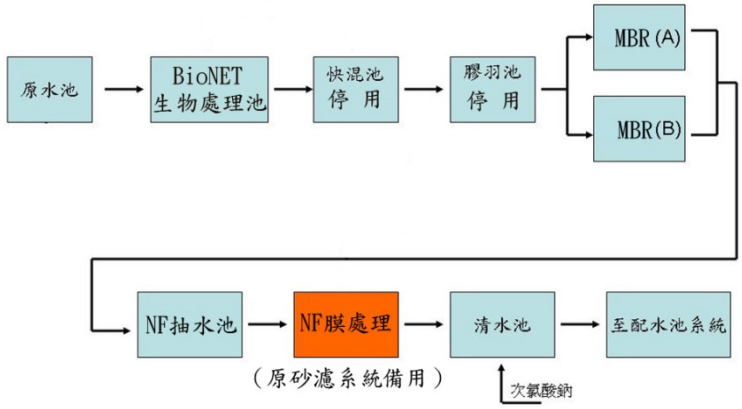


圖 4　建議改善後流程圖

(四)BioNET 生物處理技術

工研院所開發之 BioNET 技術除了可以解決擔體磨損的問題，而且操作上會比流動床簡單，至於堵塞的問題，則可以由適當的反沖洗加以排除，因此填充床式的處理槽比流動床式的處理槽理想。與傳統技術比較，此技術之特點如下：

(1)可提昇難分解有機物質與氨氮之去除效果，有效降低污泥產生，減少水處理及污泥處理成本。

(2)生物處理裝置填充扇型多孔性可壓縮擔體，可提供廣大之表面積供大量附著型微生物形成生物膜，以提高微生物之停留時間(meancellretentiontime)與菌種歧異度(diversity)。

(3)擔體填充率達 80%以上，具有浮動床操作特點，擔體可浮動於反應內部空間，擔體間並無劇烈攪動之情形，具有低磨耗之優點。

(4)填充擔體可壓縮特性，允許擔體因應反應槽內局部壓損變化，而自動調整其位置，達到避免阻塞、均勻分散氣體與進流水之目的。

(5)操作簡易，適合搭配既有處理程序，提昇處理水之品質。

目前工研院運用生物擔體 BioNET 技術已於 2014 年成功在地東港溪淨水場進行原水氨氮及有機物的淨化前處理。

(五)陶瓷平板過濾膜(CeramicMBR,CMBR)

將薄膜使用於過濾系統，與傳統生物處理結合而成的薄膜生物反應器(membranebioreactor,MBR)，一般 MBR 膜之孔隙約介於 0.04 至 1.0μm，因可提高過濾及分離的效率，被視為是最具前瞻性的新一代處理技術。與傳統生物處理程序相比，MBR 技術的處理水質佳、操作彈性大、佔地小、污泥量少，又具備消毒及除臭能力等優勢，同時能承受高污染物負荷與尖峰負荷的變動，故具有替代傳統生物處理程序的能力。另外，因薄膜的緣故，MBR的污泥齡SRT長、累積槽內的生物體(MLSS)高，不但能使微生物適應期增長而促進分解微量或難分解污染物的能力，同時非常適合應用於營養鹽(氨氮、磷)去除與生物厭氧處理，在水回收再利用方面亦具有潛力。MBR 之特點歸納如下(經濟部工業局，2006)：

- 出水水質良好，出水中無固體物存在。
- 可過濾細菌，出水後消毒加藥劑量降至最低。
- 污泥齡長，較其他好氧處理污泥產量少，此污泥為生物污泥，可做土壤改良使用。
- 生物濃度高，反應池體積可大幅縮小，佔地面積少。
- 可快速馴化出降解難生物分解之微生物，提高系統穩定性。
- 具有處理高污染濃度廢水之能力。

近年 MBR 技術發展迅速，目前世界上有超過 2,200 座 MBR 已設置運轉或陸續興建當中(Yang, W., Cicek,N. and IlgJ.,2006)，且不乏適用在飲用水、海水淡化前處理、高品質水回收上。

MBR 發展至今，仍有許多挑戰，包含如何長期操作而不致顯著造成薄膜積垢問題，以及對生物處理行為、薄膜積垢速率、薄膜通量與操作條件之間的交互關係，都需要更清楚的了解，才能達到最佳化的操作(Judd S., 2006)。此外，相對於國外成熟的市場現況，國內 MBR 的商業化應用仍屬於新興的市場，雖在 2000 年後開始設置營運廠(Stephenson T., JuddS., Jefferson B. and BrindleK., 2002)，但仍需要累積更多實務與操作經驗，並對影響效能與積垢的基礎原理能夠掌握，才能進一步拓展 MBR 技術的適用性與應用性。目前常見之商業化與非商業化薄膜模組有 4 種型式：(1)平板式，(2)管式，(3)螺旋式及(4)中空纖維式。另外，薄膜材質一般則為有機聚合物，包含 PVDF(聚偏二氟乙烯，polyvinylidene difluoride)、PE(聚乙

烯，polyethylene)、PES(聚乙烯碸，polyethylsulfone)、PS(聚碸，polysulfone)與 PAN(聚丙烯腈，polyacrylonitrile)等。有機材質平板式模組每層薄膜均需個別之支撐層，致使填充密度及固體物攔截能力均中等，薄膜不易清洗或更換且易破損。管式模組填充密度最低，但攔截固體物的能力最佳，可在高壓下操作及以物理性方式清洗，不過其單位面積薄膜所需空間高，且壓力損失大，致操作成本相對提高。螺旋式模組有較高之填充密度、構造簡單、製造費用低，但固體物攔截能力最差，且對濃度極化之控制較困難，不易於清洗(Fan, A., 2002)。中空纖維式模組的特點是填充密度高，可反沖洗，且製作費用與耗能較有機平板式低，但水力動力環境不易控制，易產生積垢，使薄膜清洗頻率頻繁(Judd, S., 2002)。而自 2012 年起陶瓷平板 MBR 膜即開始應用於廢水處理與水回收、飲用水處理、海水淡化前處理上，表 5 顯示 MBR 反應器使用陶瓷平板膜、中空絲膜(PVDF 材質)、平板膜(PVDF、PE 材質)之比較分析。

表 5　陶瓷平板 MBR 膜與有機膜之特性比較

膜型式	中空絲膜	平板膜	
材質	合成樹脂（PVDF）	合成樹脂（PVDF、PE）	陶瓷
膜總表面積	＋＋	＋	＋
耐酸鹼及耐強氧化劑	＋	＋	＋＋
耐溫性	＋（50℃以上容易出現問題）	＋（50℃以上容易出現問題）	＋＋＋（可達 80℃）
除油能力	＋	＋	＋＋
壽命、保固年限	3 至 5 年	5 至 7 年	10～15 年
過濾性能	＋＋	＋＋	＋＋
阻塞狀況	膜管接縫及內緣位置容易阻塞及斷絲	逆洗壓力小阻塞容易	有逆洗壓力不易阻塞
回收再利用	不易回收利用	不易回收利用	可回收再利用

備註：＋號越多，顯示功能越佳

由表 5 所示，可瞭解陶瓷平板 MBR 膜之特性比現有 PVDF 材質之中空絲膜及平板膜，優點較多，處理穩定性高出甚多。

(六)工研院之奈米微孔過濾膜技術(NF)

奈米過濾膜(nanofiltration,NF)技術，係利用膜孔大小(MWCO)與膜表面電性來進行分離純化，因此具備高通量及低能耗的先天優勢。國內外再生水與海淡現在極大部分使用 UF 與 RO 技術，除了回收率無法提升較高外，由於此等系統使用壓力相對高，因此產水成本大約是在 20~30 元/噸，很難再降低產水成本。工研院所製備之奈米過濾膜可有效控制膜孔徑與表面電性，濾膜水通量高於國際商用 NF 膜 30~70%，能耗降低 30~50%，經過場域驗證回收再生水，可將操作成本降低至小於 9~15 元/噸，並降低操作

成本至 RO 的一半。目前已生產不同尺寸膜組，包括 1812、4040、8040 等不同尺規，應用範圍如圖 5 所示，涵蓋飲用水、生活汙水、工業廢水等處理。NF 應用在分離、純化、濃縮及廢水處理回收有很大的市場，高回收率、節能是其最大的優勢。實績：

- 桃園北區水資源回收中心：100CMD
- 楠梓汙水處理廠：100CMD

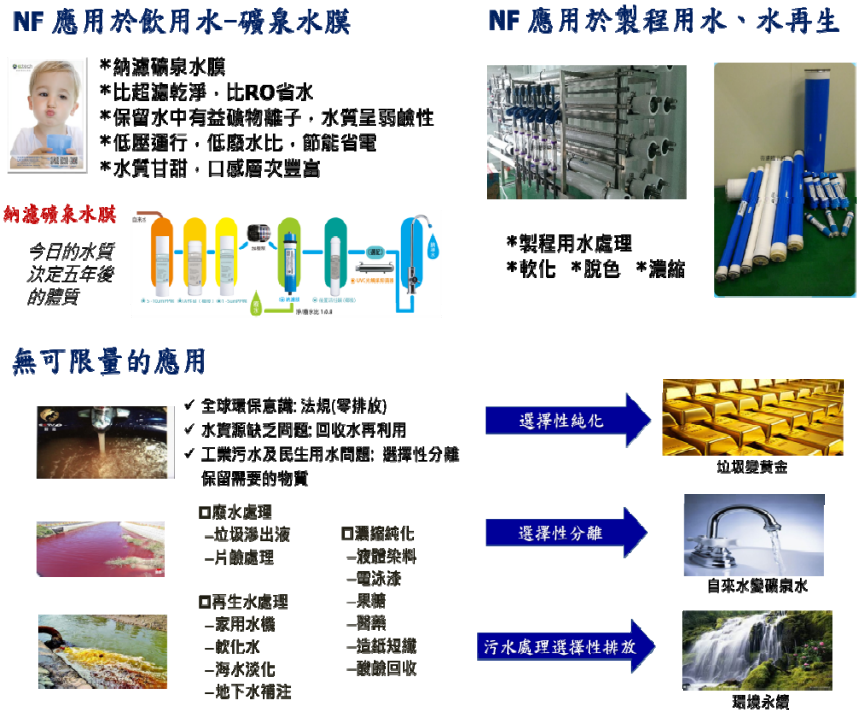


圖 5　NF 膜技術應用優勢

本主要目標係以改善水質及解決水資源應用問題，薄膜分離技術分類如表 6 所示，目前薄膜處理技術普遍應用於四個領域，(1)在淨水處理技術方面配合之傳統處理程序以超過濾法提高淨水處理水質，鹽化水資源的再利用；(2)城市污水處理方面(污水處理廠)利用生物處理配合超過濾及逆滲透技術的聯合處理將水資源回收再利用；(3)工業廢水處理方面實施之化學、物理及生物之混合法，配合 NF 技術回收水再利用於製程，節省水資源浪費；(4)用於海水淡化、工業上超純水之製造等。

表 6　薄膜種類及分離技術之應用

MF 過濾	UF 過濾	NF 過濾	RO 過濾
5-0.2μm 污染物分子量 500,000MW 以上	0.1-0.01μm 污染物分子量 10,000~100,000MW	0.01-0.001μm 污染物分子量 100~10,000MW	0.001-0.0001μm 污染物分子量 <100MW
懸浮固體、油酯乳化物、細菌、藻類、有機物質等污染物。	有機物質、微生物、化學物質、無機物質、溶解固體、膠狀物、毒性化學物質、重金屬等污染物。	有機物質、微生物、化學物質、無機物質、溶解固體、膠狀物、毒性化學物質、重金屬等污染物。	有機物質、微生物、化學物質、無機物質、溶解固體、膠狀物、毒性化學物質、重金屬等污染物。

由於水體污染日益增加，靠水體自然淨化和一般處理傳統處理技術已無法滿足水質改善之要求，特別是隨著人口增加及城市集中發展，水體污染情況日益嚴重，超過濾及逆滲透處理技術對於處理水體污染之情況，可提供快速而有效之解決方法。NF 膜分離技術，是指對受有機物污染之原水，採用更高分離之淨化設備進行再次處理，俾能徹底分離去除原水中大部份之污染物質，經處理後之水中污染物含量降至最低，大幅提高處理水之品質。

原水進入薄膜系統之前，通常先經過精密之前處理系統，該系統之主要功能在於先行去除任何可能引起阻塞或破壞薄膜之有機或無機物質，例如氧化或還原劑、固體微粒、生物膠體、有機物及細菌等，其處理方法係先經過混凝過程，再通過精密超過濾膜(UF)之過濾，並在總溶解固體量超過 600mg/L 時，添加抑垢劑、殺菌劑等，進流原水在 50NTU 以下，經過前處理及超過濾系統(UF)之處理後，其濁度應低於 0.2NTU，污泥密度指數(SDI)應低於 3，再經由高壓泵浦將原水送至 NF 薄膜分離系統進行深度物質分離程式，此等處理程式將使薄膜之壽命大幅延長。但倘若前處理之處理水質僅經過混凝沉澱及砂濾系統過濾處理，可能會因前處理之處理水質不穩定，而產生後端 NF 膜之污染問題，故在設計考量上，應降 NF 膜之通量及回收率以保護NF系統。最佳可行技術模廠測試結果：本探討中，主要影響處理結果的因子為錳、COD、氨氮、TDS 及 SS，因此預定使用生物擔體 BioNet 系統將水中的錳氧化為二氧化錳，氨氮則氧化為硝酸鹽氮，再以 MBR 系統去除 COD，並過濾細菌菌體，讓出流水 SDI 小於 3，SS 小於 1，然後進入後續之 NF 單元，以去除 TDS 及鹽分。

(1) 模廠測試-BioNET+CMBR

由於 NF 之水質限制為：總鐵＜0.3mg/L，錳＜0.1mg/L，SDI＜3，濁度＜2NTU

故本探討係分別測試 BioNET+CMBR，設備照片如圖 6 所示，實際測試結果如表 7。試驗時間雖然較短，但此一系統之出水水質確可符合 NF 的進水限制。



圖 6　BioNET+CMBR 模廠設備圖

表 7　BioNET+CMBR 模廠測試結果

SS(mg/L)	7/19	7/20	7/21	7/23	7/24	7/25	7/26
原水(人工配製)	47	47	47	47	47	47	47
BioNET 出流	3	3	3	3	3	3	3
MBR 出流	0	0	0	0	0	0	0

COD(mg/L)	7/19	7/20	7/21	7/23	7/24	7/25	7/26
原水(人工配製 COD)	176	144	168	184	168	176	120
BioNET 出流	64	72	52	56	52	52	36
MBR 出流	28	44	20	44	8	44	12
COD 去除率(%)	84	69	88	76	95	75	90
COD 平均去除率(%)	82						

註：以目前原水 COD 最高 36mg/L，預估可處理至 6.5mg/L

pH	7/19	7/20	7/21	7/23	7/24	7/25	7/26
原水(人工配製)	7.28	7.25	7.15	7.35	7.38	7.45	6.66
BioNET 出流	7.2	7.2	7.01	6.64	6.64	6.3	5.28
MBR 出流	6.21	6.54	6.41	5.89	7.22	6.03	5.6

氨氮	7/19	7/20	7/21	7/23			
原水(人工配製)	0.016	3.172	3.072	3.368			
BioNET 出流	0.011	0.056	0.01	0.009			
MBR 出流	0.034	0.038	0.063	0.076			

錳(人工配製)	7/19	7/20	7/21	7/23	7/24	7/25	
原水	0.14	0.33	0.34	0.34	0.1	0.11	
BioNET 出流	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.11	
MBR 出流	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04	

工研院水科技研究組配合本探討，進行了 NF 的模廠測試。於 107 年 2 月 26 日進行第一次測試結果如圖 7、8 所示，於 107 年 7 月 3 日進行第二次測試結果如表 8、9。因此，若採用 BioNET+CMBR+NF 的系統確可達成本探討之目標。

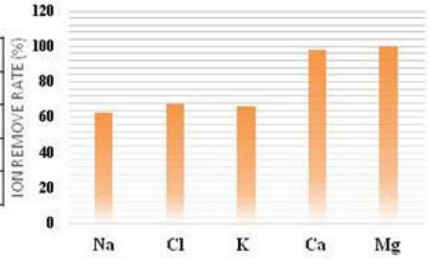
膜管型號：NF-RNR-1812
膜管序號：0171000383
膜管規格：MgSO4 去除率 99.06%、NaCl 去除率 71.16%

Test condition：
- ☐ 3 LPM influent flow rate
- ☐ constant pressure of 7.32 kg/cm²
- ☐ constant recovery of 10 %



➢ 離子分析：

元素(mg/L)	Na	Cl	K	Ca	Mg
原水	57	170.25	10.64	47.51	13.42
產水	21.12	54.79	3.57	1.13	0.01
濃排水	94.6	241.7	6.44	53.37	17.25
去除率(%)	62.9%	67.8%	66.4%	97.6%	99.9%



水質 (mg/L)	NO_3^-	SO_4^{2-}
原水	21.37	112.40
產水	18.35	25.950
濃排水	50.79	250.29
去除率(%)	14.13%	76.91%

圖 7　以 NF(0.1nm)處理優養化水庫原水的試驗結果-1

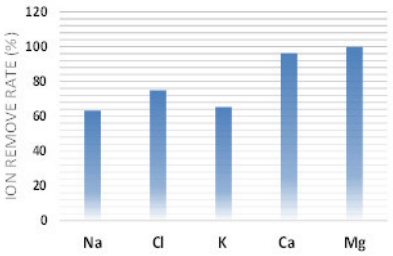
膜管型號：NF-RNR-1812
膜管序號：0171000383
膜管規格：MgSO4 去除率 99.06%、NaCl 去除率 71.16%

Test condition：
- ☐ 3 LPM influent flow rate
- ☐ constant pressure of 7.32 kg/cm²
- ☐ constant recovery of 10 %



➢ 離子分析：

元素(mg/L)	Na	Cl	K	Ca	Mg
原水	262.83	799.49	18.34	68.28	53.9
產水	96.67	201.61	6.35	2.57	0.01
濃排水	290.08	818.54	15.92	73.25	59.22
去除率(%)	63.2%	74.8%	65.3%	96.2%	99.9%



水質 (mg/L)	NO_3^-	SO_4^{2-}
原水	23.913	144.163
產水	12.946	4.825
濃排水	40.278	148.319
去除率(%)	45.86%	96.65%

圖 8　以 NF(0.1nm)處理優養化水庫原水的試驗結果-2

表 8　以不同 NF 元件處理優養化水庫原水試驗結果

模元件	壓力 (psi)	回收率 (%)	原水導電度 (μS/cm)	產水導電度 (μS/cm)	濃水導電度 (μS/cm)	產水通量(LMH)
NF 元件(A)	100	76	636	234	1485	40.6
NF 元件(B)	100	74	637	174	1580	39.7
NF 元件(C)	100	77	641	347	1415	42.9

表 9　以不同 NF 元件處理優養化水庫原水試驗結果-2

模元件	壓力 (psi)	回收率 (%)	原水導電度 (μS/cm)	產水導電度 (μS/cm)	濃水導電度 (μS/cm)	產水通量(LMH)
NF 元件(A)	100	76	2470	987	6230	32.3
NF 元件(B)	100	74	2490	650	8200	27.5
NF 元件(C)	100	77	2460	1270	6000	42.9

四、結　論

由理論推演及實驗室之驗證，發現以 BioNET+CMBR+NF，可有效將優養化水域原水處理至可安全飲用之自來水，同時可不用前加氯，免除三鹵甲烷致癌物質之產生，也可省去化學混凝之投藥，降低加藥成本及污泥產生之後續處理處置成本，由初步估算，每天可減少此水廠化學污泥 150 公斤（70%含水率），這些化學污泥在偏遠地區要妥善處理困難度相對高。而 BioNET+CMBR 所產生之少量生物污泥則可做為土壤改良用途。

五、參考文獻

1. 廢水處理單元設計及異常對策參考手冊(2006 年更新版)，經濟部工業局，95 年 12 月。
2. 活性污泥膜濾法(MBR)技術與應用，台灣水環境再生協會，98 年 8 月。
3. 明電舍 Meiden 株式會社 2015 July 所提供資料。
4. 李岳翰、黃鈺婷、周伯壎、林正祥(2015)，陶瓷平板 MBR 應用於電路板及造紙廢水回收之現場模場試驗探討」，第二十五屆下水道與水環境再

生研討會。
5. 經濟部工業局(2006)，薄膜生物反應器，廢水處理單元設計及異常對策參考手冊(2006 年更新版)。
6. Atkinson S. (2006), Research Studies Predict Strong Growth for MBR Markets, Membrane Technology, 2006(2): p. 8-10.
7. Ben Aim R. M. and Semmens M. J. (2003), Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment and Reuse: A Success Story, Water Science and Technology, 47(1): p.1-5.
8. Fan, A. (2002), Membrane Bioreactors: Design and Operation Options, Filtration and Separation, 39(5): p. 6-29.
9. Judd, S. (2002), Submerged Membrane Bioreactors: Flat Plate or Hollow Fibre, Filtration and Separation, 39(5): p. 30-31.
10. Judd S. (2006), The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, Elsevier Ltd, USA.
11. Stephenson T., Judd S., Jefferson B., and Brindle K. (2002), Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing, UK.
12. Yang W., Cicek N., and Llg J. (2006), State-of-the-art of Membrane Bioreactors:Worldwide Research and Commercial Applications in North America, Journal of Membrane Science, 270(1~2): p. 201-211.
13. 王雅湘，東港溪淨水處理 BioNET 立大功，工業技術與資訊月刊，第 310 期，2017。
14. 鄒文源，氨氮廢水處理、自來水原水，工業技術研究院，1997 。
15. 洪仁陽，水循環再利用之 BioNET 模型廠評估研究，第九屆水再生及再利用研討會，第 169-182 頁，工業技術研究院，2004。
16. 鄒文源，埤塘水質整治現地模廠研究，2002 產業環保工程實務技術研討會，pp116-129，2002.11。
17. 洪仁陽，BioNET 高級生物處理技術之應用，環保月刊，七月號，第一期，2001。
18. 莊順興、鄒文源、張王冠、洪仁陽、吳漢松，BioNET 技術應用於難分解性廢水之處理，化工所技術論壇，1999。

廢水回收系統回收水質應用優化改善實例

盧彭潭*、黃俊評**、黃冠哲***

摘　要

循環經濟抬頭，水資源有效再利用是工業發展之重要課題，因此選用合適回收水源提升設備處理效能，將水資源使用最佳化成為企業追求永續發展的重要目標之一。回收水常運用於廢氣洗滌塔及排氣冷卻系統等次級用水，再藉由廢水處理系統處理後符合納管標準排放，但常因設備結垢及長菌造成處理效能不佳及運轉成本增加等問題。

分析廠內不同再生用水點的需求及現況，同時調查各回收系統產水水質，評估將回收系統新設最終收集槽，改善用水點操作現況。用水點短處現況分析:廢氣洗滌塔(Central Scrubber)用回收水而言，洗滌塔的拉西環結垢問題；冷卻水塔(Cooling tower)水質容易起泡及長菌抑制問題；氨氮系統使用回收水，在高溫下蒸餾塔有塔內結垢問題。廠內的廢水回收系統，酸性廢水回收系統(ROR)原水為酸性製程廢水及 CMP 放流水，經分析無鈣鎂離子，故產水極低硬度，適合使用於 Central Scrubber 及氨氮蒸餾塔結構問題改善。而廠內 CTR 回收水原水含鈣鎂離子及鹼度，經 RO 處理後仍含有微量硬度及鹼度，無餘氯及界面活性劑成分，其混合純水再生廢水後，藉由補充含自來水(餘氯)來改善長菌及起泡問題。經過改善，設置一新收集桶專門收集 ROR 產水，供應 Central Scrubber 用回收水，使拉西環結垢停機清洗頻率下降。Central Scrubber 中的鹼排(Ammonia exhaust)因改用低硬度之回收水，因此大幅改善氨氮原水中的鈣鎂濃度，延長氨氮系統蒸餾塔停機酸洗週期。達到水資源回收再利用同時減少停機 PM 平時保養次數，有效降低人員工作負荷。

【關鍵詞】廢水回收、Central scrubber、結垢

---

*華邦電子 300mm 廠務處廢水課副理

**華邦電子 300mm 廠務處廢水課高級工程師

***華邦電子 300mm 廠務處廢水課工程師

一、前　言

因應排放水質管制標準的提升及華邦製程產能擴增，廠務端洗滌塔排氣系統及氨氮廢水處理系統陸續擴增，氨氮處理系統於 103 年建置，以蒸餾吹脫加上觸媒裂解使氨氮廢液處理為無害之氣體，洗滌塔系統於 105 年擴增，以增加至呈酸鹼廢氣之負荷；運轉至今發現，氨氮熱力系統蒸餾設備結垢嚴重及洗滌塔拉西環結垢等問題。

(一) 氨氮處理系統介紹

氨氮原水主要為華邦廠區內之鹼系含氮氨之廢水，經過前處理中三段逆滲透提濃後，根據氨氮特性將酸鹼值控制在偏鹼性環境下，使液態氨轉變為氣態氨後，經由蒸餾塔吹脫至觸媒系統裂解，處理後型成無害氮氣及水氣排出。

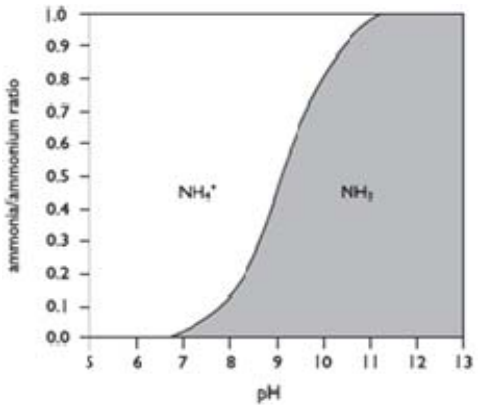


圖 1　氨特性圖

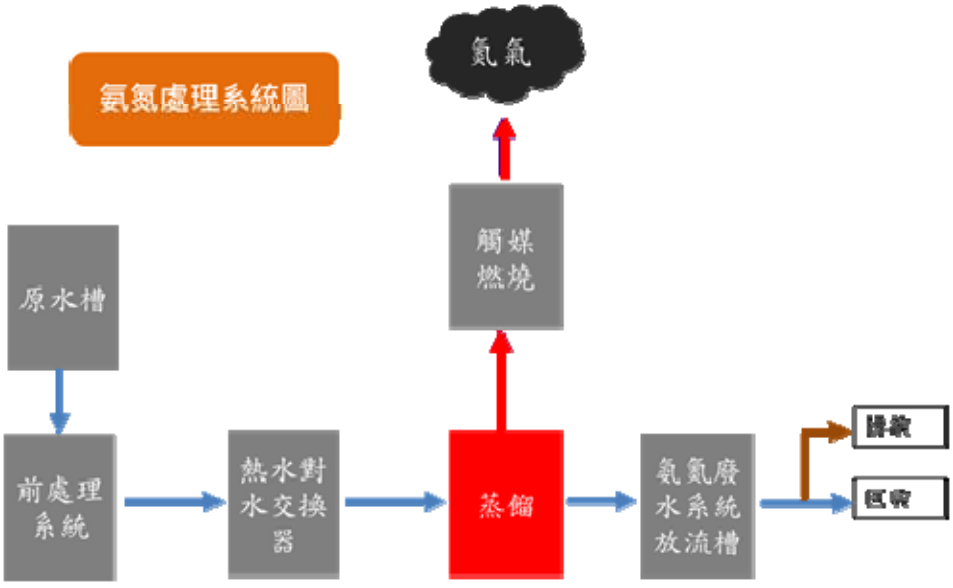


圖 2　氨氮系統流程圖

蒸餾塔開塔後發現，內部所使用鈦環結垢嚴重，如下圖所示：



圖 3　蒸餾塔結垢圖

(二) 洗滌塔處理系統介紹

洗滌塔處理廢氣原理乃利用回收水中注入硫酸及液鹼藥液，於洗滌塔內噴灑於製程中排出的廢氣，將製程排放之酸鹼廢氣污染物進行中和洗滌，並溶於循環水中，廢氣經洗滌後，再將乾淨空氣排放至大氣中，廢水經由酸鹼中和系統及氨氮處理系統處理。

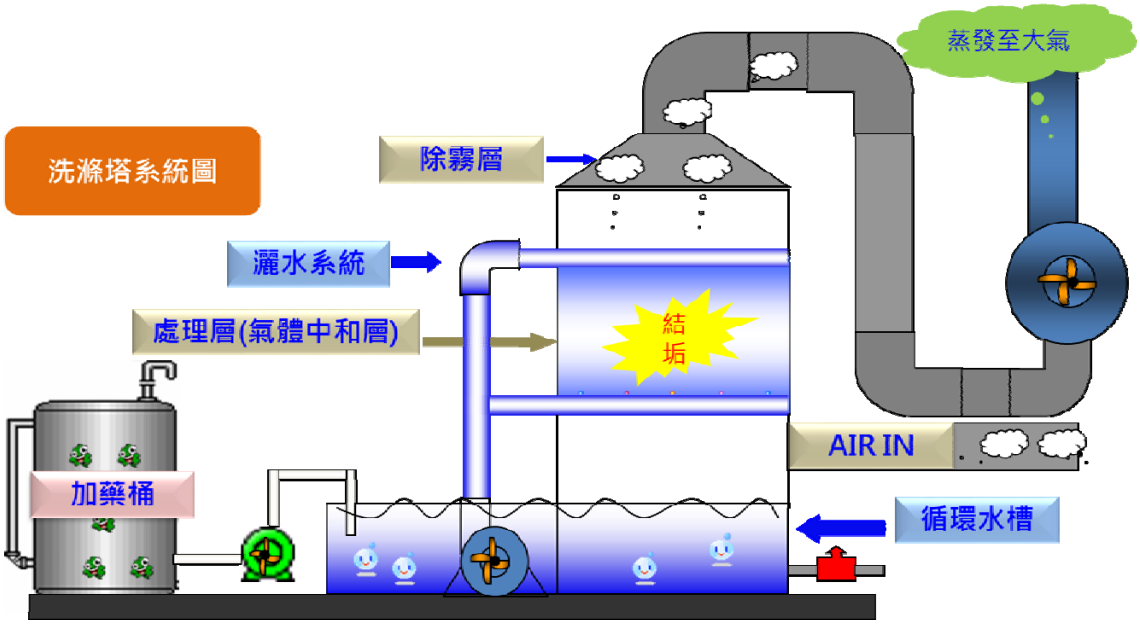


圖 4　洗滌塔流程圖

洗滌塔結垢物發生在拉西環及塔內壁如下圖所示：



圖5　洗滌塔結垢圖

二、現況分析

針對氨氮系統蒸餾塔結垢及洗滌塔拉西環結垢問題進行現況調查，以層別法進行調查。

表 1　現況調查表

現況分析調查表			
層別 4W1H	類別	現況調查	負責人
How	頻率別	氨氮系統結垢頻率調查?	黃冠哲
What	成分別	氨氮系統結垢物分析調查?	黃俊評
	水質別	氨氮系統原水水質調查?	陳柏佑
	水質別	洗滌塔水質調查	周俊杰
Where	系統別	洗滌塔運轉情形調查?	邱奕龍

(一) 氨氮系統結垢頻率調查

蒸餾塔設備因考慮成本問題，建置時無 N+備援，運轉時塔壓差需控制在 4kpa 以下，當結垢發生時壓差上升需停機藥洗，目前結垢藥洗頻率為 4 次/年，且結垢情況不只發生在蒸餾塔中，水對水熱交換器之導熱板也有結垢情況，當操作溫度低於 92℃時，需切換到另一套運轉，目前結垢藥洗頻率為 12 次/年。

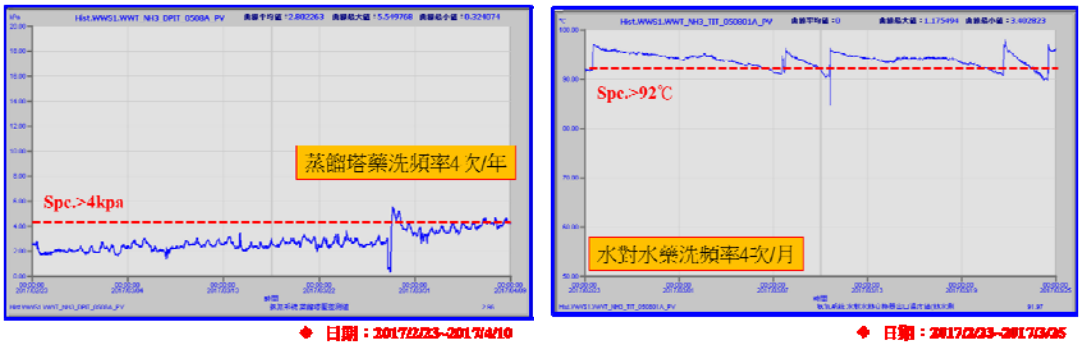
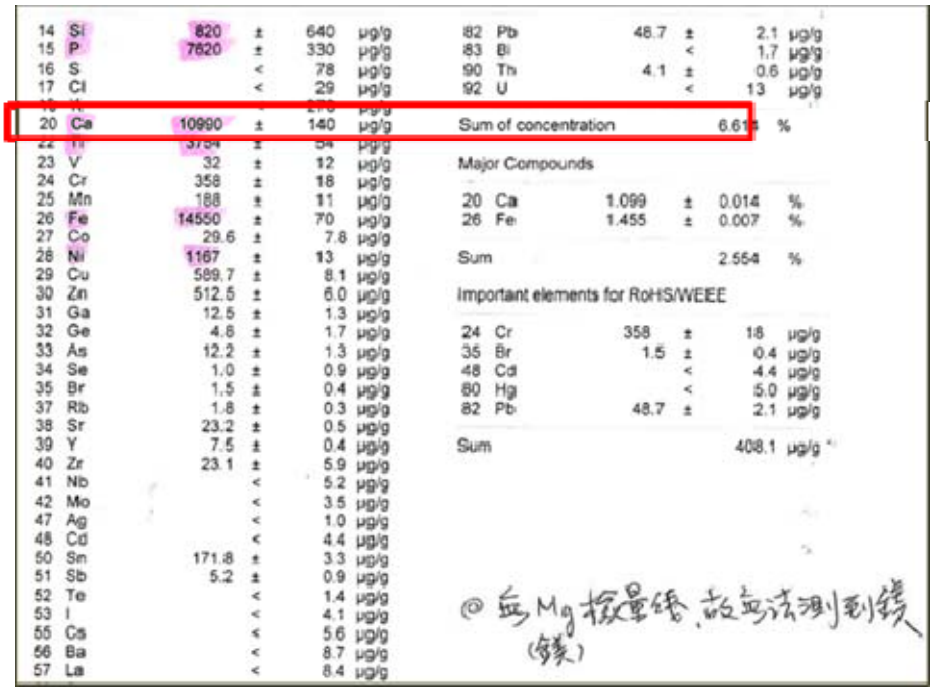


圖 6　蒸餾塔及水對水熱交換器操作曲線圖

(二) 氨氮系統結垢物分析調查

針對結垢物刮除並送實驗室檢測後發現，結垢物為鈣離子組成，分析物中鐵含量以經驗判斷為管路及桶槽產出。



14	Si	820	±	640	µg/g	82	Pb	48.7	±	2.1	µg/g
15	P	7820	±	330	µg/g	83	Bi		<	1.7	µg/g
16	S		<	78	µg/g	90	Th	4.1	±	0.6	µg/g
17	Cl		<	29	µg/g	92	U		<	13	µg/g
20	Ca	10990	±	140	µg/g	Sum of concentration				6.61	%
23	V	32	±	12	µg/g	Major Compounds					
24	Cr	358	±	18	µg/g						
25	Mn	188	±	11	µg/g	20	Ca	1.099	±	0.014	%
26	Fe	14550	±	70	µg/g	26	Fe	1.455	±	0.007	%
27	Co	29.6	±	7.6	µg/g						
28	Ni	1167	±	13	µg/g	Sum				2.554	%
29	Cu	589.7	±	8.1	µg/g						
30	Zn	512.5	±	6.0	µg/g	Important elements for RoHS/WEEE					
31	Ga	12.5	±	1.3	µg/g						
32	Ge	4.8	±	1.7	µg/g	24	Cr	358	±	18	µg/g
33	As	12.2	±	1.3	µg/g	35	Br	1.5	±	0.4	µg/g
34	Se	1.0	±	0.9	µg/g	48	Cd		<	4.4	µg/g
35	Br	1.5	±	0.4	µg/g	80	Hg		<	5.0	µg/g
37	Rb	1.8	±	0.3	µg/g	82	Pb	48.7	±	2.1	µg/g
38	Sr	23.2	±	0.5	µg/g						
39	Y	7.5	±	0.4	µg/g	Sum				408.1	µg/g
40	Zr	23.1	±	5.9	µg/g						
41	Nb		<	5.2	µg/g						
42	Mo		<	3.5	µg/g						
47	Ag		<	1.0	µg/g						
48	Cd		<	4.4	µg/g						
50	Sn	171.8	±	3.3	µg/g						
51	Sb	5.2	±	0.9	µg/g						
52	Te		<	1.4	µg/g						
53	I		<	4.1	µg/g						
55	Cs		<	5.6	µg/g						
56	Ba		<	8.7	µg/g						
57	La		<	8.4	µg/g						

@ 無Mg校量值，故無法測到鎂

圖 7　結垢物分析物質圖

(三) 氨氮系統原水水質調查

氨氮系統來源水分為製程濃度及低濃度鹼性廢水、洗滌塔鹼性排水及製程廢氨水組成，檢測後發現 A 廠、B 廠及 C 廠之鹼性洗滌塔排水鈣離子及鎂離子含量相較於其他原水高。

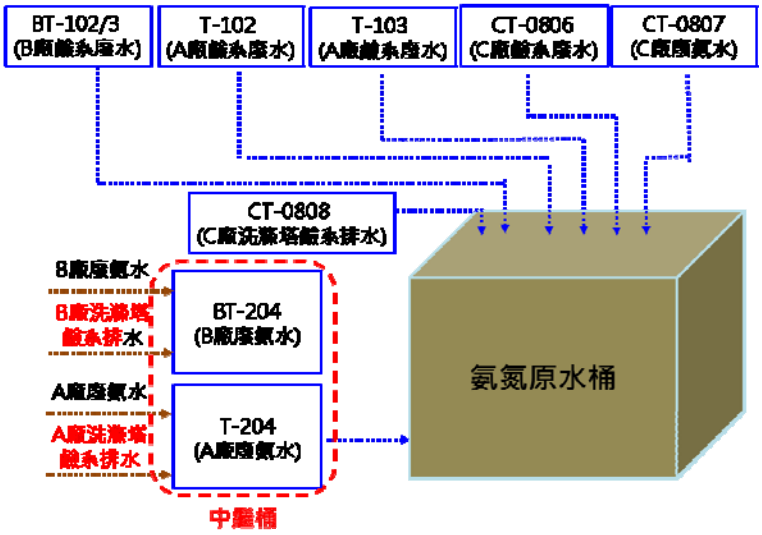


圖 8　氨氮原水圖

氨氮原水分析數據如下表：

表 2　氨氮原水水質表

項目(mg/L)	水量(CMD)	氨氮濃度(PPM)	PO_4-P	Ca	Mg	Fe
T-102(A廠鹼系廢水)	52	723	0.01	1.00	0.21	0
T-103(A廠鹼系廢水)	191	249	0.02	0.88	0.21	0
A廠廢氨水	210	387	0.01	0.73	0.25	0
A廠洗滌塔鹼系排水	207	110	0.02	5.68	2.36	0.04
BT-102/3(B廠鹼系廢水)	203	295	0.01	0.72	0.22	0
B廠廢氨水	242	320	0.01	0.65	0.21	0
B廠洗滌塔鹼系排水	101	120	0.01	5.93	5.93	0.04
CT-0806(C廠鹼系廢水)	39	259.2	0.02	0.83	0.25	0
CT-0807(C廠廢氨水)	137	110	0.01	0.56	0.13	0
CT-0808 (C廠洗滌塔鹼系排水)	51	198	0.01	6.31	3.36	0.04

(四) 洗滌塔運轉情況

105 年華邦電擴增新廠區將洗滌塔設備由原先 19 台設備增加至 27 台，酸性洗滌設備共 19 台，鹼性洗滌塔設備共 8 台，於保養時段查看酸性及鹼性洗滌塔發現，結垢情況皆有發生，並不限於單一種類洗滌塔中；向下追查

發現酸性洗滌塔排水至氫氟酸系統中，此套系統以化混方式處理，系統運轉正常不受結垢影響。

洗滌塔保養週期，因拉西環結垢造成風機效能下降，且加速拉西環壞損情況，故 Scrubber 結垢需每年清洗，目前清洗頻率為 3 次/年。

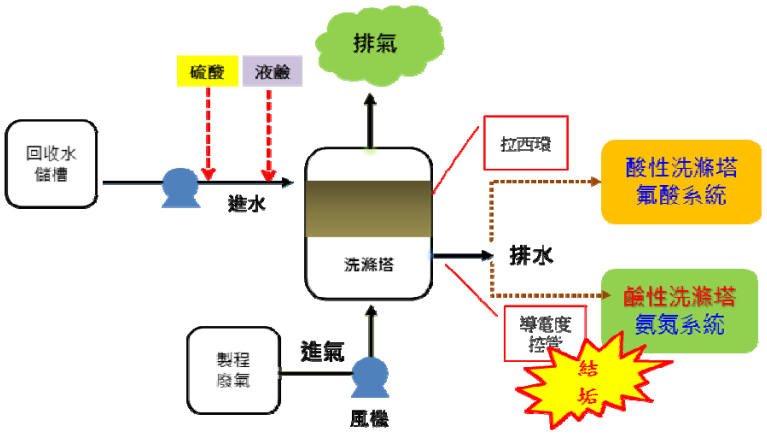


圖 9　洗滌塔排水示意圖

(五) 洗滌塔水質調查

檢測洗滌塔補水及排水水質後發現，回收水水質與洗滌塔排水水質相似，判斷為回收水內含有鈣鎂離子造成結構問題，為何回收水含有鈣鎂離子此現況未明；製程廢氣內含低濃度硬離子，但製程單位無法配合故無法改善，酸鹼用藥推算後硬離子貢獻度極低，且若從工業及用藥改為電子級硬離子濃度低之藥劑單價成本過高，評估後不考慮。

表 3　洗滌塔水質調查表

項目	Ca(mg/L)	Mg(mg/L)	Fe(mg/L)	水量
回收水	4.31	1.66	2.15	380CMD
洗滌塔排水	5.83	1.80	2.89	750CMD
製程廢氣	<1	<1	<1	無法改善
硫酸(工業)	6.18	25.4	14.8	無法改善
液鹼(工業)	5.83	1.80	2.89	無法改善

(六) 回收水流向調查

回收水使用單位追查後發現，冷卻水塔近期在使用上也泡沫溢流問題造成觀感不佳，此情況於民國 95 年進行改善完成，為何冷卻水塔由出現泡沫問題此現況未明。

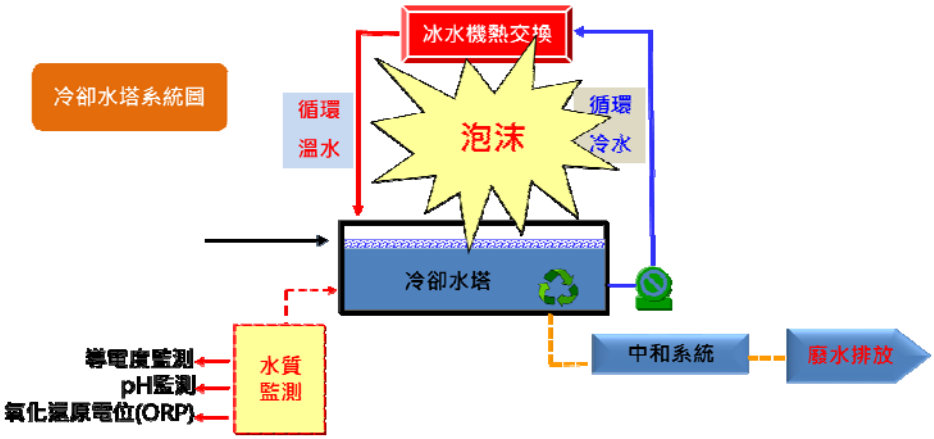


圖 10　冷卻水塔流程圖



圖 11　冷卻水泡沫圖

(七) 現況分析總結

經調查後共有兩處未明處，分別是為何回收水有鈣鎂離子及為何冷卻水塔起泡，如下表所示：

表 4　現況分析總結

現況分析調查表				
層別 4W1H	類別	現況		現況調查結論
		原明	原未明	
HOW	頻率別	V		系統設備藥洗頻率高為結垢物造成。
What	成分別	V		設備之結垢物分析後發現為鈣離子結垢。
	水質別	V		調查後發現，鈣鎂來自於洗滌塔鹼性排水
	水質別		V	為何回收水有鈣鎂離子呢?
			V	為何冷卻水塔起泡呢?
Where	系統別	V		鹼性及酸性洗滌塔拉西環及牆壁皆結垢情形發生

三、要因解析

(一) 短處原因分析

藉由魚骨圖分析，找出為何回收水有鈣鎂離子，分為人機物法環五方面找出可能要因，人員皆照 SOP 操作，環境因子為不可控因子，設備檢查皆正常，除物(水源)、法(回收水不足時補水)，需再度釐清探討。

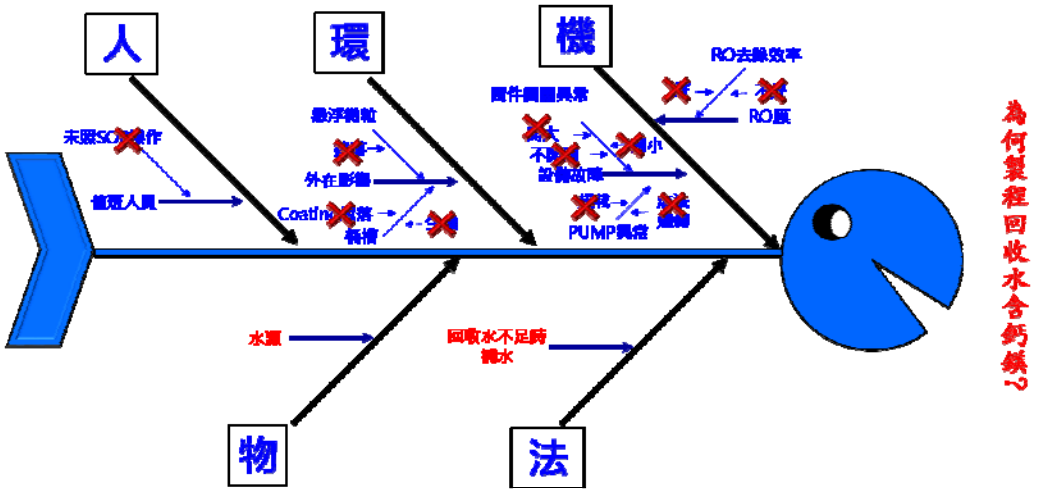


圖 12　為何回收水有鈣鎂離子特性要因圖

(二) 異常原因分析

藉由魚骨圖分析，找出為何 Cooling tower 會大量起泡，分為人機物法環五方面找出可能要因，人員皆照 SOP 操作，環境因子同樣為不可控因子，設備砂濾檢查皆正常，除物(水源，殺菌滅藻劑，防蝕防垢劑)、法(風扇運轉不當)可能要因需探討外，其餘皆已釐清無影響或不可調控。

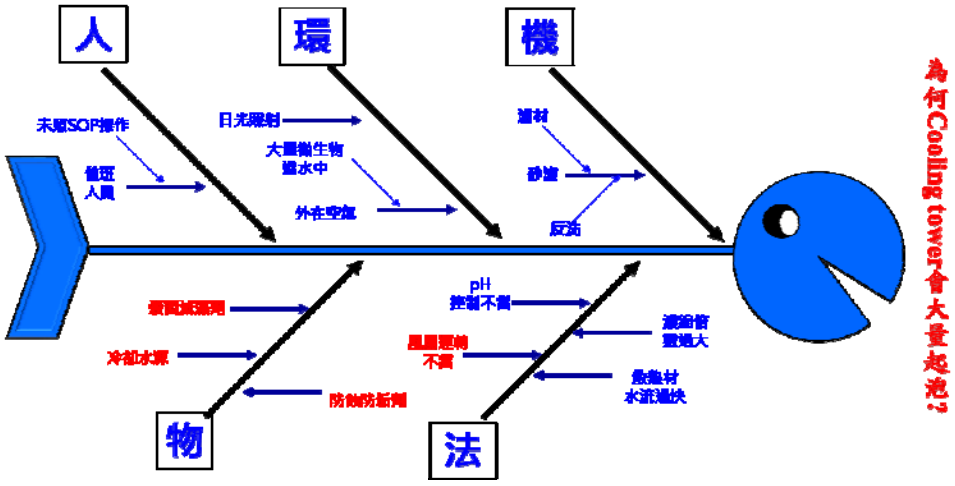


圖 13　為何冷卻水塔起泡特性要因圖

(三) 真因驗證

(1) 回收系統原水是否含有鈣鎂？

經原水取水檢測後，發現回收水水質中自來水鈣鎂離子貢獻度最高，其次為 CTR 濃縮水，兩者合計貢獻>80%。此真因已明。

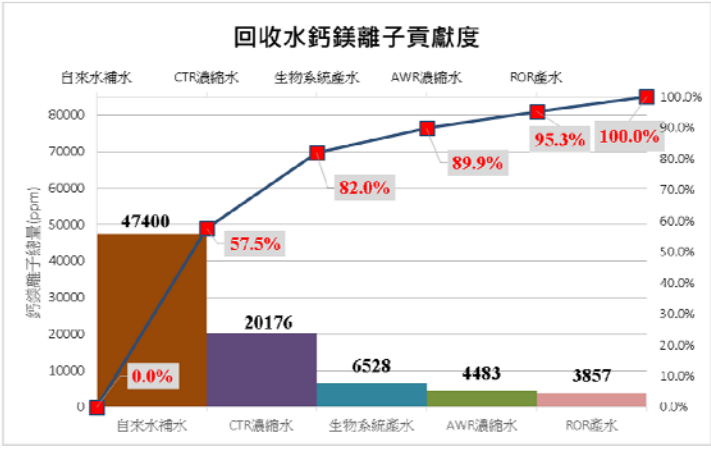


圖 14　回收水水質鈣鎂離子貢獻度

(四) 回收水量不足時補水？

回收水儲存槽水量控管在 4.2M 液位高，如果不足時將會啟動補水機制，確保水源充足使下游單位用水量穩定，此補充用水為自來水，造成回收水水質含有鈣鎂離子。此方法會造成回收水鈣鎂離子增加，真因已明。

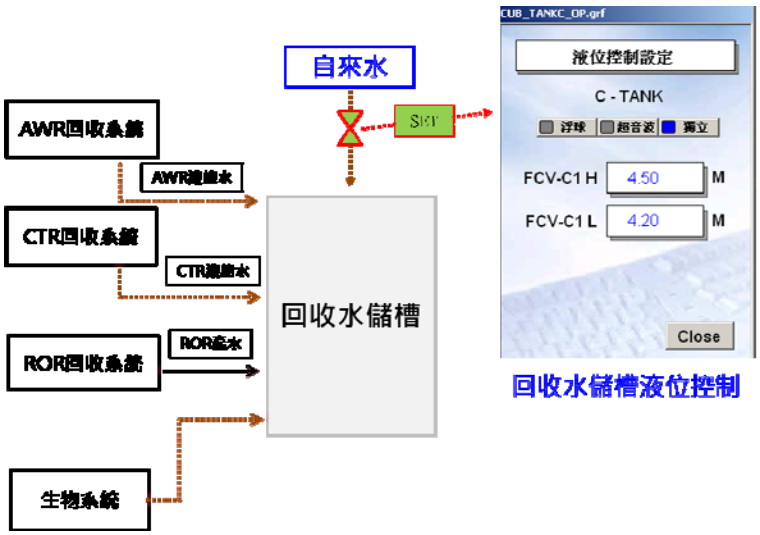


圖 15　回收水補水設定圖

(五) 為何 Cooling tower 會大量起泡?

搜尋文獻及友/本廠過去經驗，影響 Cooling tower 起泡因素除加藥外，還有可能因原水水質因素起泡。過去本廠進行 6 因子 2 水準 2^{6-3} 部分因子實驗結果主效應為製程廢水回收，其他顯著因子導電度，殺菌滅藻劑加藥。該次 DOE 實驗後導電度，殺菌滅藻劑加藥已進行最佳化。然而，時空變遷，該文獻距今已有 10 年，因製程變更因素，導致製程回收水(ROR 產水)可能起變化導致起泡，同時為不影響整廠回收率，以部分水塔使用製程廢水回收(控制組)/部分水塔不使用(實驗組)製程廢水回收(ROR 產水)進行再驗證。以 2018Q2 進行實驗驗證比較(如圖 3-7 所示)，使用製程廢水回收的水塔和不使用製程廢水回收的水塔上泡沫有明顯的差異，確認製程廢水回收(ROR 產水)為發生泡沫真因。

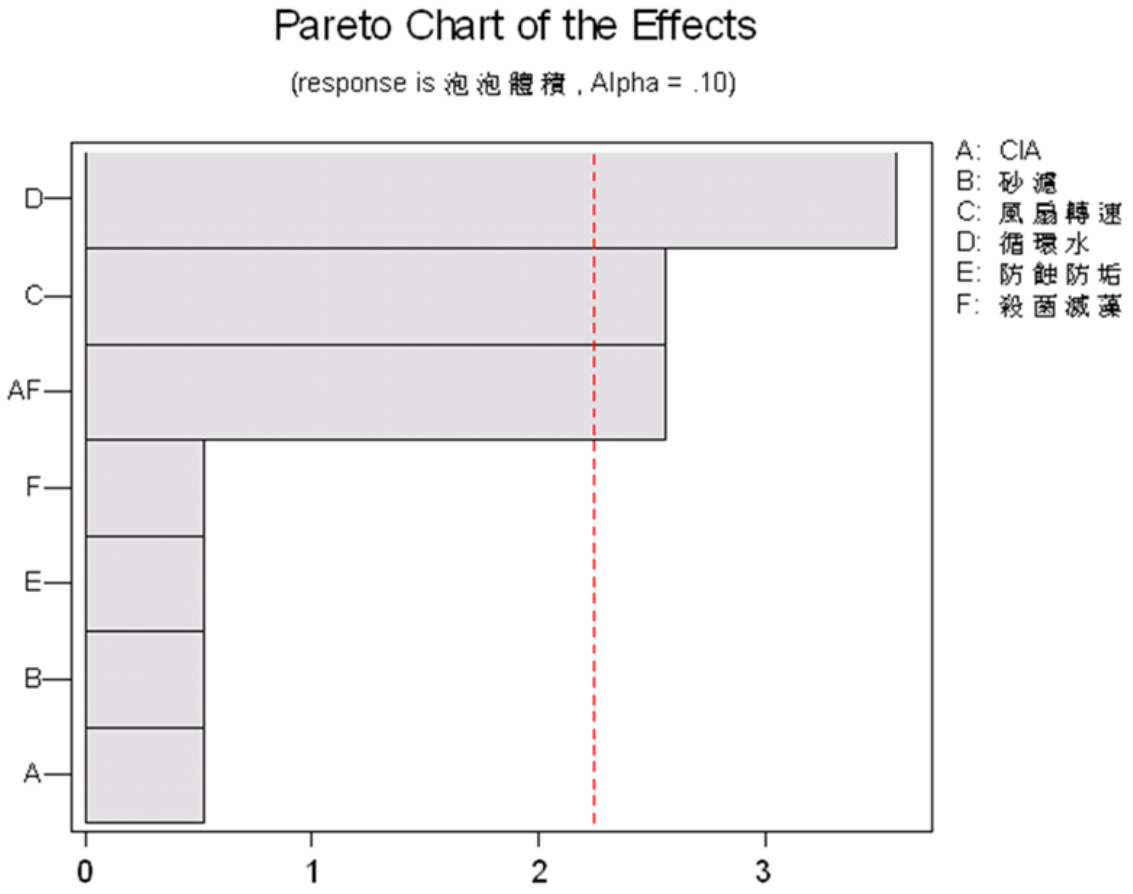


圖 16　DOE 效應柏拉圖

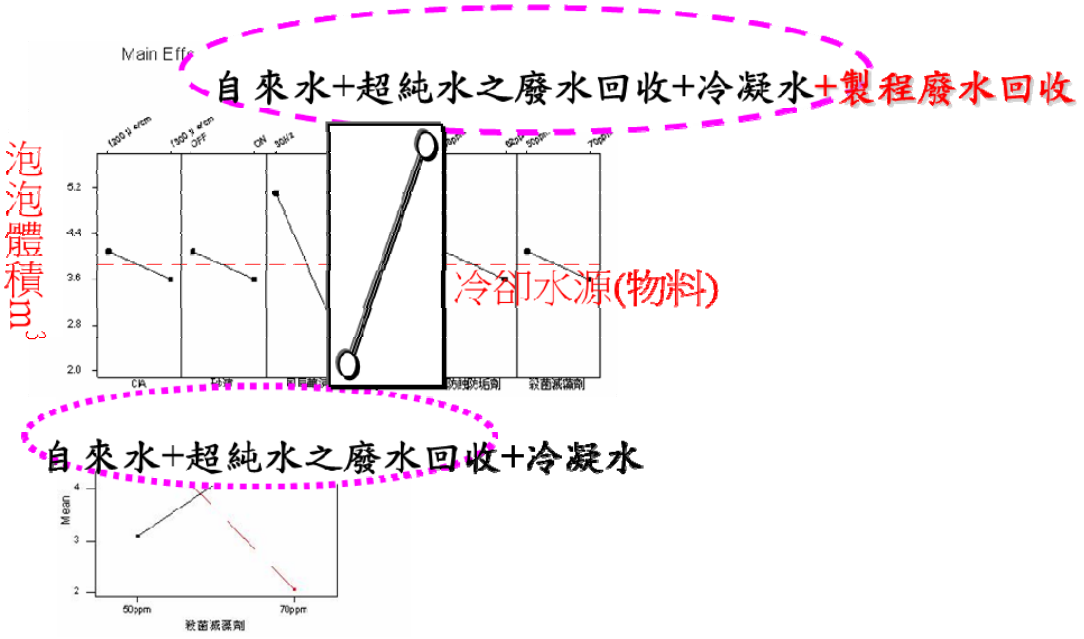


圖 17　DOE 實驗效應解析圖

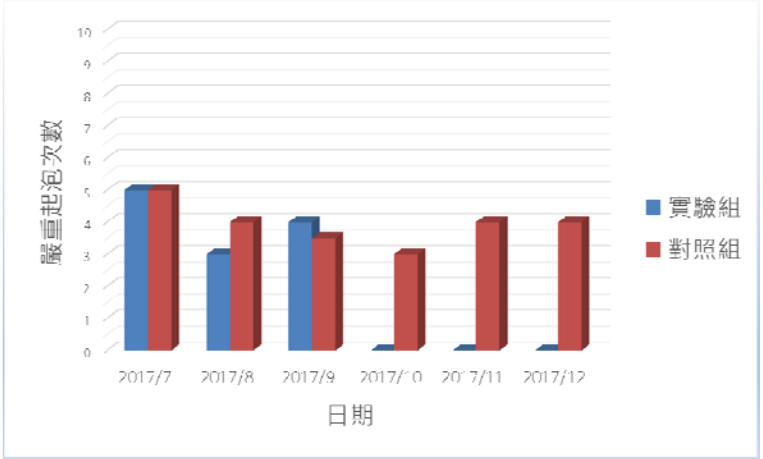


圖 18　部分水塔不使用製程回收水比較圖

四、對策擬定與實施

(一) 改善回收水補自來水，造成鈣鎂離子過高問題之對策評估及實施：

組員評估 3 個方策，添加抗垢劑(加入鈣鎂離子抗垢劑，避免後段結垢發生)，加設回收水逆滲透單元(回收水槽加設一段 RO 過濾鈣鎂離子)，依原水鈣鎂貢獻度高低分類供應(增設回收水槽分為較低鈣鎂回收水及較高鈣鎂回收水分開供應)。以時效性，難易度，貢獻度，可行性每項各 5 分評估。其中添加抗垢劑成本過高，增設回收單元因需佔地面積及成本較不適用，故以原水分類供應為改善方案。

表 5　改善回收水補自來水，造成鈣鎂離子過高之對策評估比較表

項目	方策	說明	時效性	難易度	貢獻度	可行性	成本	分數	選定
一	添加抗垢劑	加入鈣鎂離子抗垢劑，避免後段結垢發生	4	3	3	4	1	15	N
二	加設回收水逆滲透單元	回收水槽加設一段RO過濾鈣鎂離子	2	1	4	1	1	9	N
三	依原水鈣鎂貢獻度高低分類供應	增設另回收水槽分為較低鈣鎂回收水及較高鈣鎂回收水	3	3	4	4	3	17	Y

評分標準:1~5(差~優)；選定標準:15 以上

選定一項為改善方策，其中添加抗垢劑成本過高，增設回收單元因需佔地面積及成本較不適用，故以原水分類供應為改善方案。

(二) 改善冷卻水塔大量起泡問題之對策評估及實施:

組員評估 4 個方策，再調查製程回收水源，易起泡者不回收(實驗各股製程回收水源，一一進行測試，易起泡者不回收)，製程回收水後加設處理單元(製程回收水再加設活性碳塔/RO 去除易起泡物質如界面活性劑等)，冷卻水塔新設消泡劑(冷卻水塔新設消泡劑系統)，回收水源分類供應(另增設回收水槽收集製程回收水(ROR 產水)，該桶槽不提供冷卻水塔使用。以時效性，難易度，貢獻度，可行性每項各 5 分評估。其中添加抗垢劑成本過高，增設回收單元因需佔地面積及成本較不適用，故以原水分類供應為改善方案。

表 6 改善回收水補自來水，造成鈣鎂離子過高之對策評估比較表

項目	方策	說明	時效性	難易度	貢獻度	可行性	成本	分數	選定
一	再調查製程回收水源，易起泡者不回收	實驗各股製程回收水源，一一進行測試，易起泡者不回收	2	3	3	2	4	14	N
二	製程回收水後加設處理單元	製程回收水再加設活性碳塔/RO去除易起泡物質如界面活性劑等	3	3	4	2	3	17	N
三	冷卻水塔新設消泡劑	冷卻水塔新設消泡劑系統	4	4	3	4	3	18	N
四	回收水源分類供應	另增設回收水槽收集製程回收水(ROR產水)，該桶槽不提供冷卻水塔使用	4	4	4	4	3	19	Y

評分標準:1~5(差~優)；選定標準:15 以上

選定一項為改善方策，其中調查回收水源費時，且影響全廠回收水量，加設處理單元花費時間且增加成本空間場地問題，新設消泡劑增加放流水 COD 且增加運轉成本，回收水源分類供應各方面均較佳，故選擇回收水源分類供應為改善方案。

(三) 回收水源水分類供應:

經對策評估後，將回收水源水中鈣鎂濃度較低之 ROR 產水分流，建置新回收水收集槽供應製洗滌塔系統中，進而改善洗滌塔及氨氮系統設備結構問題，以及過去實驗測試經驗，ROR 為造成起泡重要因子，藉由此次改善將起泡因子去除。

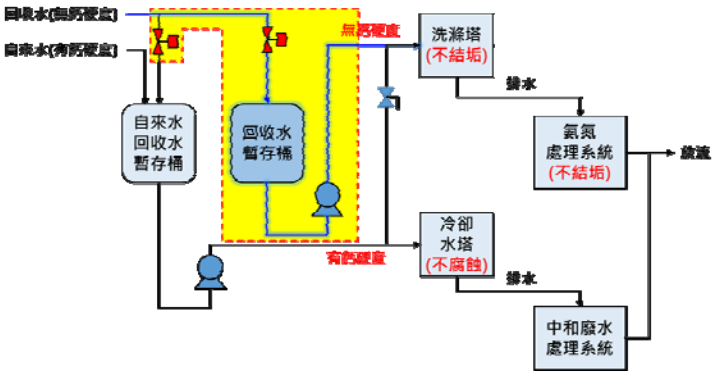


圖 19 回收水分流供應示意圖

五、效果確認

經由回收水供應分流工程改善，確認氨氮系統蒸餾塔清洗頻率，發現蒸餾塔其藥洗頻率可由一年 4 次延長到一年 1 次。同時附帶效益為熱交換器清

洗頻率可延長,從一年 48 次延長到一年 12 次,大幅改善 PM 成本及人力負荷。洗滌塔結垢清洗頻率從每年 3 次降為 0 次，拉西環更換頻率從一年 1 次延長為兩年 1 次。而冷卻水塔平均一月約發生 4 次大量起泡異常變為 0 次。

(一) 氨氮系統水對水熱交換器清洗費用:

改善前: 50,000 元/次*48 次/年=2,400,000 元/年

改善後: 50,000 元/次* 12 次/年=600,000 元/年(節省 180 萬)

5-1-2 氨氮系統蒸餾塔清洗費用:

改善前: 100,000 元/次*4 次/年=400,000 元/年

改善後: 100,000 元/次*1 次/年=100,000 元/年(節省 30 萬)

5-1-3 洗滌塔拉西環結垢藥洗費用：

改善前：390,000 元/次*3 次/年=1,170,000 元/年

改善後：0 元/年(節省 117 萬)

共計節省：327 萬元

5-1-4 回收系統分流供應改善費用：2,700,000 元

系統建置 R.O.I 為 0.82 年

(二) 無形效益

- 符合公司環保政策及放流水標準。
- 同仁對廢水回收系統有更深入了解。
- 訓練同仁以跨課系統思考方式來解決問題。
- 氨氮系統因結垢停機風險降低。

六、參考文獻

1. 蔡騰龍，工業水處理，正文書局，2001。
2. 陳奎麟、劉凱溢、蔡漢育、盧彭潭，半導體業冷卻水塔使用回收廢水產生異常大量泡沫改善實例介紹，綠色技術研討會，2007。
3. 顏登通，高科技廠務，全華圖書股份有限公司，2006。
4. 唐麗英，實驗設計(DOE)講義，交通大學工業工程與管理學系唐麗英教授編寫，2008。
5. 王春和，工業實驗設計講義，中正理工學院/王春和 教授編寫，2008。
6. 彭定國、吳鴻錚、鄭大興，MINITAB 統計分析與應用，新文京開發出版(股)公司，2006。

天然無機質凝聚劑污水處理之優勢

楊世寧*

摘　要

過去完整廢水處理系統設施分為預先處理→初級處理→二級處理→三級處理→消毒→污泥處理→污泥最終處理→處澧水最後處理。為了符合排放標準與代工需求，從業主自我設置廢水處理系統，到代操作服務甚至到工業區水處理系統，皆由大型的土木設施、機器、電機、儀控、配管、到大型逆滲透過濾設備等所組合而成，都是為了能夠達到放流標準。其中無機廢水與有機廢水因應的處理方式有物理化學處理與生物處理，化學處理使用通常包括酸鹼藥劑、氮磷營養鹽、混凝劑、膠凝劑、脫水助凝劑，因為循環式設計關係，進流水質與水量變動操作關係使得使用藥劑投藥的型態，皆為稀釋後桶裝設計並定時定量直接與注入的污水循環與混凝處理。但是，這真的有效嗎?

【關鍵詞】廢水處理系統設施、化學處理、膠凝劑、循環式設計

---

*眾翔科技股份有限公司　業務經理

就是要改變循環式

一、動機

過去各級處理汙水技術的方法，不外乎去除的主要結構為重利、顆粒聚合、化學鍵、生物分解、截除、吸附等，常利用化學藥品的化學作用來達到處理廢水的目標值，為使更進一步處理汙染物或是再回收有用物，增加使用薄膜分離法、溶劑萃取法等高級處理方法，冗長的硬體建置往往是因為藥劑處理時間過長與去除結構虛弱造成需要更多設計來達到排放標準的龐大成本。生產的總成本中，土地與廢水處理系統的成本往往讓業者卻步自行設計，完全委外代操作與環保業者共同承擔，無形中這些都是無法回收的最大支出。

表 1　架構

資料蒐集 拜訪客戶 實際參觀	⇨	汙水測試 投藥紀錄 去除效果紀錄	⇨	測試結論 成本計算 未來展望

二、工業廢水投藥測試紀錄

(一)絮凝速度測試：內含 CU/COD/SS

1. 將汙水倒入燒杯 500ml 共 3 組樣本。
2. 汙水靜置 10 分鐘後量測 PH 值，酸性汙水可投入液鹼調整至偏鹼性，最佳投藥條件為 7.5PH~8.3PH。



圖 1　量測 PH 值

3. 將汙水放置混勻機上做投藥準備

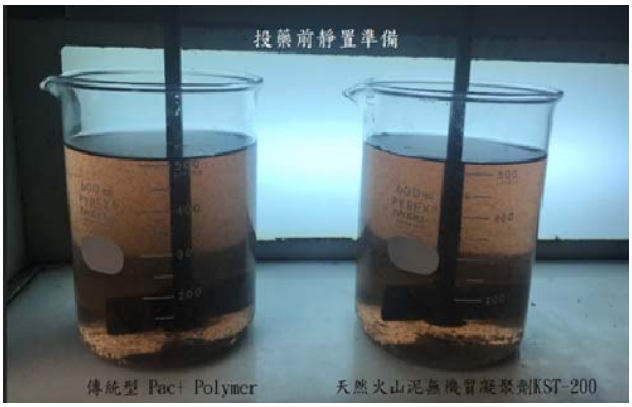


圖 2　汙水靜置

4. 投藥數量準備



圖 3　投藥準備

5. 初次投藥　50ppm 10 秒觀察紀錄



圖 4　投藥 10 秒觀察

6. 左邊 PAC+Polymer 繼續增加投藥量到產生凝聚現象，最後記錄投藥量為 600ppm，右邊天然火山泥凝聚劑 KST-200 只經過一次性投藥 50ppm 3 分鐘之後結構強凝聚效果佳。

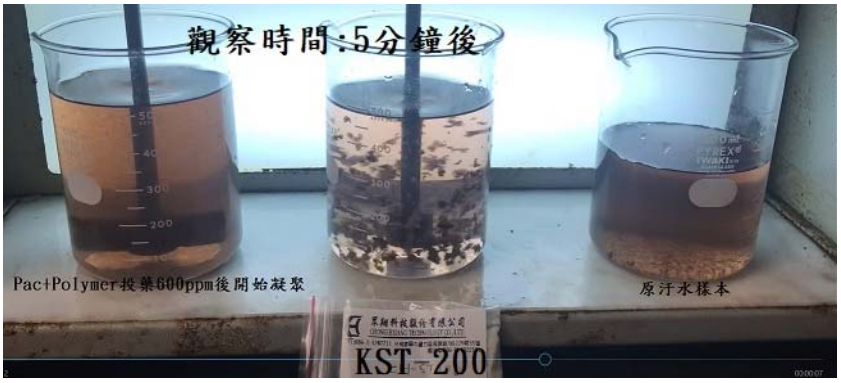


圖 5　投藥 5 分鐘後觀察

7. 測試結果如下表：

表 2　絮凝測試結果

產品	投藥量	時間	凝聚效果	汙泥量	疏水性
傳統型氯化鋁 PAC+助凝劑 Polymer	600ppm	10 分鐘以上	散稠狀	多	含水量 80%
天然火山泥凝聚劑 KST-200	50ppm	8 秒	顆粒聚集	少	含水量 30%



圖 6　投藥結果

(二)PCB 廠工業廢水投藥測試

1. 原汙水內含 COD700ppm，Cu200ppm
2. 原汙水倒入燒杯 250ml，共 3 組
3. 汙水攪拌靜置 10 分鐘後量測 pH 值
4. 投入天然火山泥凝聚劑 KST-200 500ppm/1,000ppm/2,000ppm，共三種劑量後觀察與測試抓取效果紀錄

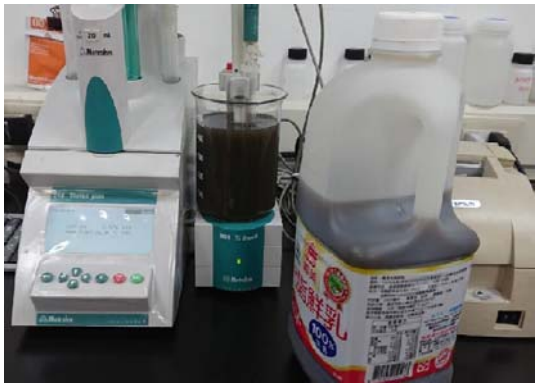
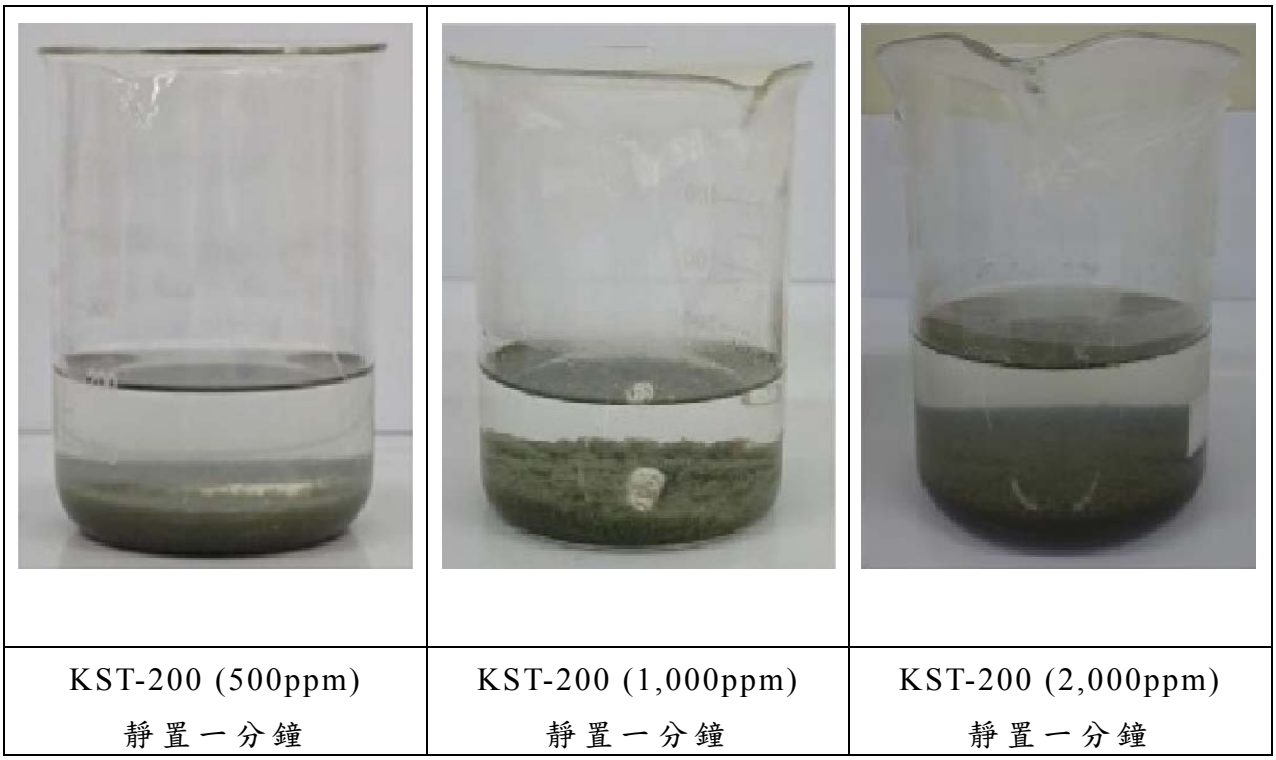


圖 7　pH 值量測



圖 8　投藥前靜置準備



KST-200 (500ppm) 靜置一分鐘	KST-200 (1,000ppm) 靜置一分鐘	KST-200 (2,000ppm) 靜置一分鐘

圖 9　KST-200 凝聚劑 500ppm/1,000ppm/2,000ppm 投藥觀察

三、紀錄投藥後的變化

(一)原 COD 含量 700ppm 經投藥後降幅紀錄如下圖：

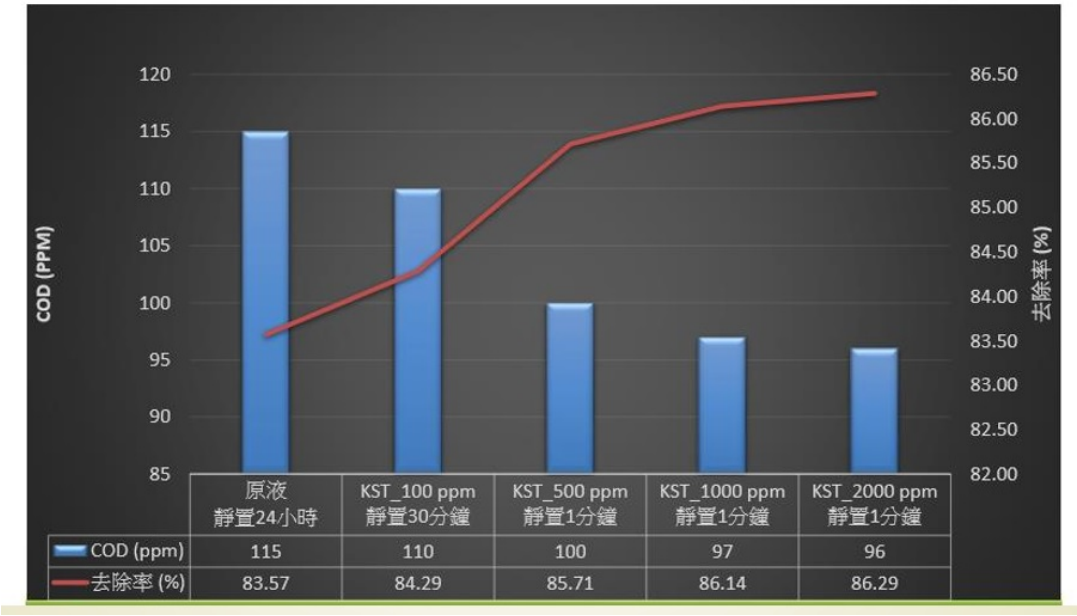


圖 10　KST-200 不同劑量 COD 去除率

(二)原 Cu 含量 200ppm 經投藥後降幅紀錄

區分	原液_混濁液	KST_100 ppm 靜置30分鐘	KST_500 ppm 靜置1分鐘	KST_1000 ppm 靜置1分鐘	KST_2000 ppm 靜置1分鐘
Cu (ppm)	200	0	0	0	0
去除率 (%)	—	100	100	100	100
Note	客戶提供數據				

圖 11　KST-200 不同劑量 Cu 去除率

(三)測試結果

1. KST-200 可以有效的將工業廢水中的懸浮物質加以吸附，並且可在短時間(1 分鐘)內迅速的沉降，恢復澄清的水質。
2. 去除 COD 效果佳，添加 100ppm。添加 500ppm 更可在 1 分鐘內下降至 100ppm。
3. 根據客戶提供汙水時的銅 Cu 含量，經投藥之後實際測試記錄皆有良好的抓取效果。
4. 汙泥凝聚後形成的凝聚物體積大，黏性低，容易脫水處理含水率低於 40%。

四、結論與未來展望

循環式工序設計在過去 30 年因應法規排放標準下產生，龐大的土地成本、硬體建置成本、電力水力成本、汙泥處理成本、廢棄物成本、耗材成本、汙染排放環境付出成本…使得台灣現行污水處理方式費用是全世界之冠，從農業、畜牧、工業、漁業等士農工商的生產過程中皆會產生廢汙水。相較日本處理汙水的機制，簡單、有效、再生 100%循環利用沒有二次汙染，KST-200 是從天然資源中研發生產對抗應付汙染源的有效藥劑，以達到愛護地球村的神聖使命。

眾翔科技致力於水/土壤/代理日本天然無機質系凝聚劑，可縮短廢水沉澱時間並增加凝聚產能，簡化設備並具壓倒反應性處理重金屬汙水，提升重汙染廢水淨化的卓越績效，可達到百分之百汙水回收的環境共同目標。

五、產品優點

1. 縮短廢水處理時間，增加產能，凝聚沉澱時間約為硫酸鋁的 1/5。
2. 無須繁雜處理工序，節省設備成本及建置設備的空間可達 50%。
3. 產品成份皆由天然無機質系組成，對人體及環境不會造成影響。
4. 疏水性佳，可降低現傳統型高分子處理汙泥含水量達 60%以上
5. 尤其對於氟系與 8 大重金屬廢水處理效果特佳，直接達到排放標準。
6. 具有顯著的除濁、除菌、除臭、除藻、脫色、脫油、脫水、去除水中 COD、BOD 及重金屬離子等功效。廣泛應用于源水、飲用水、自來水、工業用水、工業廢水及生活的高效淨水劑處理。

自 100 年起，環保署主管機關公告排放總量管制後，108 年起事業、污水下水道系統排放廢水中銅、鋅、總鉻、鎳、鎘、六價鉻之限值標準越來越嚴，擴建硬體增加過濾設備一直是唯一考量的方式，我們可以反向思考化學混凝沉澱去除的藥劑處理，增加或替代使用絮凝效果快速又安全的天然藥劑 KST-200，工業廢水處理技術最重要的根本，是提升淨度、減化處理程序、效果提升、沒有二次汙染，並在最終匯集的排放水流入大海時，為環境盡心的永續孕育經營。

六、參考文獻

1. 廢水操作問題排除，台北科技大學水環境研究中心翁煥廷博士，101 年 8 月 29 日。

2. 放流水標準修正草案總說明，2018 年。
3. ISO 14000 系列工廠環境管理系統執行實務，經濟部工業局，86 年 6 月。
4. 行政院環境保護署鄧志夫技正、曾志評薦任技士，中國大陸出差報告，106 年 2 月 15 日。

BioNET®技術於工業區放流水回收前處理之應用

廖昌郁*、林冠佑*、顏嘉亨*、邱聖壹*、張婷婷**、洪仁陽***、梁德明****、林威*****

摘　要

台灣地區澇旱愈發頻繁，傳統水源的穩定供應面臨嚴峻挑戰，新興水資源的開發對民生及經濟發展將扮演舉足輕重的角色。本研究以工業區污水處理廠放流水做為新興水源之開發標的，導入 BioNET®(Biological New Environmental Technology)做為水回收之前處理技術，採用多孔性擔體為反應槽介質，提供廣大表面積供微生物生長並形成生物膜，去除水中部份有機物質。此外，多孔性擔體也肩負攔阻懸浮固體物功能，可大幅減緩後端薄膜單元負荷。

案例廠(平鎮工業區污水處理廠)放流水水質均可符合我國現行排放標準，甚至更好。但從水回收再利用觀點而言，仍要盡量降低可能造成薄膜阻塞之因素，如有機物、懸浮固體物及生物高分子(Biopolymer)等。現行個別處理技術均可符合前述需求，惟程序多且複雜。本研究希望藉由 BioNET®，同時去除上述污染物，並簡化水回收前處理流程，有效減輕薄膜單元負荷。

實驗室試驗結果顯示，測試期間，反應槽(有效體積為 6 L)進流水 COD(Chemical Oxygen Demand)平均濃度為 57 mg/L，而 TOC(Total Organic Carbon)平均濃度為 14.9 mg/L，經 20 天馴養後，系統可穩定操作。其出流水之 COD 平均濃度 43.6 mg/L 且 TOC 濃度 13.7 mg/L，去除率分別為 17.8%及 11.9%。模型廠試驗結果顯示，於 250 天連續操作期間，反應槽(有效體積為 30 m^3)進流水之 TOC 平均濃度為 15 mg/L，其出流水之 TOC 濃度<14 mg/L，去除率為 5-7%。此外，由於案例廠二沉池處理效能有限，放流水懸浮固體物濃度偏高，於模型廠測試期間，二沉池出流水之濁度介於 4.2-16 NTU，而淤泥密度指數高達 31-110，經 BioNET®處理後，出流平均水濁度 6.4 NTU，淤泥密度指數可大幅降為 20-50。

高效能尺寸大小排除層析儀(High Performance Size Exclusion Chromatography, HPSEC)可用於解析水中溶解性有機物之分子量分佈，模型廠測試期間，由反應槽進流水以及出流水之 HPSEC 分析結果顯示，BioNET®具備去除水中 Biopolymer 的特性。

本研究之試驗結果顯示，綜合實驗室及模型廠試驗結果，BioNET®技術能有效攔阻懸浮固體物，並進行部份有機物的降解，且不需頻繁排泥、操作簡易，適合應用於工業區放流水回收之前處理。

【關鍵詞】BioNET、工業區放流水、水回收、前處理

---

*工業技術研究院材料與化工研究所水科技組　研究員
**工業技術研究院材料與化工研究所水科技組　副研究員
***工業技術研究院材料與化工研究所水科技組　副組長
****工業技術研究院材料與化工研究所水科技組　組長
*****歐榮環保科技股份有限公司　廠長

一、前　言

全球氣候越發極端，而台灣近年澇旱頻繁，造成降雨預測困難，不利水資源的靈活調配。傳統水資源開發已近飽和，是以開發新興水資源有其急迫性，將扮演供水彈性的要角。工業區污水處理廠放流水具有量大且鄰近需水用戶之優勢，如搭配適當處理程序進行水回收，具備新興水源的開發潛力[1]。

懸浮固體、膠體性物質、有機物、溶解性高分子、微生物及某些結垢性物質(如鐵、錳、鈣等)，易聚集在薄膜(MF、UF、NF、EDR、RO 等)表面，造成污堵，影響薄膜性能，增加操作困難[2]。混凝沉澱、砂濾、浮除、消毒等為常見前處理技術，經由程序串接亦可提供到薄膜前處理需求，惟佔地大、耗人力、且操作繁瑣。因此，易操作且具經濟需求的前處理程序，是薄膜程序可長期穩定運轉的關鍵。

BioNET□技術採用多孔性擔體做為反應槽介質，藉由擔體的廣大表面積，讓微生物得以附著增殖。擔體具備開放性孔洞，利於攔截懸浮固體物，並幫助穩定反應槽流況。多孔性擔體也有助於形成生物膜，達到去除特定污染物之目的。反應槽採用固定床/膨脹床方式操作，操作簡易[2]。

本研究選定 BioNET□技術，以工業區放流水為測試對象，分別進行實驗室小型反應槽(6L)及模型廠大型反應槽(30m^3)長期試驗，研析 BioNET□技術於工業區放流水水回收前處理之應用性。

二、材料與方法

(一) 平鎮工業區污水處理廠

平鎮工業區污水處理廠平均處理量為 17,500 CMD，處理流程如圖 1，採用生物處理單元係採用階梯式曝氣活性污泥法，廢水處理流程為：納管廢水→欄污柵→曝氣沉沙池→膠凝池→初沉池→階梯式曝氣池→二沉池→放流水。污泥處理流程為：沉降底泥→厭氧消化池→污泥脫水→乾污泥→污泥曬乾床→污泥清運。平均放流水質：pH 為 6.7、COD 為 65 mg/L、SS 為 16.5 mg/L、BOD_5 為 15 mg/L。

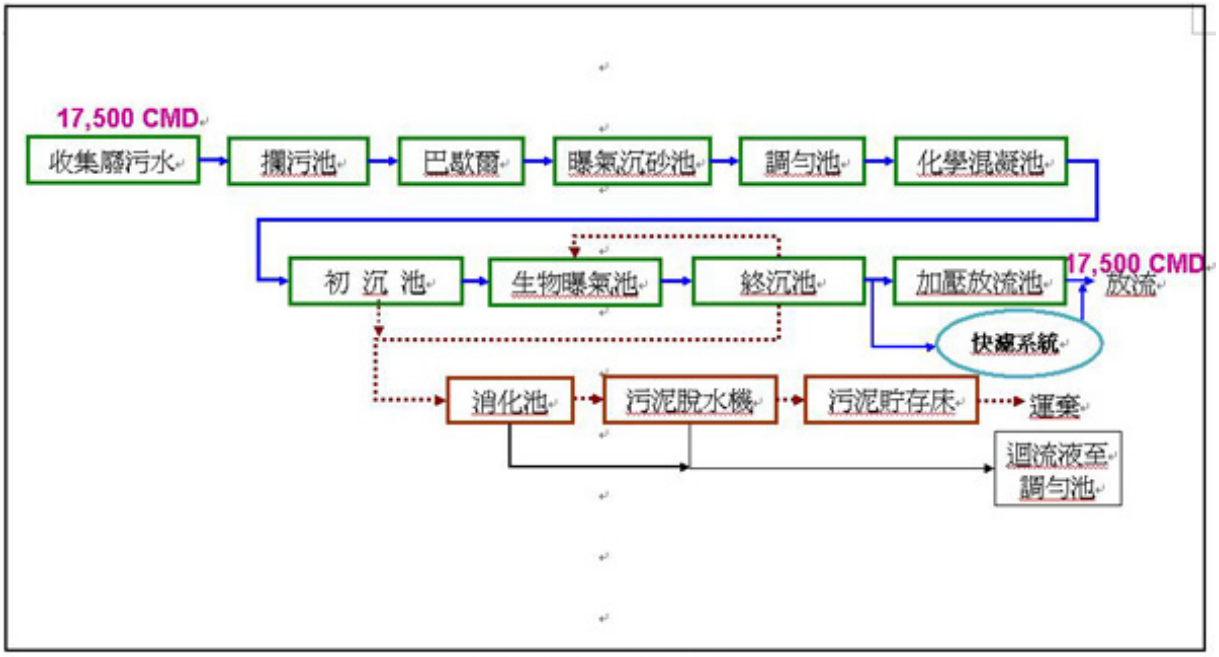


圖 1　平鎮工業區污水處理廠流程圖

(二) 實驗室及模型廠試驗

實驗室反應槽尺寸為 780 mm (L) × 108 mm (D)，有效體積為 6.0 L；模型廠反應槽尺寸為 6.0 m (L) × 2.0 m (W) × 2.8 m (H)，有效體積為 30 m^3，如圖 2 所示。多孔性擔體表面積為 1,250 m^2/m^3，植種污泥取自案例廠生物處理單元，MLVSS 為 3,000-4,000 mg/L。實驗室 HRT 測試 24 小時及 12 小時 2 試程，共操作 125 天。模型廠 HRT 測試 6 小時及 2 小時 2 試程，共操作 245 天。



圖 2　反應槽：(a)實驗室、(b)模型廠、(c)多孔性擔體

(三) 高性能粒徑排除層析儀(High performance size exclusion chromatography，HPSEC)[3]

使用高效能液相層析儀(HPLC,LC-20 ATV,Shimadzu)搭配分析級管柱(TSK HW-50S,Toyopearl)並配合 UV-VIS 偵測器(SPD-20A,Shimadzu)及總有機碳分析儀(Sievers 900 On-Line TOC with Built-in IC Remover,GE)進行解析 HPSEC 分析。HPSEC 之移動相(Mobile phase)為 2.4 mM NaH_2PO_4、1.6 mM Na_2HPO_4 及 25 mM Na_2SO_4 混合成 pH 6.8 離子強度 100 mM 之磷酸緩衝液，流速為 0.5 mL/min。

三、結果與討論

本研究利用 BioNET 技術，採可壓縮多孔性泡綿為擔體，提供大量表面積讓微生物能附著生長，進行有機物降解外，亦搭配過濾機制，去除懸浮性物質，期能肩負水回收前處理之重任。經 125 天之實驗室試驗後，案例廠(平鎮工業區污水處理廠)放流水 TOC 處理成效如圖 3 所示。進流水 TOC 平均濃度為 14.9 mg/L；出流水 TOC 濃度介於 10.1-19.3 mg/L。出流水 TOC 平均濃度為 13.7 mg/L，TOC 平均去除率為 11.9%。

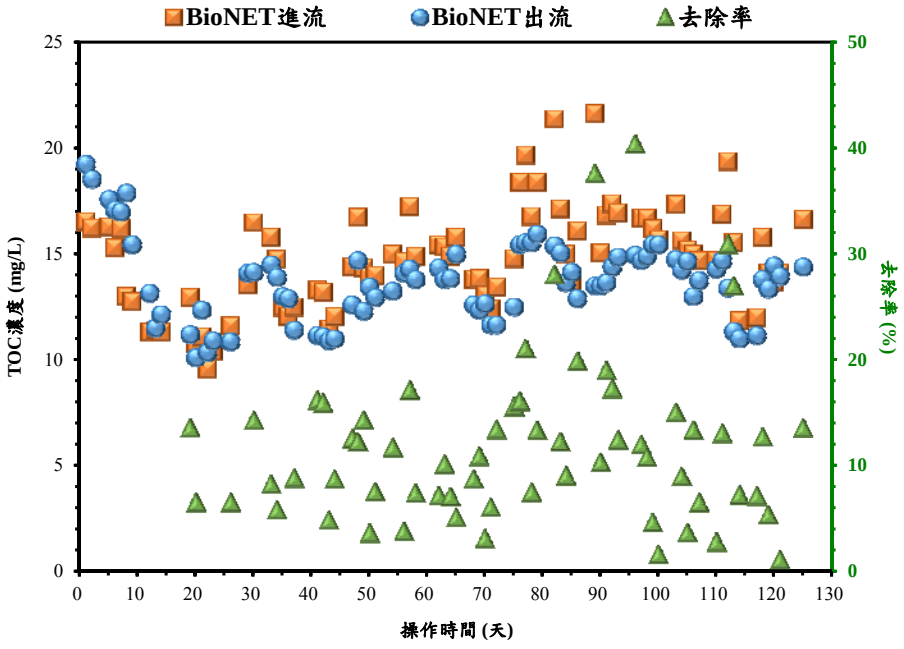


圖 3　實驗室反應槽之 TOC 濃度及去除率變化趨勢

圖 4 為 COD 濃度及去除率之變化趨勢。進流水之 COD 濃度介於 27-81 mg/L；出流水 COD 濃度介於 29-64 mg/L。出流水 COD 平均濃度為 43.6 mg/L，COD 平均去除率為 17.8%。圖 5 為濁度及去除率之變化趨勢，自反應槽啟動第 64 天開始監測。進流水之濁度介於 1.7-50 NTU；出流水之濁度介於 0.8-3.4 NTU。出流水平均濁度為 1.5 NTU，濁度平均去除率為 59.8%。

實驗室測試期間，反應槽前 60 天的水力停留時間為 24 小時，後 65 天則縮短為 12 小時。由試驗結果顯示，縮短水力停留時間(增加負荷)對於 TOC、COD 及濁度之去除率無顯著影響，反應槽可穩定操作，且試驗期間無進行排泥操作。

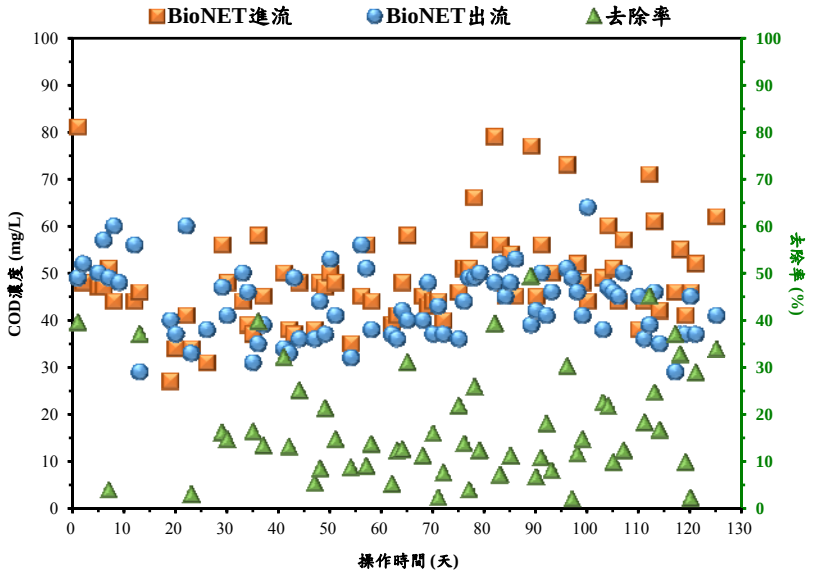


圖 4　實驗室反應槽之 COD 濃度及去除率變化趨勢

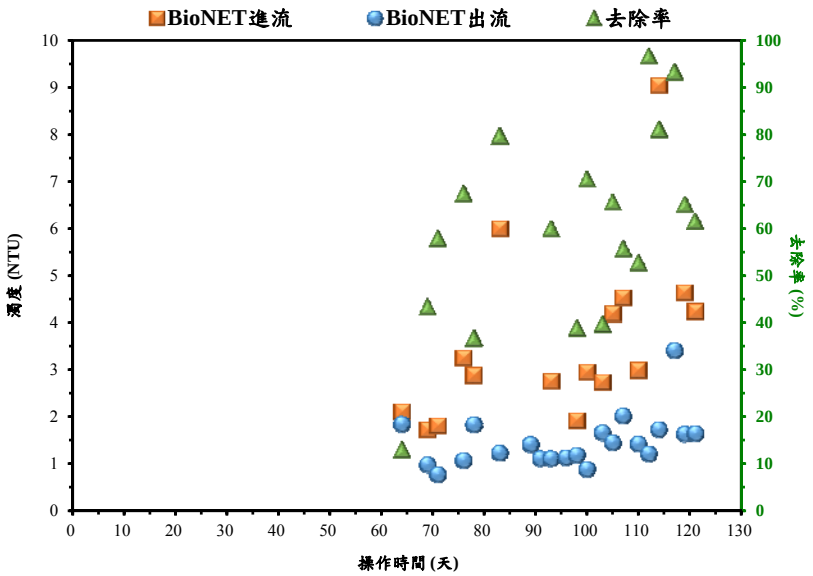


圖 5　實驗室反應槽之濁度及去除率變化趨勢

本研究另於案例廠建置一套 BioNET 模型廠，反應槽有效體積為 30 m^3，進行長期測試。圖 6 顯示，進流水 TOC 濃度介於 10.9-20.9 mg/L，出流水之 TOC 濃度介於 10.8-17.9 mg/L，反應槽 TOC 平均去除率為 7.7%。

圖 7 為反應槽之濁度及去除率變化趨勢。由於案例廠二沉池之放流水含有大量可目視上浮膠羽，濁度介於 4.2-16 NTU，反應槽濁度平均去除率為 41.4%，出流水平均濁度為 6.4 NTU。另，亦監測淤泥密度指標(Silt density index, SDI)，如圖 8 所示。模型廠測試期間，進流水 MSDI(Modified silt density index)介於 31-110，出流水 MSDI 介於 20-50，已大幅削減。

模型廠測試期間，為測試水力負荷的影響，反應槽之水力停留時間由前 120 天的 6 小時，大幅縮短為 2 小時，並接續進行 125 天的長期測試。各項水質數據顯示(圖 6-8)，反應槽於高負荷操作下，出流水 TOC、COD 及濁度均能保持穩定，不受影響，顯示 BioNET 技術能有效攔阻懸浮固體物，並同時進行部份有機物的降解，且不需頻繁排泥，適合做為微濾、超濾等薄膜技術的前處理單元。

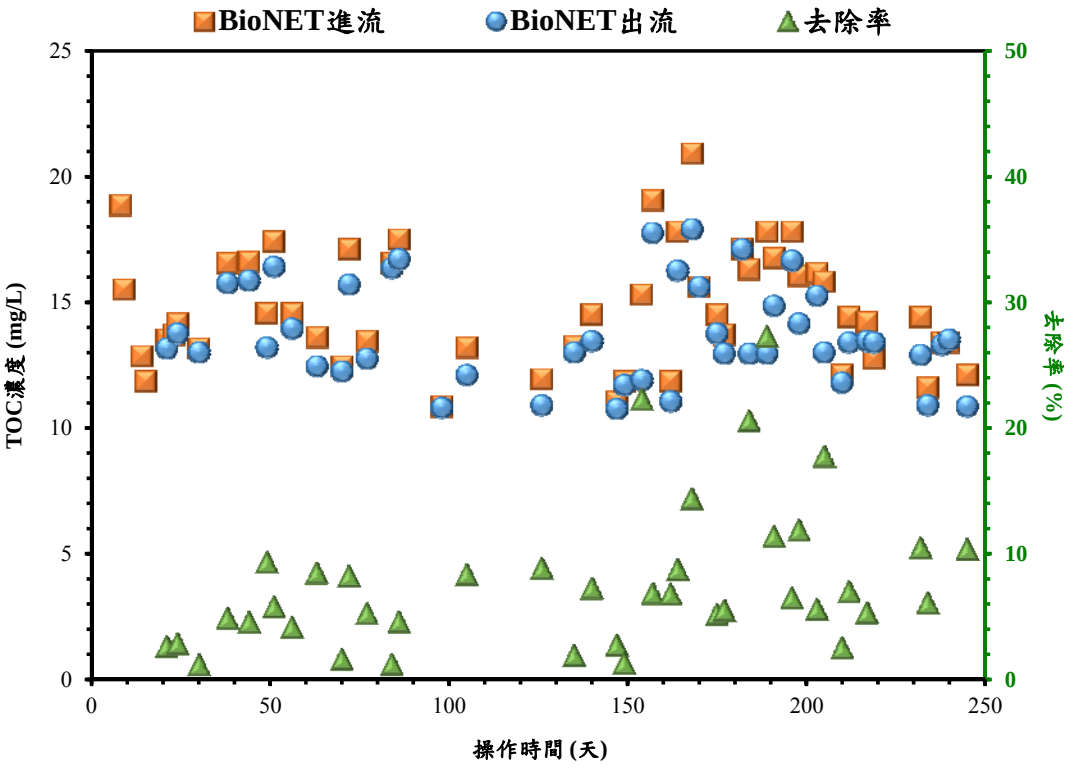


圖 6　模型廠反應槽之 TOC 濃度及去除率變化趨勢

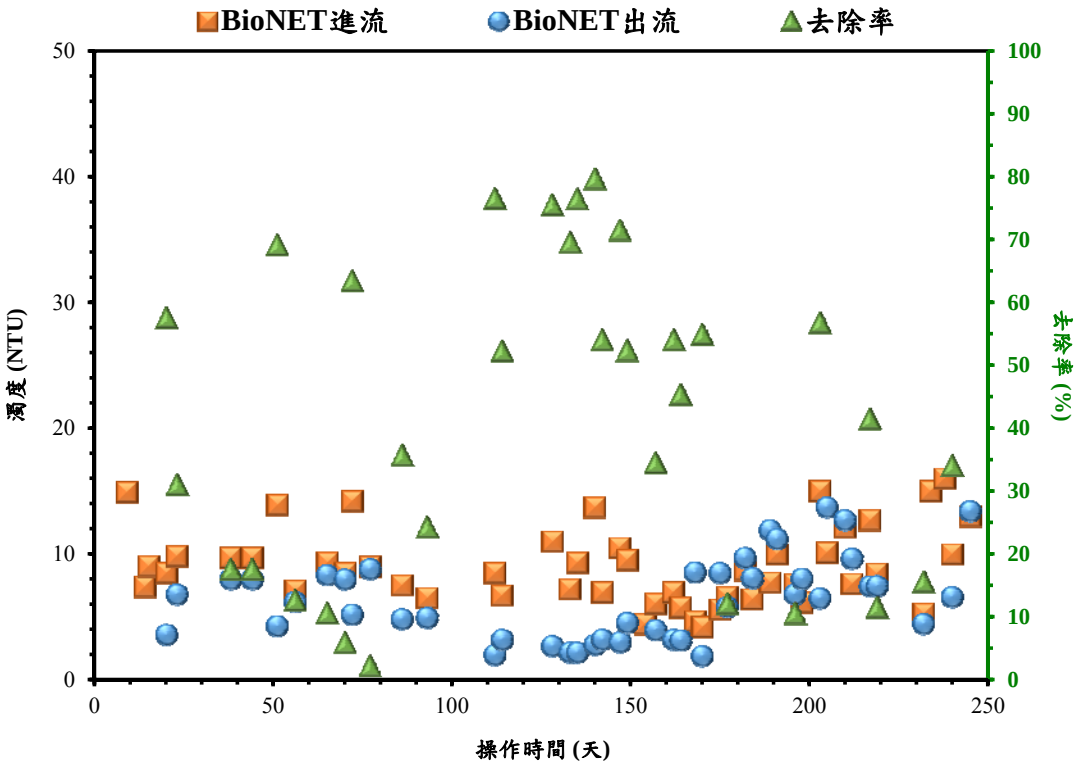


圖 7　模型廠反應槽之濁度及去除率變化趨勢

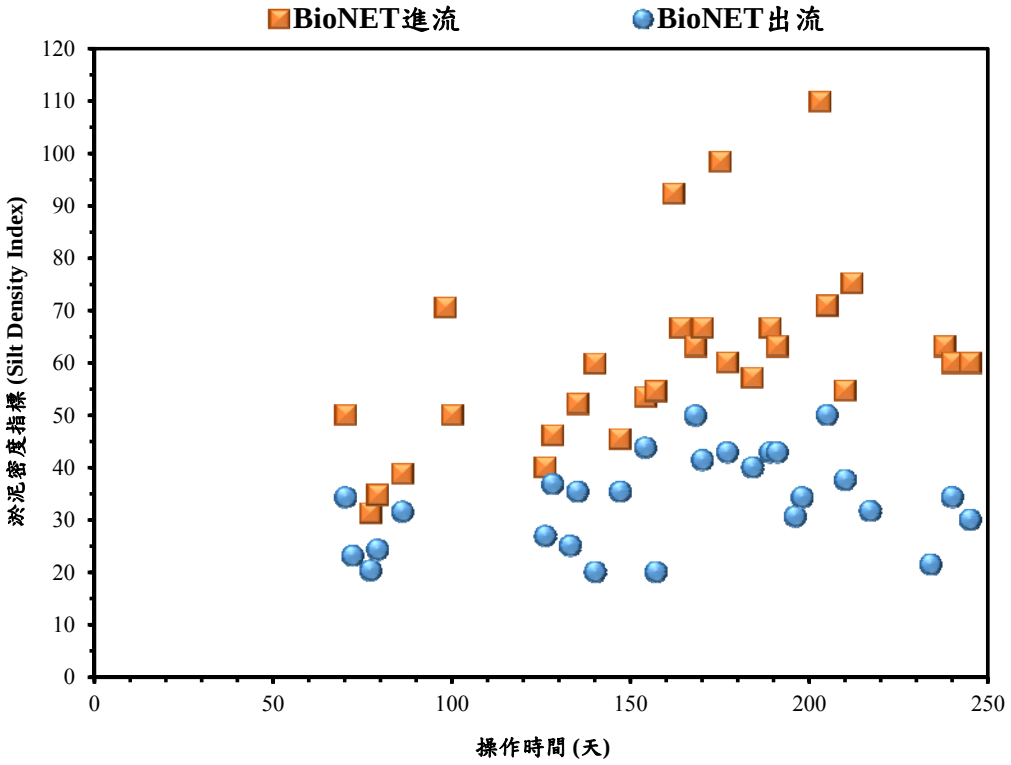


圖 8　模型廠反應槽之淤泥密度指標變化趨勢

圖 9 所示為使用 HPSEC 分析模型廠進、出流水有機物特性。由反應槽進、出流水之圖譜變化趨勢，可觀察到出流水中 Biopolymer 大分子的訊號大幅下降，且 Humic acid 及 LMW acids 的訊號也略減，推測擔體上附著的微生物可能具備降解此類物質之特性，需深入探討。

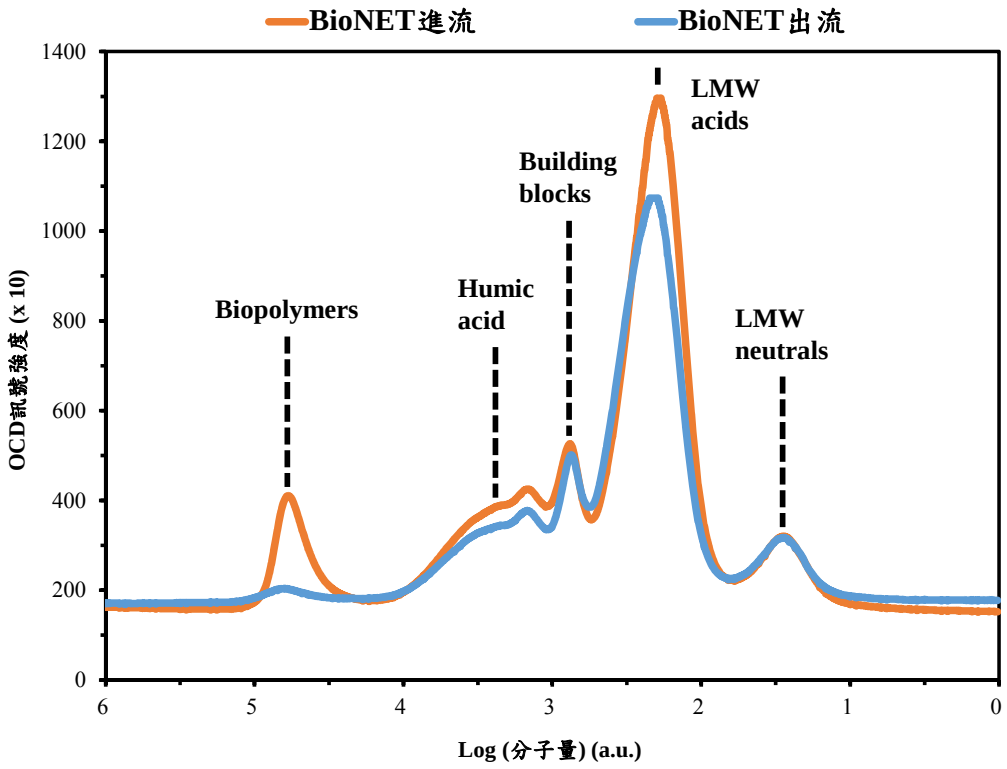


圖 9　模型廠反應槽進流水及出流水之 HPSEC 圖譜

四、結　論

案例廠放流水經 125 天實驗室試驗，反應槽出流水 TOC 平均濃度為 13.7 mg/L，平均去除率為 11.9%；COD 平均濃度為 43.6 mg/L，平均去除率為 17.8%。第 64 天起開始監測濁度，出流水濁度平均值為 1.5 NTU，平均去除率為 59.8%。

另進行 245 天模型廠試驗，反應槽($30m^3$)進流水 TOC 濃度介於 10.9-20.9 mg/L，出流水 TOC 濃度介於 10.8-17.9 mg/L，TOC 平均去除率為 7.7%。進流水之濁度介於 4.2-16 NTU，平均去除率為 41.4%。進流水 MSDI 介於 31-110，出流水 MSDI 可大幅降低至 20-50。由 HPSEC 分析發現，模型廠出流水中 Biopolymer 大分子的訊號大幅下降，且 Humic acid 及 LMW acids 的

訊號也略減，推測擔體上附著的微生物可能具備降解此類物質特性，需深入探討。

綜合實驗室及模型廠試驗結果，BioNET□技術能有效攔阻懸浮固體物，並進行部份有機物的降解，且不需頻繁排泥、操作簡易，適合應用於工業區放流水回收之前處理。

五、致　謝

本研究計畫承蒙經濟部技術處科技專案計畫經費支持，僅此致謝(107-EC-17-A-22-1450)，與歐榮環保科技股份有限公司的資源協助，方能順利進行與完成，特此致上感謝之意。

六、參考文獻

1. 梁仲暉、王郁萱、朱敬平、江家菱、許國恩、鍾裕仁、趙永楠、王國樑，「全國廢污水處理廠放流水回收潛勢調查」，中興工程季刊 108 期，99 年。
2. 張王冠、鄒文源,「可壓縮擔體生物技術在水與廢水處理之研發與應用」，工業材料雜誌 350 期，105 年 2 月。
3. 鄭如涵，「混凝對天然有機物(NOM)去除之研究」，國立成功大學碩士論文，100 年。

鈣鹽-鋁鹽及鈣鹽-磷酸鹽化學沉澱法除硼之應用及限制

李中光*、王悅慈**、李庭慧**

摘　要

本研究是在探討鈣鹽-鋁鹽及鈣鹽-磷酸鹽化學沉澱法在除硼方面之應用及限制，研究過程除探討沉澱劑之莫耳比、反應時間及反應溫度等操作參數對除硼之影響外，亦探討了相關沉澱劑之除硼機制並對其在實際應用上之潛能及可能遭遇之困難作了一些討論，以供廠商未來在選擇相關處理技術時之參考。

【關鍵詞】硼、鈣鹽-磷酸鹽法、鈣鹽-鋁鹽法

---

*萬能科技大學環境工程系　教授

**萬能科技大學環境工程所碩士

一、前　言

在自然界中，硼通常以硼酸、硼酸鹽或者硼矽酸鹽礦的形式存在。硼的應用極其廣泛，工業上除了用於製造玻璃、鈾料、琺瑯、皮革、紙、黏合劑、炸藥及清潔劑的製造外，亦可使用於消毒、殺蟲及防腐。另外，含硼廢水在電子產業和光電產業亦廣泛存在，例如晶圓半導體之摻雜物、偏光板製造廠中作為清洗劑之硼酸，製造印刷電路板、研磨觸控面板強化玻璃等。上述這些行業均會排放出濃度不等之含硼廢水，至於含硼廢水之處理方法則包含有化學沉澱法、硼選擇性離子交換樹脂、逆滲透膜技術、吸附法、電混凝法、萃取法及上述各方法的組合技術等。

硼之管制標準目前是 1ppm，雖然放流標準早已訂定，但由於之前環保單位並未嚴格執行稽查，因此一般排放含硼廢水之廠商並未進行積極之處理，導致放流水之硼含量往往遠大於放流標準。但隨著環保單位稽查強度之加嚴及環保署所公告硼將分三階段管制的實施(分別為 109.07.01，12 ppm；112.07.01，10 ppm；115.07.01，5 ppm)，再加上目前對硼之去除並無真正有效及符合經濟效益之方法，因此發展有效之去硼方法已刻不容緩。另一方面，若由廠商所申報之水污染防治措施計畫中可知大部分廠商由於對硼之去除方法欠缺認知，因此大都便宜行事，仍以化學混凝方法作為去除硼之主要方法且對硼之去除率往往評估過高(甚至高達 60~70%)，顯有誇大不實之嫌。由於廠商現有之廢水處理設備大都具有化學混凝程序，因此在面臨如何讓硼濃度達到放流水標準之條件下，又要避免投資過大成本，則如何對現有之化學混凝設備或操作條件進行調整以達到上述目的已是相當重要之議題，在這方面，化學沉澱法除硼之技術應是可考量之重點。

本研究即是在探討鈣鹽-鋁鹽及鈣鹽-磷酸鹽化學沉澱法在除硼方面之應用及限制，研究過程除探討沉澱劑之莫耳比、反應時間及反應溫度等操作參數對除硼之影響外，亦探討了相關沉澱劑之除硼機制並對其在實際應用上之潛能及可能遭遇之困難作了一些討論，以供廠商未來在選擇相關處理技術時之參考。

二、各種化學沉澱法之回顧及測試結果

化學沉澱法是經由添加化學藥劑以形成低溶解度之硼鹽進而去除廢水中之硼，此法一般應用於含高濃度硼之廢水(例如大於 25 g/L)，早期常用之沉澱劑包含有 $Ca(OH)_2$，MgO，$(NH_4)_2CO_3$ 及 Na_2CO_3 等[1]，但隨著相關研究的進展，目前可選用之沉澱劑及其去硼效果已有大幅變化及進展，如下所述。

(一) 傳統化學混凝法

文獻中使用傳統化學混凝法來去除廢水中硼之研究並不多見。Yilmaz 等人[2]曾使用氯化鋁作為混凝劑以探討 pH 值、硼初始濃度、鋁鹽添加量及反應溫度對於化學混凝去除硼之影響。在最適之操作條件下，其對硼之最高去除率約達 25%。在國內之研究方面，林孟儒及張維欽[3]曾使用硫酸鐵、PAC 及氯化鐵作為混凝劑，以探討混凝劑添加量及 pH 值對於去硼之影響。研究發現，PAC 在三種混凝劑中具有最高之去除率，但其所產生之污泥亦較多，另一方面，三種混凝劑均在 pH 8-9 時具有最高之去硼率，其中 PAC 具有最高去硼率 45%。在硼初始濃度效應方面，隨著混凝劑添加量的增加，三種混凝劑對硼之去除率亦增加，但仍以 PAC 對硼具有最高之去除率，且當硼初始濃度為 500 mg/L 時，其對硼之去除率甚至高達 80%。另外，許振峯等人[4]亦曾以氯化鐵，硫酸鋁及氫氧化鈣作為化學沉澱劑以探討化學混凝法對硼之去除效果。研究發現，氯化鐵、硫酸鋁及氫氧化鈣對硼之去除率約分別為 10.5~17%、11.8~20% 及 5.6~15.5%。綜合來說，三種藥劑在一般加藥量下，對硼均未有明顯之去除效率，但當將氯化鐵添加量提高至 47 g/L 時，由於氯化鐵水解產生足量的 $Fe(OH)_3$ 可與硼吸附及產生共沉降鍵結，因此硼之去除率可提升至 85%。

(二) 添加氧化劑

成大黃耀輝研究團隊[5-7]曾探討氧化劑對化學沉澱處理高濃度含硼廢水之影響。研究結果指出由於過硼酸根離子 BO_3^- 會水合而形成含有兩個過氧鏈組成的環狀二聚體，而此一陰離子將具有較穩定之結構，因此先將含硼化合物氧化成過硼酸化合物將有利於添加鈣鹽化學沉澱對硼之去除。在以雙氧水作為氧化劑的情況下，實驗結果指出四種鹼土金屬離子對硼之去除效率依下列順序增加：Mg^{2+}(37.6%) < Ca^{2+}(85.2%) ≈ Sr^{2+}(86.2%) < Ba^{2+}(98.5%)，且各種離子對硼之去除效率和 pH 值之關係並不一致：鎂離子是在 pH 10 才開始有明顯之去除效率，而鈣、鍶及鋇離子則是在 pH 7

時開始有明顯之去除效率，並在 pH 9 後趨於常數值。在以氯化鋇作為混凝劑及 Ba/B 莫耳比為 1 及 pH 為 10 之情況下，硼之去除率將隨過氧化氫添加量之增加而明顯提升，當 H_2O_2/B 之莫耳比達到 1.5 時硼之去除率將達到最大值 96%。在相關專利方面，由黃國豪等人[8]基於上述原理且為了盡量將硼濃度降低以利後續高階分離技術之處理，因此使用二階段式化學混凝處理，同時為了降低污泥量及避免浪費第二階段所添加而未參與反應之絮凝劑，特別將第二階段所產生之污泥部分迴流至原廢水，相關處理流程如圖 1 所示。

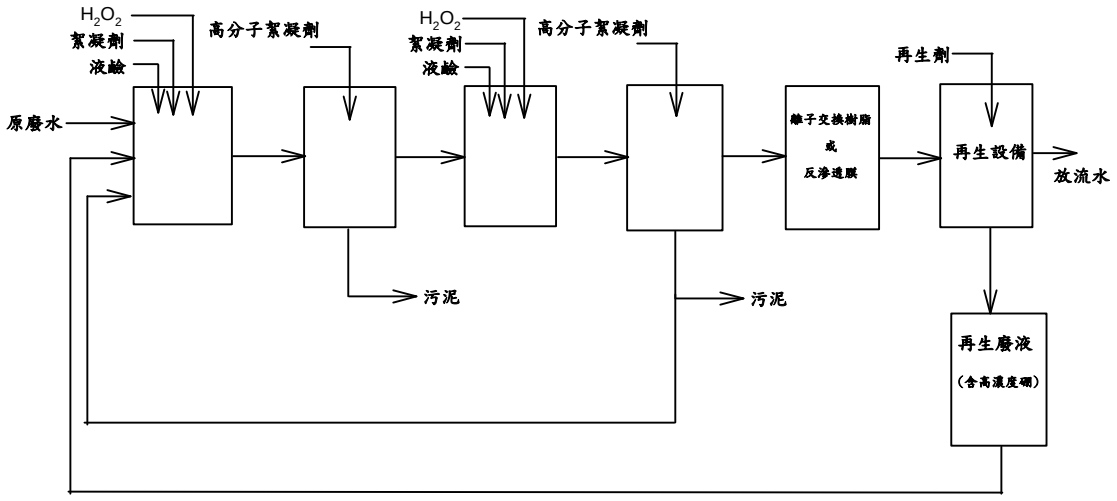


圖 1 黃國豪等人[8]之"含硼廢水的處理方法"專利

(三) 微波水熱礦化法(鈣鹽-磷酸鹽法)之回顧及測試結果

Itakura 等人[9]於 2005 年參考硼酸鹽之形成過程而首先使用水熱礦化法以氫氧化鈣為礦化劑及以磷酸作為由鈣鹽和硼酸所產生之偏硼酸鈣再溶解之抑制劑，將水中之硼酸沉澱成可回收再利用之偏硼酸鈣($Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$)。研究結果指出在熱處理溫度 130℃，反應時間 14 小時，經由添加 3 克之氫氧化鈣及 1.5 克之磷酸至硼初始濃度為 500 ppm (30 ml) 之溶液中，經由形成偏硼酸鈣沉澱物，可使水中硼之去除率達 99 %。針對此法，他們亦提出相關之形成機制，如下所述：(1) $Ca_2B_2O_5$ 是經由 $B(OH)_4^-$和 $Ca(OH)_2$ 間之脫水反應而形成。(2) 由於和上一步驟進行水熱脫水反應，$CaHPO_4 \cdot H_2O$，將會轉換成 $CaHPO_4$。(3) 一部分 $CaHPO_4$ 將會穩定的轉換成 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，而且其將會在 $Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$ 沉澱物表面形成。

在國內之研究方面，劉兆歡與駱尚廉[10]亦曾使用水熱法以氫氧化鈣為礦化劑，使其與水中之硼酸根離子結合形成偏硼酸鈣沉澱以去除水中之硼。實驗結果發現當只加入氫氧化鈣且合成廢水之硼濃度較低時(例如 50 ppm)，其去除效率並不理想，但當同時添加氫氧化鈣及磷酸時，由於磷酸會與氫氧化鈣合成氫氧基磷灰石覆蓋在偏硼酸鈣上，以防止偏硼酸鈣再溶解，因而提高廢水中硼之去除效果。實驗結果也指出最佳操作參數為在 pH 9 之情況下以 130℃ 加熱 30 分鐘，除硼效率可高達 99%。蔡皓程與駱尚廉[11,12]則是探討利用微波水熱礦化作用以產生結晶沈澱來回收水中硼之可行性。研究結果發現在單純添加氫氧化鈣條件下，反應 10 分鐘後可達 90% 的回收效率，且沈澱物經 XRD 分析可觀察到偏硼酸鈣($Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$)結晶之衍射峰。當同時添加氫氧化鈣與磷酸時，可於 10 分鐘內達 99%的去硼效率，且經由對沈澱物進行 XRD 分析可知有數種磷酸鈣($CaHPO_4 \cdot H_2O$，$CaHPO_4$ 及 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)結晶物產生。另外，他們也分別測試三種預處理貝殼在此種硼回收方法中之應用潛能，實驗結果顯示，預處理牡蠣殼之硼處理效率最佳，其可於 10 分鐘內達到 95%之硼去除效率，而預處理文蛤與蜆殼則與單純添加氫氧化鈣之結果類似，僅達到 90%之硼去除效率[13]。綜合來說，微波水熱法所需之反應時間要比傳統加熱法短得多，另外，此法無論於使用商用藥劑之添加條件下，抑或於預處理貝殼添加條件下，水中硼回收皆具有 90% 以上之回收效率，而於實際應用時，仍需考慮水體之酸鹼值、硼初始濃度以及其他干擾物質之量以做出適當調整，進而達到最佳硼回收效果。

水熱礦化法的缺點是需要在高溫下操作，因此如何利用上述之成果以發展更低溫操作之除硼技術是相當值得探究的課題。Yoshikawa 等人[14]曾探討於室溫下添加 $Ca(OH)_2$ 及 $(NH_4)_2HPO_4$ 在氫氧基磷灰石形成反應下硼之移除機制及氨對上述機制之影響。基本上，氫氧基磷灰石之形成反應可用下式表示：

$$10Ca^{2+} + 6HPO_4^{2-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6H^+$$

為了使氫氧基磷灰石之結晶更完全，水溶液之 pH 值需維持在 9 以上。另一方面，由於 $B(OH)_3$ 是弱酸，在 pH 大於 12 的情況下，大部分之 $B(OH)_3$ 將會解離變成 $B(OH)_4^-$，而氫氧化鈣將會和 $B(OH)_4^-$ 反應形成 $Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$ 且此化合物將會和氫氧基磷灰石產生共沉澱，因此在使用氫氧化鈣及磷酸鹽以共沉澱法除硼時，溶液之 pH 值亦需維持在高於 12 之高鹼性環境。綜合上述，可知經由產生氫氧基磷灰石之過程來除硼時，溶液之 pH 值需維持高於 12。於此情況下，使用氫氧化鈣及磷酸鹽類($Ca(OH)_2$

+ K_2HPO_4，$Ca(OH)_2$ + K_2HPO_4 + NH_4Cl，$Ca(OH)_2$ + $(NH_4)_2HPO_4$)其去硼速率明顯高於傳統方法且經由計算亦可知前者之去硼效率亦高於後者。

圖 2 所示即為硼去除率隨沉澱劑莫耳比之變化情形。由圖可知下列結果：(1) 隨著 P(磷)/B(硼) 莫耳比之增加硼去除率大約是隨之增加，且在 P/B 趨近 3/1–4/1 時達到最高值，但當 P/B 達 5 時，硼去除率反而下降，意謂過多的磷反而不利於硼之去除。(2) 在固定 P/B 的情況下，硼去除率隨 Ca/B 莫耳比之變化則和 P/B 之莫耳比有密切關係。在 P/B = 1 時，硼去除率隨 Ca/B 莫耳比之增加先上後下。在 P/B = 2 時，硼去除率隨 Ca/B 莫耳比之增加的變化並不明顯。當 P/B = 3/1–5/1 時，硼去除率隨 Ca/B 之增加而增加，且對 P/B = 3/1 而言，當 Ca/B 大於 6 時，硼去除率即趨於穩定(約達 98%)，對 P/B = 4/1 而言，則當 Ca/B 大於 8 時，硼去除率即趨於穩定(約達 98%)，對 P/B = 5/1 而言，則當 Ca/B 大於 12 時，硼去除率才接近達 90%。在這些情況下，硼去除率之所以會趨於穩定主要是由於磷酸鹽已反應完畢，因此添加更多之鈣鹽已無法進一步提高硼之去除率。(3) 另外，值得注意的是，在鈣鹽-磷酸鹽系統之去硼過程中，溶液之pH值一定要控制在 10 以上才有利於硼之沉澱去除。由於氫氧化鈣屬強鹼，且由量測添加沉澱劑後溶液之pH值可發現其值均在 10 以上，因此實驗過程中並未添加液鹼以進行 pH 值之調整。

如前所述，鈣鹽-磷酸鹽之去硼機制主要是鈣鹽會和硼酸根離子產生偏硼酸鈣沉澱，而磷酸鹽則會和鈣鹽在偏硼酸鈣沉澱上產生會抑制偏硼酸鈣沉澱再溶解之氫氧基磷灰石沉澱。依此機制可知鈣鹽之添加量一定要大於磷酸鹽之添加量才會有較高之硼去除率。此點也說明了為何隨著 P/B 莫耳比之增加(例如 3/1–5/1)，達到最高硼去除率之 Ca/B 之莫耳比亦會隨之增加。至於 P/B = 1/1–2/1 時 Ca/B 之莫耳比對硼之去除率幾乎無影響則是由於磷酸鹽之添加量不多，因此 Ca/B = 4 時鈣鹽已足以和所添加之磷酸鹽反應完畢，再多添加鈣鹽已無磷酸鹽可供反應產生氫氧基磷灰石沉澱，純屬浪費而已。

圖 3 所示為硼去除率隨反應溫度之變化情形。由圖可知硼去除率隨溫度之增高而增高，且在 40℃ 以上時趨於穩定。如前所述，在鈣鹽-磷酸系統中要有高的硼去除率則往往需在高溫(130℃)及長時間(14 小時)下才能達成，而由上面之實驗結果則可知經由添加適當之磷酸鹽的確可大幅降低反應所需之溫度。另一方面，實際應用時由於需在 40℃以上才有高的硼去除率，因此應採用分流處理，於廢水剛排出還在較高溫度時即進行沉澱處理，必要時，仍需進行加熱以提高反應溫度及硼去除率。圖 4 所示為硼去

除率隨反應時間之變化情形。由圖可知反應時間 30 分鐘時即有相當不錯之硼去除率，此也意謂經由添加適當之磷酸鹽不但可降低反應溫度，亦可大幅降低反應時間。實際應用時，若硼濃度較高時則較保險的反應時間可採 60 分鐘以盡量降低硼濃度，減少後續處理單元之處理負荷，而 60 分鐘的化學沉澱處理對一般廢水廠之操作來說仍在可忍受之範圍內。

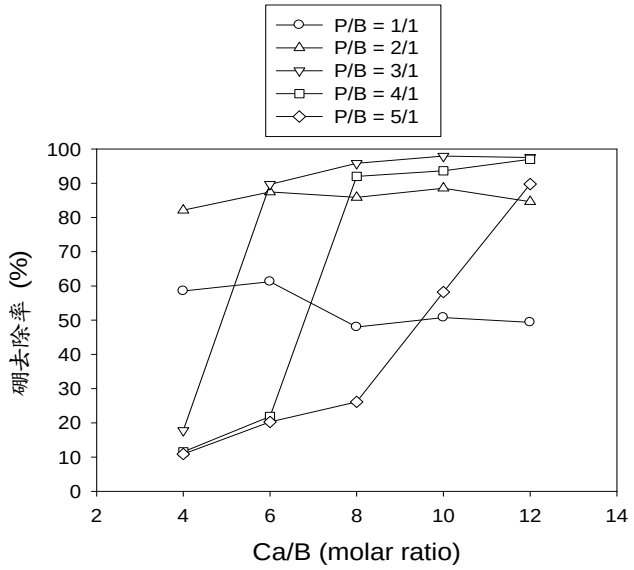


圖 2　氫氧化鈣-磷酸鹽系統中，硼去除率隨沉澱劑莫耳比之變化情形。硼初始濃度約 333–372 ppm，反應時間 2小時，反應溫度 40℃

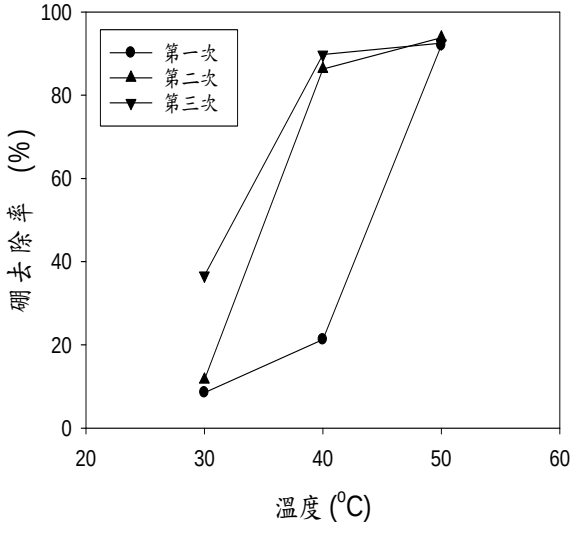


圖 3　氫氧化鈣-磷酸鹽系統中，硼去除率隨反應溫度之變化情形。硼初始濃度約 370 ppm，Ca：P：B = 12：5：1，反應時間 2小時

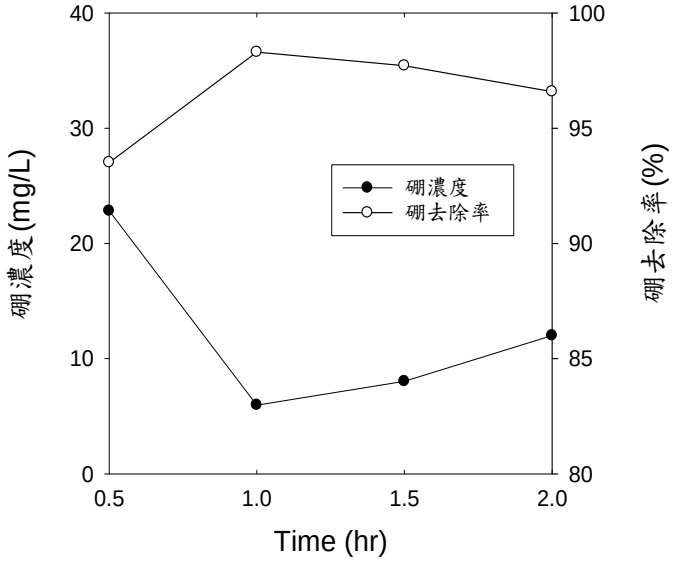


圖 4　氫氧化鈣-磷酸鹽系統中，硼去除率隨反應時間之變化情形。硼初始濃度約 370 ppm，Ca：P：B = 12：5：1，反應溫度 40 ℃

使用化學沉澱法去除硼離子時相當困擾的一個問題即是除了去硼外，其對水中其它共存之陰離子污染物(例如磷酸根離子、硫酸根離子、氟離子、氯離子、硝酸根離子、亞硝酸根離子)可能亦會有沉澱去除效果，此不但會干擾硼之去除效果，亦會增加藥品使用量及污泥產生量，因此相當值得測試。表 1 所示即為鈣鹽-磷酸鹽共沉澱法在陰離子混合物中對各種陰離子之去除效果，由表可知各陰離子之去除率依下列順序遞減：PO_4^{3-} > F^- > SO_4^{2-} > 硼 > Cl^- > NO_3^- > NO_2^-，換句話說，去除率和陰離子所帶電荷大約成正比；在這其中，硼之去除率在氫氧化鈣-磷酸鹽系統中可達 60.0%，而在氯化鈣-磷酸鹽系統中則可達 62.2%。針對上述之結果，有幾點事項需特別注意：

雖然鈣鹽-磷酸鹽系統對硼之去除效果已較一般化學混凝法對硼之去除率(最高約 25%)要來得高，但若和上述僅有硼酸存在下硼之去除率相較，其對硼之去除率已大幅下降，由此可見共存陰離子干擾之嚴重性。針對此種結果，其主要原因是來自於某些陰離子很容易和鈣離子產生各種鈣酸鹽沉澱，因此各種陰離子之去除率將和其產生鈣鹽沉澱之難易有密切關係，換句話說，所產生之鈣酸鹽其溶解度越小者，則其對應之陰離子將有較高之去除率。依此觀之，由於磷酸鈣($K_{sp} = 1 \times 10^{-27}$)、硫酸鈣($K_{sp} = 2 \times 10^{-5}$)及氟化鈣($K_{sp} = 3 \times 10^{-11}$)之溶解度均較氯化鈣、硼酸鈣、硝酸鈣及亞硝酸鈣要來得低，因此其相對應之陰離子將具有較高之去除率。

如表 1 所示，使用溶解度較高之氯化鈣作為沉澱劑時，由於其所解離

之鈣離子除了可供較易產生鈣酸鹽沉澱之陰離子進行沉澱反應外，其尚有鈣離子之餘額可供硼離子進行沉澱反應，因此其將具有較高之硼離子去除效率。此一結果和單成份之去硼效率有極大之差異，未來在進行實際應用時可列入考慮。

為了克服共存陰離子之干擾，可添加過量之鈣鹽，但此恐會增加污泥量，尤其對於溶解度較低之氫氧化鈣更是如此，因此溶解度較高之氯化鈣可能是較佳之選擇。

表 1　等莫耳(9.25×10^{-3}) 陰離子混合物在 Ca：P：陰離子= 12：5：1，反應溫度=40℃，反應時間 = 2 小時下各陰離子之去除率。其中括號外之值為使用 $Ca(OH)_2$，括號內為使用 $CaCl_2$

陰離子	初始濃度 (mg/L)	殘餘濃度 (mg/L)	去除率 (%)
硼	89.6	35.9(32.8)	60.0(62.2)
F^-	192	26.3(28.6)	86.3(85.1)
Cl^-	324	323(7836)	0.3(－)
NO_2^-	378	366(359)	3.2(3.0)
PO_4^{3-}	792	ND(ND)	100(100)
NO_3^-	531	522(505)	1.7(4.9)
SO_4^{2-}	827	386(346)	53.3(58.2)

(四) 鈣鹽-鋁鹽共沉澱法以除硼

鈣鹽及鋁鹽是廢水處理過程中化學混凝程序常用之混凝劑，由文獻可知當廢水中缺乏硫酸根離子時，其所產生之沉澱物主要為水鋁鈣石，而當水中富含硫酸根離子時則其沉澱物主要將為鈣礬石。此結果意謂添加鈣鹽及鋁鹽除可有效去除水中之硫酸根離子外，在產生水鋁鈣石或鈣礬石的過程中也會伴隨有陽離子及陰離子之去除效果。其中對陰離子之去除而言，水鋁鈣石是透過顆粒表面(帶正電)之表面吸附或陰離子對位於層間之氫氧根離子的直接取代效應來完成，而鈣礬石則主要是透過陰離子對位於柱間之硫酸根離子的直接取代效應來完成。基本上，水鋁鈣石具有類似層間複金屬氫氧化物之結構，其層間距離將可膨脹以崁入較大之陰離子，但鈣礬石層間距離之膨脹則由於其層為柱狀型而受到限制。由於結構及吸附機制的差異，水鋁鈣石和鈣礬石對各種陰離子之去除率也有很大之差異，如表 2 所示。由表 2 可知，對產生水鋁鈣石之沉澱物而言，各陰離子去除率之大小順序為：PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > 硼 > NO_3^- > NO_2^-，而對產生鈣礬石之沉澱物而言，各陰離子去除率之大小順序則為：PO_4^{3-} > 硼 > F^- >

NO_3^- > NO_2^- > Cl^- > SO_4^{2-}。對沉澱物為水鋁鈣石而言，由實驗結果可知陰電荷較高之陰離子會被優先去除，因此磷酸根離子及硫酸根離子幾乎完全被去除，值得注意的是，磷酸根離子除了會和水鋁鈣石進行陰離子交換及吸附作用外，其還可與鈣離子產生氫氧基磷灰石沉澱，另外值得注意的是，由於人工廢水是上述陰離子之混合物，因此亦可能產生鈣礬石沉澱，而磷酸根離子則可能和鈣礬石中之硫酸根離子產生置換反應。至於硫酸根離子，除了會產生鈣礬石沉澱外，其亦可與鈣離子產生硫酸鈣沉澱，因此磷酸根離子及硫酸根離擁有最高之去除率是可預期之事。而同為單價之陰離子中，氟離子由於除了會和水鋁鈣石(或鈣礬石)產生陰離子交換外，其亦會和鈣離子產生氟化鈣沉澱，因此去除效果最好。氯離子由於會和水鋁鈣石(或鈣礬石)產生氟氏鹽沉澱，去除率位居第四，而硼之去除效果僅為54% 排名第五，至於硝酸根離子及亞酸根離子之去除率則僅分別為 29.9%及 9.7%。但對產生鈣礬石之沉澱物而言，除了磷酸根離子、硼及氟離子擁有高去除率外，其他陰離子之去除率皆乏善可陳，此一結果顯示出鈣礬石對陰離子的高選擇性，而此一特性對於選用鈣礬石來去除硼將具有相當重要之應用潛能。

表 2　等莫耳(9.25×10^{-3}) 陰離子混合物在 Ca：Al：陰離子 = 30：10：1(12：3：1)，反應溫度 25 (30)℃，反應時間 2(2)小時下各陰離子之去除率，所形成之沉澱物主要為水鋁鈣石(鈣礬石)

陰離子	初始濃度 (mg/L)	殘餘濃度 (mg/L)	去除率 (%)
硼	99(90.3)	45.6(2.8)	54.1(96.9)
F^-	125(154)	22(11.8)	82.4(92.3)
Cl^-	292(284.6)	103(290.1)	64.7(-1.9)
NO_2^-	395(383.7)	356.3(386.1)	9.7(-0.6)
PO_4^{3-}	750(1345)	0(0)	100(100)
NO_3^-	553(524.9)	442.9(501.9)	19.9(4.4)
SO_4^{2-}	831(948)	4.2(1097)	99.5(15.7)

由表 2 可知雖然均是使用鈣鹽-鋁鹽之化學沉澱系統，但所選用之藥品稍有不同所產生之沉澱物即有巨大差異，而反應在陰離子去除率上的差異則是選擇性的不同。對去除磷酸根離子而言，兩種沉澱物皆適合；對去除硫酸根離子而言，選用不含硫酸根之鋁鹽直接形成鈣礬石是較安全之選

擇，較易操控，若要選擇含硫酸根之鋁鹽來去除硫酸根離子，則須精準控制硫酸根離子之添加量，以使廢水中之硫酸根離子能完全進入鈣礬石之結構內而完全被去除。至於氟離子由於很容易和鈣離子產升氟化鈣沉澱，氟離子之去除有很大一部分是來自此沉澱之貢獻，但由於鈣礬石對氟離子之去除率仍大於水鋁鈣石沉澱物，因此仍以選用鈣礬石沉澱物為佳。對氯離子而言，很明顯的是水鋁鈣石之去除率要遠優於鈣礬石，因此當然以選用產生水鋁鈣石之鈣鹽及鋁鹽為佳。在這些測試的陰離子中，較受矚目的應是硼之去除。

由表 2 之結果可知鈣礬石除了對硼有相當高之去除率外，對其他陰離子亦有相當低之選擇性，因此若純粹考慮硼之有效去除則鈣礬石沉澱法應是可考慮之化學沉澱除硼法。在處理含硼廢水之相關專利方面，日本因含硼廢水處理的迫切性較高，NEC 很早就開始進行含硼廢水處理之研究，並且發佈了幾項有關硼去除之專利，包含新型螯合纖維法，NE-BF 法及 NE-B 法；其中新型螯合纖維法主要是利用 Chelest Corporation 所製造之 Chelest Fiber® 纖維狀吸附劑進行水中硼之吸附螯合，而被吸附濃縮於吸附劑上之硼則可經由對吸附劑進行再生程序後再進行硼酸之精製作業，回收再利用硼酸，此法之最大優勢是污泥量低。NE-BF 法主要是用於同時處理廢水中之氟及硼，在處理過程中，由於廢水中氟硼酸等四氟硼化合物 BF_4 中之硼分子和氟分子是相當穩固地結合在一起，為了能分別除硼及氟，在進到處理系統前需先於常溫下使用鋁藥劑將 BF_4 分解爲硼分子和氟分子，由於不像傳統分解法需要加熱，因此可節省能源。至於 NE-B 法(見圖 5)則是以傳統混凝沉澱法為基礎並結合下列三種技術：消石灰二段添加、汚泥回送及低溫預處理來處理含硼廢水，處理後廢水之硼濃度可小於 10 mg/L，可符合日本放流水標準。在處理過程中，除了去硼以外，可同時去除重金屬類(砷)、懸浮物質、氟及磷。此法適合用於處理垃圾焚化廠水洗煤煙所產生之廢水及燃煤火力發電廠排煙脫硫設備所產生之廢水。其實 NE-B 法若從其所使用之原料，消石灰及鋁藥劑，及所宣稱之適用廢水即可知其所採用之基本原理即為鈣礬石沉澱，換句話說，應用所添加之消石灰及鋁藥劑，再配合廢水中已存在之硫酸根離子來產生鈣礬石沉澱。在產生鈣礬石沉澱的過程中，不但去除硼也同時去除廢水中之硫酸根離子，如上所述，所產生之鈣礬石亦可同時去除重金屬類物質、懸浮物質、氟及磷，達成多種目的。操作過程中的污泥迴流應是著眼於消石灰之溶解度不高，為使其利用率盡量達最大化及降低污泥量而採取的因應措施，至於廢水先經冷卻處理則意謂溫度越低越有利於反應之進行，另一原因則可能是

為了降低添加消石灰時所導致的廢水溫度上升。

雖然使用鈣鹽-鋁鹽沉澱法來去除廢水中之有害陰離子是操作簡易且可能毋須再添加處理設備之可行方式，但仍須注意下列幾點：

(1) 化學沉澱法的主要缺點就是藥品費用及污泥量的增加。針對藥品費用，由於合成水鋁鈣石及鈣礬石之主要原料有鈣、鋁、硫酸及鹼度，因此應仔細檢視廢水中已存有這些元素之量以調控降低須額外添加之量以降低藥品費。搭配此作法的另一項工作就是一定要作沉澱實驗以獲得最適加藥量及最佳去除率之數據。針對污泥量之降低，若鈣鹽是使用氫氧化鈣，則由於其溶解度並不高(約 8%)，因此污泥中可能有部分是未溶解之氫氧化鈣所貢獻，因此除了需考慮調配消石灰溶液之濃度外，亦可考慮污泥迴流，除了可再利用未反應之氫氧化鈣外，亦可降低污泥量。

(2) 沉澱反應需在偏鹼情況下才有利於水鋁鈣石及鈣礬石之生成(若是考慮去硼，由於硼酸在 pH 為 9 時大部份是以 $B(OH)_4^-$ 存在，此時才會有去除效果)，因此若鈣鹽是使用溶解度較高且較安全之氯化鈣則尚需添加液鹼以保持 pH 值在 10 以上，此將增加藥品費用。

(3) 有研究發現處於非晶態之鈣礬石具有更多可交換之硫酸根離子，進而有較高之陰離子去除率，因此可思考將反應條件設定於非晶態鈣礬石生成之條件以提高陰離子去除率。

(4) 廢水處理過程中若為連續處理則加藥量相當難控制，因此若要處理較難去除之陰離子時(例如硼)，建議盡量採分流處理及批次處理以提高加藥量控制之精確度及提高陰離子處理效率。另一個常見的問題是廢水中之干擾陰離子濃度可能非常高(例如硫酸根離子濃度可能高達數萬 ppm)而硼之濃度卻非常低(例如十幾 ppm)，此時加藥量將非常難估算且所添加之藥品可能大部分用於和干擾陰離子產生沉澱物而非和硼產生沉澱，此不但使得硼之去除率下降，亦會大幅增加藥品費及污泥量。針對此種情況，或許可考慮先用硼選擇性離子交換樹脂將硼處理至符合放流標準，而離子交換樹脂再生所排之高濃度含硼廢液再使用化學沉澱法處理並將上澄液或濾液迴流至廢水處理廠進行後續之處理。

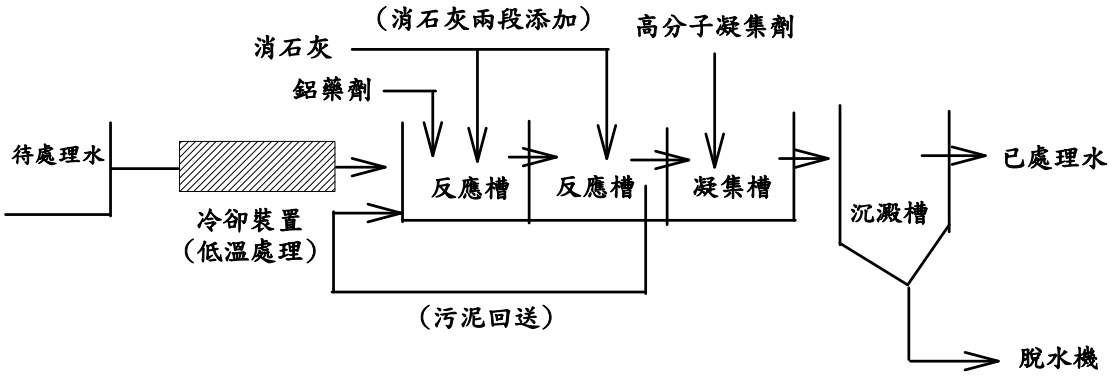


圖5　NEC 所發佈之高效率含硼廢水處理技術(NE-B法)之處理流程

下面說明反應溫度及反應時間對水鋁鈣石及鈣礬石去除硼之影響。圖 6 所示為在形成水鋁鈣石的情況下，硼去除率隨反應溫度之變化情形。由圖可知硼去除率隨溫度之增高先增高再降低，且在 30 ℃以上變化並不大。如前所述，在 NEC 所發佈之 NE-B 法中需先經過熱交換之低溫處理以提高除硼效果，此可能暗示此一沉澱反應是為放熱反應(當然也有可能是為了降低來自添加氫氧化鈣所導致之升溫現象)，因此低溫將有利於沉澱之生成。若就圖 6 所示之結果來看，反應溫度超過 30 ℃後之除硼效率的確有此趨勢，但 25 ℃至 30 ℃間除硼效率之大增則仍有待進一步之確認及解釋。圖 7 所示為產生鈣礬石之系統中，硼去除率隨反應溫度之變化情形。和前述產生水鋁鈣石的系統一樣的是產生鈣礬石的系統對硼之去除率也是隨著隨溫度的提高而降低，從 30 ℃提高到 50 ℃時，硼去除率將由 99% 降至 91%。若依此結果來看，實際應用時的確應將廢水之溫度降得越低越好，但值得注意的是，隨溫度升高硼去除率下降之幅度已大幅縮小，意謂對溫度之要求將較為寬鬆，而這也使得未來實際應用時將有較大之操作空間。圖 8 所示為在形成水鋁鈣石的情況下硼去除率隨反應時間之變化情形。由圖可知反應時間 60 分鐘後硼之去除率才會較趨於平緩，此種結果可能和氫氧化鈣之溶解度較低有關係，由於溶解度較低，可能需較長的反應時間才能趨於穩定。實際應用時，若硼濃度較高時則較保險的反應時間可採 90 分鐘以盡量降低硼濃度，減少後續處理單元之處理負荷。圖 9 所示為產生鈣礬石之系統中，硼去除率隨反應時間之變化情形。由圖可知反應時間 30 分鐘時即有相當不錯之硼去除率，且在 60~120 分鐘內硼去除率之變動並不大；實際應用時，若硼濃度較高時則較保險的反應時間可採 60 分鐘以盡量降低硼濃度，減少後續處理單元之處理負荷。

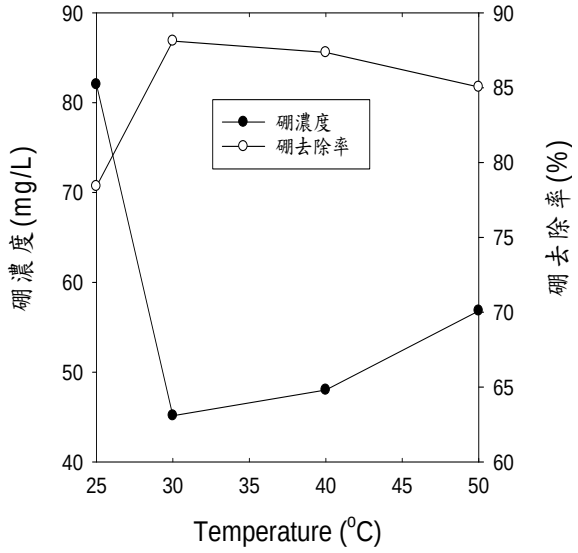


圖6　產生水鋁鈣石的系統中，硼去除率隨反應溫度之變化情形。硼初始濃度約376 ppm，Ca：Al：B = 16:8:1，反應時間　2小時

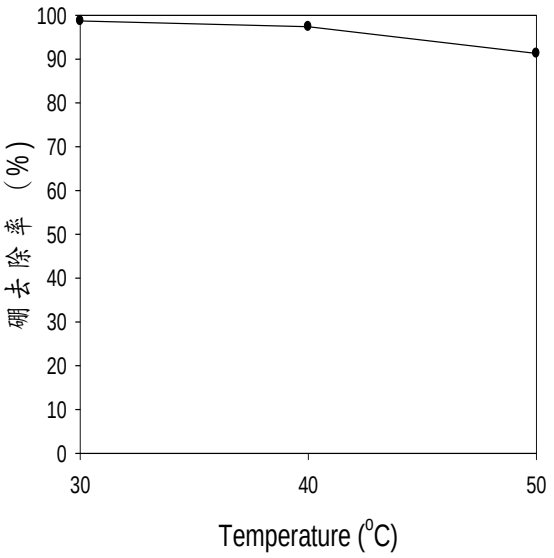


圖7　產生鈣礬石的系統中，硼去除率隨反應溫度之變化情形。硼初始濃度約380 ppm，Ca：Al：B = 12:6:1，反應時間　2小時

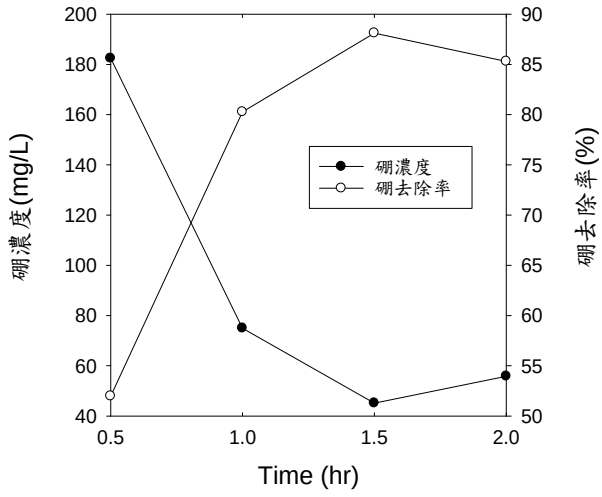


圖8　產生水鋁鈣石的系統中，硼去除率隨反應時間之變化情形。硼初始濃度約376 ppm，Ca：Al：B = 16:8:1，反應溫度　30℃

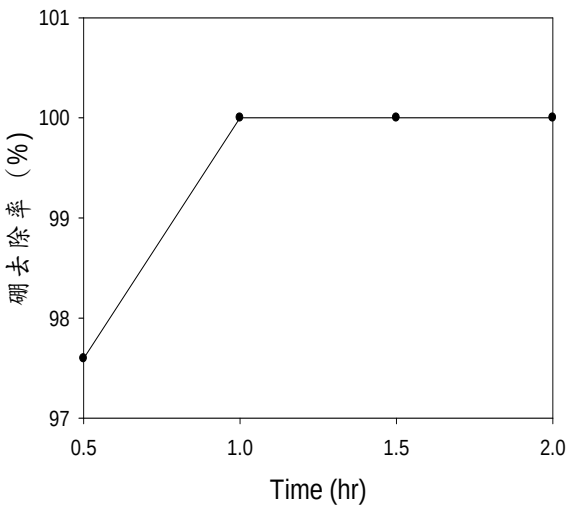


圖9　產生鈣礬石的系統中，硼去除率隨反應時間之變化情形。硼初始濃度約　380 ppm，Ca：Al：B = 12:6:1，反應溫度　30℃

三、結論

化學沉澱法除硼可在現有之化學混凝程序中針對設備及加藥種類及加藥量作適度之修正即可達成，因此在實務上具有相當大之應用潛能。而在實際操作上則應注意 pH 值應偏鹼性(pH 值在此扮演兩個角色，一是穩定氫氧基磷灰石(鈣鹽-磷酸鹽法)或鈣礬石(鈣鹽-鋁鹽法)之形成，二是穩定欲去除之硼是以陰離子形態存在)，藥品費用及污泥量之降低，鈣鹽之選擇及加藥量之精準控制，而為獲得加藥量及硼去除率之正確資訊一定要先在實驗室進行測試，以使硼之去除效率及操作成本能獲得良好之控制及符合經濟效益。

四、參考文獻

1. US Patent 3952085, C.A. 1975, V.85, 67352.
2. Yilmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., K℃akerim, M. M., A quantitative comparison between electr℃oagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials* 149(2) (2007) 475-481.
3. 林孟儒、張維欽，「以化學方法去除廢水中硼之研究」，國立雲林科技大學環境與安全工程系碩士班 98 學年度碩士論文。
4. 許振峯、游韋倫、張婉甄、黃文鑑，「應用化學沉降及離子交換除硼技術之研究」，中華民國環境工程學會 2012 廢水處理技術研討會，2012 年，中原大學。
5. 藍韋盛、黃耀輝，「氧水對化學沉降處理高濃度含硼廢水影響之研究」雙，國立成功大學化學工程學系碩士班 100 學年度碩士論文。
6. 劉佳勳、黃耀輝，「以化學過氧沉澱(COP)技術回收含硼酸廢液研究」，國立成功大學化學工程學系碩士班 101學年度碩士論文。
7. 林睿彥、黃耀輝，「鋇系化學過氧沉澱程式回收高濃度含硼廢水中的硼」，國立成功大學化學工程學系碩士班 103 學年度碩士論文。
8. 黃國豪、黃耀輝、陳致君、彭淑惠，「含硼廢水的處理方法」，2005 年，中國專利 CN1211298C。
9. Itakura, T., Sasai, R., Itoh, H., Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization. *Water Research* 39 (2005) 2543-2548.
10. 劉兆歡、駱尚廉，「利用沉澱法及逆滲透薄膜過濾法降低 TFT-LCD 廢水中硼及碘之濃度」，國立臺灣大學環境工程學研究所 100 學年度碩士論文。

11. 蔡皓程、駱尚廉，「以微波水熱礦化法處理水中高濃度硼之研究」，國立臺灣大學環境工程學研究所 100 學年度博士論文。
12. Tsai, H.-C., Lo, S.-L., Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1431-1437.
13. Tsai, H.C., Lo, S.L., Kuo, J., Using pretreated waste oyster and clam shells and microwave hydrothermal treatment to recover boron from concentrated wastewater. *Bioresource Technology* 102 (2011) 7802-7806.
14. Yoshikawa, E., Sasaki, A., Endo, M., Removal of boron from wastewater by the hydroxyapatite formation reaction using acceleration effect of ammonia. *Journal of Hazardous Materials* 237-238 (2012) 277-282.

高級氧化-解離技術處理工業廢水中 COD、氨氮、硼與氟化物的應用

陳佑瑞*、Matthew Pankow**

摘　要

工業用水水資源節約,廢棄物污泥減廢與具體解決產業迫切需求因應政策規範之污染防治技術(處理管末氨氮、硼、COD)為高級氧化-解離技術開法發的利基點。高級氧化-解離技術同時包含加速氧化、解離、吸附、助凝一體化設計， 處理水質涵蓋批次高濃度廢水、管末廢水達標與中水回用預處理需求。處理後的水質不需要再化學混凝污泥與設備。去除污染物範圍廣包含重金屬， 常見廢水污染源 (硼、氨氮、總氮、總磷、氰化物、COD 以及氟化物) 以及鹽類 (碳酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、氯化鹽)。

該廢水處理設備能夠用來處理含有濃度為 1,000ppm 以上的汙染物的廢水。透過觸媒的濾材及複合金屬的濾材結合，該廢水處理設備具有較佳的處理效率(重金屬去除率約 95%以上; COD、氨氮、硼與氟化物去除率約 85%)。設備包含一個混合槽、一個觸媒解離反應裝置及一個助凝過濾反應裝置。該混合槽用來供含有汙染物的廢水、藥劑經過混合及氧化還原機制而獲得混合液。產生複數種過渡金屬強氧化物質與硫酸自由基氧化物，快速氧化解離污染物至小分子狀態，對水體中的有機物、各類污染物的氧化解離。在該觸媒解離程序中,將該混合液污染物與含有觸媒的濾材接觸後水中污染物被加速氧化分解後產生共沉積物質反應而獲得過濾液。在該助凝過濾程序中，將該過濾液與含有複合金屬的濾材接觸共沉積氧化物被過濾掉而獲得淨化水。

【關鍵詞】高級氧化技術、工業廢水、觸媒、氨氮

---

*宜豐工貿股份有限公司 客戶經理

**Plating International,Inc. Global Sales & Marketing Manager

一、前　言

電鍍業目前主要問題分四大類，第一類為放流水水質穩定度與處理效率不高。主要原因來自不同電鍍製程在原物料中含有硼、氨氮、氟化物，難以用傳統氫氧化物沈澱去除。第二類為批次廢棄老化液管理與清運 (化學鍍鎳、化學鍍銅、剝鎳劑、脫脂和陽極老化液)。第三類重金屬污泥廢棄物減廢，有毒污泥處理成本上升。第四類水資源耗用高，製程中水回用水比例低與技術不足。

目前難降解廢水的處理技術主要是以高級氧化技術為主，是指通過化學或物理化學的方法，反應速度快，不侷限於污染物類別，使水中的污染物直接礦化為 CO_2 和 H_2O 及其它無機物，或將污染物轉化為低毒及易生物降解的小分了物質。來彌補生物處理或物化處理負荷度不足，工業用水水資源節約，廢棄物污泥減廢與具體解決產業迫切需求因應政策規範之污染防治技術(處理管末氨氮、硼、COD)為高級氧化-解離技術開法發的利基點。

二、高級氧化程序介紹

高級氧化處理廢水技術眾多，可將其分為 Fenton 氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法、電催化氧化法和濕式氧化法、觸媒高級氧化或者串聯不同程序高級氧化技術，來滿足不同水質處理需求。由於高級氧化程序是一種氧化反應，主要藉由不同的氧化劑作用產生不同的自由基等活性中間產物[1]。表 1 為高級氧化法中常見氧化劑及其衍生自由基之氧化還原電位[2]，其中過氧化氫的氧化電位為 1.8 伏特、高錳酸鹽的氧化電位為 1.7 伏特、臭氧的氧化電位為 2.1 伏特、氫氧自由基的氧化電位為 2.8 伏特、硫酸鹽自由基的氧化電位為 2.6 伏特。使得目標污染物能夠被氧化劑直接或間接化學氧化，達到破壞污染物的效能；另外這四種氧化劑中過氧化氫、臭氧及過硫酸鹽等三種，均可以產生自由基，氧化能力較氯離子高。

表 1　高級氧化法中常見氧化劑及其衍生自由基之氧化還原電位

氧化劑	氧化電位 E^0(伏特)
氫氧自由基	2.8
硫酸根自由基	2.6
臭氧	2.1
過硫酸根	2.0
過氧化氫	1.8
高錳酸根	1.7
氯	1.4
氧氣	1.2
超氧離子	-2.4

硫酸鹽藉由過渡金屬離子活化後，會產生氧化力更強的硫酸根自由基[1] (E0 = 2.6 伏特)，其反應式[3]如下圖 1 所示。硫酸根自由基也類似類似於 Fenton 法活化產生氫氧自由基的方式，利用不同過渡金屬離子(Co^{2+}，Cu^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+}，Ce^{2+}等) 也可以將過硫酸鹽產生硫酸根自由基[4]，該方法與其他活化方式相比不用在高溫加熱或是光照紫外下進行，在一般常溫條件下即可產生硫酸根自由基，較比其它方法簡便易行，在實驗室條件下更容易實現，並且節約能源，被公認為是產生硫酸根自由基利用最普遍的方法也是最良好的方法。

文獻同時指出亞硫酸鹽藉由高鐵酸鹽產生中間態鐵（Fe（Ⅴ）和鐵（Ⅳ））快速氧化去除水中有機污染物的方法[5]，反應後產物為三價鐵和硫酸根，三價鐵具有吸附、助凝的作用，可以增強污染物的去除，在需要時後續可加入混凝劑進一步去除水中的有機污染物。硫酸根無毒無害，是水中的背景離子。

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{-}\cdot$$
$$SO_4^{-}\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$$

圖 1　硫酸鹽藉由過渡金屬離子反應式

而當 pH>8 以上的鹼性環境下，一部分硫酸根自由基開始與水中氫氧根離子反應生成氫氧自由基，此時溶液內部硫酸根自由基與氫氧自由基共同存[6] [7]，不同氧化自由基能對不同類型污染物有效由大分子氧化解離為小分子狀態。

利用觸媒高級氧化處理技術，將單種或複數種過渡金屬塗覆在過濾載體(例如：活性炭、無煙煤、石英砂...等)，來改性載體本身特性，改變原過濾材料表面性質並同時扮演過濾與觸媒反應的角色，增強其去除水中有機物、氨氮和重金屬等物質。使用一種特殊的氫氧化鐵觸媒與臭氧(或雙氧水)反應成氫氧自由基，氫氧自由基與吸附在觸媒表面上的有機物反應[8]，不僅氧化反應快，可縮短處理時間，更可減少處理設備空間的需求。

高級氧化-解離結合藥劑氧化還原與觸媒催化吸附的模組化技術。同時包含 加速氧化、解離、吸附、助凝一體化設計，設備包含一個混合槽、一個觸媒解離反應裝置及一個助凝過濾反應裝置。該混合槽用來供含有汙染物的廢水、藥劑包含複合鐵酸鹽與硫酸鹽，再經過混合及氧化還原機制而獲得混合液。複合鐵酸鹽與硫酸鹽氧化還原機制後，同時產生中間態鐵過渡金屬氧化物、與硫酸自由基，反應酸鹼值落在過程 pH 8～9，一部分硫酸根自由基開始與水中氫氧根離子反應生成氫氧自由基，同時兩種自由基共存， 快

速氧化解離污染物至小分子狀態，對水體中的有機物、各類有毒污染物的氧化解離，直至徹底地轉化為無害的無機物，如 CO_2、N_2、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、O_2、H_2O 等。

在該觸媒高級氧化程序中，將該混合液污染物與含有過渡金屬觸媒的濾材接觸後水中污染物被加速氧化分解後產生共沉積物質反應而獲得過濾液。在該助凝過濾程序中，將該過濾液與含有複合金屬鐵氧體的濾材接觸共沉積氧化物補抓無害的無機物被過濾掉而獲得淨化水。處理後的水質取代部分化學混凝污泥與設備。

三、實驗室模擬測試

高級氧化-解離針對工業水中主要污染因子的降解去除率進行分析， 並提供相關之操作參數，給量產設備做參數校正。選定測試污染源如下：

1. 常見廢水污染源 (硼、氨氮、總氮、總磷、COD 以及氟化物)
2. 鹽類 (碳酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、氯化鹽)
3. 重金屬（銅、鋅、鎳、鐵、鋁、鉻）

測試樣品常見廢水污染源與鹽類樣品濃度為 1,000ppm 與重金屬離子濃度 500 ppm 的 1 L 標準液，進行去除率測試。圖 2 為高級氧化-解離標準流程，OX/HI 藥劑包含複合的鐵酸鹽與硫酸鹽，加藥量 50ppm 混合反應 15 min，再一個觸媒解離濾材過濾及一個助凝濾材過濾程序。在該觸媒解離程序中，將該混合液與含有觸媒的濾材在溫度為 15℃ 至 35℃ 間接觸 3 分鐘，而獲得過處理後濾液，濾液進行污染物去除率分析。

圖 3 氨氮，硼，鹽類，COD 及其他常見污染物去除率在經 65~85%，圖 4 常見重金屬污染物去除率大於 95%，由實驗結果獲得高級氧化-解離流程能處理一次複數種污染物，針對有機物 COD 的氧化解離，直至徹底地轉化為無害的無機物。藥劑與污染物在觸媒吸附與助凝過濾程序反應過程中，反應後產物在助凝過程形成共沉積氧化物具備絮凝效果，來補抓無害的無機物來達污染物去除，得到淨化後的水質。

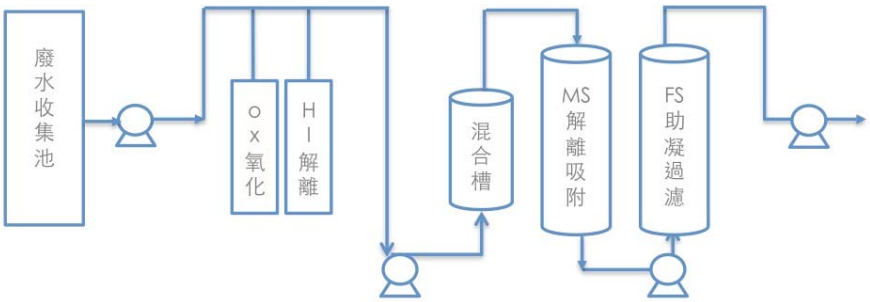


圖 2　高級氧化-解離流程如圖

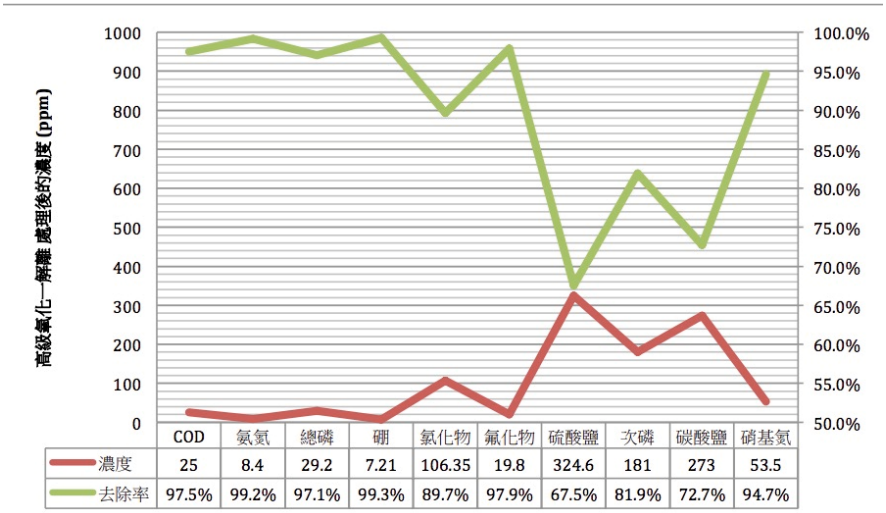


圖 3　氨氮，硼，鹽類，COD 及其他常見污染物去除率

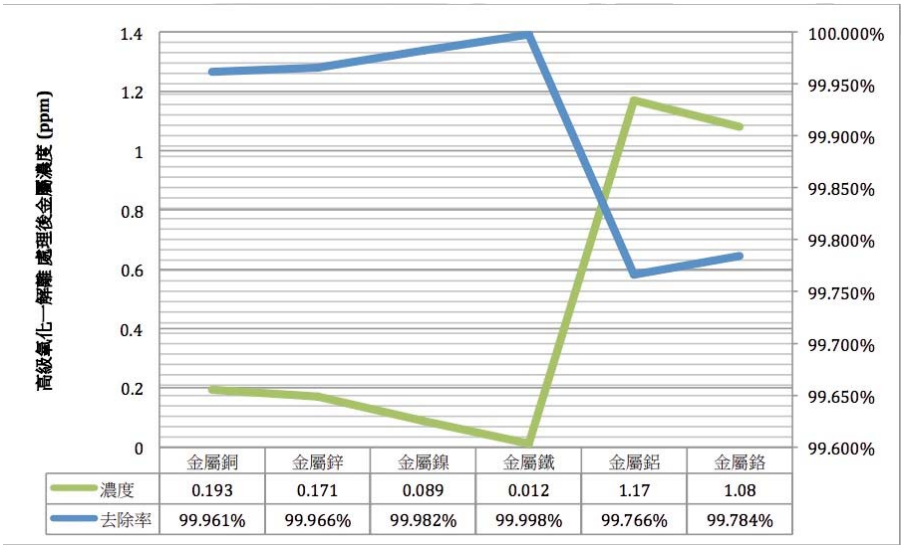


圖 4　常見重常見重金屬污染物去除率

四、實廠測試結果

案例 1 該工廠為特用化學品生產廠，排放量 1 噸/小時，現況問題為高濃廢水經過物化處理後的濾液，處理後水質無法去除水中氨氮問題與溶解性 COD 無法去除。高級氧化-解離設備再針對濾液再進行預處理減低後端廢水站負荷度，圖 5 高級氧化-解離設備現場圖，濾液廢水主要污染源包界面活性劑(COD 約 2,000ppm)，刺鼻的氨氮約 800ppm 與磷化物約 50 ppm。圖 6 特化廢水經過高級氧化-解離後結果，運轉經過 1 小後進行採樣進行水質分析。處理後水質 COD 275ppm 氨氮 74 ppm 磷 4.8ppm。有效減低綜合廢水負荷度，年節省 COD 排放量 1,000kg/年，整體相較於傳統 Fenton 高級氧化後的污泥有效減少約 50%以上。

案例 2 該電鍍廠在鎳沉池放流水重金屬與總氮無法達標的問題，處理前金屬鎳、總氮各為 1.8ppm、65ppm，經過高級氧化-解離設備運轉 1 小後進行採樣進行水質分析。處理後水質處理後 金屬鎳、總氮各為 0.06ppm、8.3 ppm 圖 7 鎳沉池放流水高級氧化-解離處理結果。放流水後端不需再加裝除鎳離子交換樹脂，避免離子交換樹脂再生液廢棄物的問題。

本技術除了藉由藥劑混合產生複數種過渡金屬氧化物與氧化自由基，同時搭配觸媒高級氧化技術，來提升氧化廢水污染物能力，最後產物為藥劑與污染物在觸媒與助凝程序反應過程中，形成共沉積氧化物補抓無害的無機物來達污染物去除。設備使用的觸媒與助凝濾材，可以重複使用，大大降低日後維護成本與廢水處理效益。



圖 5　高級氧化-解離設備現場圖

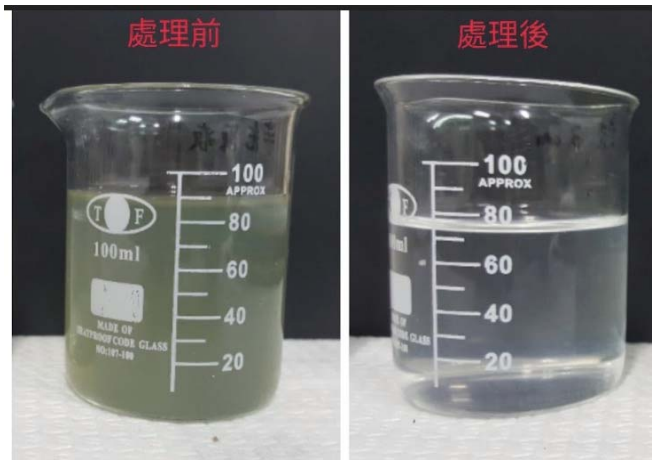


圖 6　特化廢水經過高級氧化-解離後結果



圖 7　鎳沉池放流水高級氧化-解離處理結果

四、結　論

環保政策落實與放流水達標與水資源廢棄物減廢為高級氧化-解離技術開發的利基點，系統能搭配新廠廢水設施規劃或者現處理設施整改，靈活搭配，輔導業者解決環保政策與法令對工業放流水中氨氮、硼、色度、COD與有毒重金屬，適用對象針對管末廢水達標與中水回用需求業者，定期排放批次廢棄高濃廢水業者。

高級氧化-解離處理設備使用觸媒可以重複使用，不含有毒重金屬的催化濾料，安定性高，降低設備維護成本與廢棄物問題。搭配觸媒專用氧化劑反應速率增快，達到加速氧化、解離、吸附、助凝 一體化設計，來處理工業高濃度廢水，處理後的水質不需要再化學混凝污泥與土建設備。

五、參考文獻

1. 過硫酸鹽光照反應搭配二氧化鈦光觸媒降解 TMAH(氫氧化四甲銨)之研究。中華民國環境工程學會 2010 廢水處理技術研討會。
2. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Second Edition
3. Kelly K.L.， Marley， M.C.， Sperry， K.L. (2002) In-Situ Chemical Oxidation on MTBE. Proceedings of Joint CSCE/EWRI of ASCE International Conference on Environmental Engineering. July， 21-24□
4. Liang C J， Bruell C J，Marley M C， et al .Persulfat e oxidation for in situ remediation of TCE: − . Activat ed by ferrous ion with and without a persulfatethiosulfat e redox couple[J] . Chemosphere， 2004， 55: 1213-1223
5. Method for quickly removing organic pollutants in water based on intermediate-state iron. 关小红、董红钰、王辉、范文娟、乔俊莲
6. 過硫酸鹽活化高級氧化新技術-_能源/化工_工程科技_專業資料。第 20 卷第 9 期 2008 年 9 月化學進展。
7. 活化過硫酸鹽技術的研究進展.工業水處理，2012，32(12):6-10.Liu Guifang， Sun Yaquan， Lu Hongyu， Ju Ran， Zhu Li'nan， Kang Kai. Research progress in activated persulfate technology. INDUSTRIAL WATER TREATMENT， 2012， 32(12): 6-10
8. 以觸媒高級氧化技術處理工廠含油廢水之實廠成功案例介紹。林樹榮、李怡萱、司洪濤、卓憲騰、周明顯。

改質廢棄 PAN 纖維處理光電業含砷廢水

劉傳崑*、葉美賢**、林玉寶**、李海萍**、徐毓蘭***、林畢修平****

摘　要

國內含砷工業廢水主要來源之一為 LED 相關產業，由於砷對人體有累積性毒性，故砷放流水標準也較其它污染物嚴格，一般工業含砷廢水採化學混凝方式將砷降至放流標準(0.5mg/L)後排放，但若調勻槽無法負荷尖峰排水或操作失當，即可能導致砷超標；因此，本研究構想為現廠若不採過量加藥之情境下，是否可利用簡易吸附材質將放流水中的砷去除，確保放流水符合法規要求。

本研究以廢棄 PAN 纖維(PANF)為基材並加以改質，利用改質後的 PAN 纖維(PANF-5N)吸附 LED 實廠放流水中的砷，因實廠放流水砷濃度不穩定，故以外加砷的方式使其濃度達 2mg/L 後測試。根據批次及連續管柱測試結果顯示，於 PANF 基材不變質的條件下，胺基接枝率需控制於 80~140%較佳，此時理論胺基接枝量約為 2.4~3.0mmole/g，以 Langmuir 方程式推估 PANF-5N 最大砷吸附量約 18.8mg/L，實際吸附量則約為 15.8mg/g，依實驗結果推測 PANF-5N 吸附砷是以 pseudo-second-order kinetic 進行，當 PANF-5N 吸附飽和後可以利用 0.2N 的稀硝酸脫附，脫附後之 PANF-5N 砷再吸附量會些許下降至 11.2mg/L，但於後續連續吸附/脫附實驗結果顯示，PANF-5N 即可穩定維持約 9.9~11.4mg/g 的砷吸附量，未有明顯再下降的現象。另，為降低製造材料成本，以反應液不更換之條件下連續以批次生產 PANF-5N，並以胺基接枝量>2.0mmole/g 及砷吸附量>15.0mg/L 作為監控指標，連續生產 20 批次後，PANF-5N 材料成本可下降至 16.9 美元/公斤，若可連續生產 100 批次，即可下降至約 15 美元/公斤。

【關鍵詞】PAN 纖維、LED 廢水、砷

---

*水礦科技股份有限公司 經理

**財團法人生物技術開發中心 副研究員

***財團法人生物技術開發中心 研究員

****財團法人生物技術開發中心 研員究員(退休)

一、前言

光電相關產業於製造過程中會產生砷廢水，目前處理含砷廢水的方法有混凝、離子交換、薄膜分離與吸附等，國內最常以化混處理之，但為符合0.5mg/L的法規要求，故常以過量加藥及混合其它放流水予以稀釋因應。

吸附是處理低濃度廢水中較能被大眾所接受的程序之一，利用胺基為基礎所開發的吸附劑是諸多學者的研究方向，目前研究的胺基吸附劑有(1)利用具磁性鐵化合物(Fe_3O_4, 以下簡稱為 Mag)為基材，利用 GMA、MBA、TEPA等反應成高效率的胺基吸附劑 Mag-R-5N，根據研究 Mag-R-5N 的胺基含量約為 9-17mmole/g，根據研究 Mag-R-5N 吸附 U(Ⅵ)的吸附量可達399.8mg/L；(2)利用幾丁質或其衍生物與 TEPA 反應成 Mag-R-CN，Mag-R-CN吸附 Mo(Ⅵ)、Au(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)的吸附量分別可達 529.9 mg/L、59.5 mg/L、21.5 mg/L 及 27.5 mg/L；(3)利用電偶化的方式將聚丙稀活化再與 NVF或 PAA 交叉聚合成高分子聚合物(PA)，胺基含量約達 4.6~7.3mmole/g，吸附 As 約可達 22.3mg/g[1-6]。

綜合上述，雖然 Mag-R-5N 或 PA 吸附劑的胺基含量高且再生效率佳，但以成本的角度觀察，該吸附劑成本依然偏高，因此本研究構想以工業下腳料聚丙烯腈纖維(PANF)為主體，開發新型 PANF-5N 吸附劑，並同時比較二者的吸附/再生效率與其製造成本，祈能未來工廠可在不過量加藥的情況下，可利用吸附劑吸附殘留於廢水中的砷，以改善過量加藥而造成污泥處置成本增加的問題。

二、實驗方法

1. Mag-R-5N 製備方式

Mag-R-5N 是根據 Zhao[1-3]等人的方法製備，基質為微米級(50μm)之 Fe_3O_4、分散劑為 NaCl、有機相組成為 GMA 及 EGDMA、穩定劑為 PVA、起始劑為 AIBN、溶劑為甲苯；聚合反應器是在 250rpm 及氮氣環境下製備，反應溫度為 70 度，反應時間為 2 小時，最後再增加反應溫度至 80 度反應 1 小時，反應完畢後浸泡於 70%乙醇中 30 分鐘，最後以 DI 水清洗數次，乾燥保存備用。

將上述半成品置於 TEPA 溶液中反應 6 小時，利用磁鐵將 Mag-R-5N 從 TEPA 反應液中分離，最後再以 NaCl 及 DI 水清洗後，置入真空烘箱內乾燥 24 小時，即為本實驗的對照組。

2. PANF-5N 製備方式

於反應器中置入一定量的 PANF，加入不同比例的 TEPA 溶液，於不攪拌的條件下反應過液(overnight)，反應後的 PANF-5N 即呈現淡黃色，反應程序簡化如下圖 1，利用過濾將 PANF-5N 與 TEPA 溶液分離，並利用自來水清洗數次後，再將 PANF-5N 置入稀硝酸浸泡數小時，最後再利用自來水清洗數次，置入真空烘箱內乾燥 24 小時，即為本實驗的實驗組。

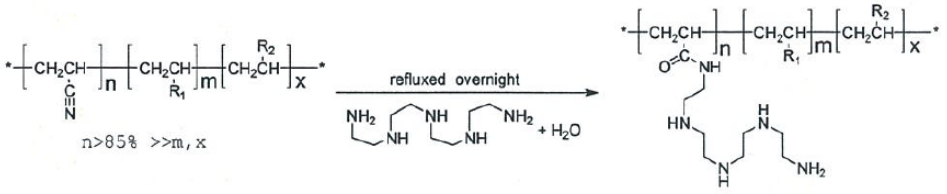


圖 1 PANF-5N 製備流程圖

3. 胺基含量測定

秤取一定量的胺基吸附劑，分別置入 0.05N 的鹽酸中反應過夜，以酚酞為指示劑，利用 0.05N 的氫氧化鈉反滴定予以定量，胺基濃度計算方式如下：

$$A_{RC} = \frac{M_1 - M_2}{W_A} \times V_A$$

其中 A_{RC} 為吸附劑上的胺基含量(mmole/g)、M_1 及 M_2 分別為起始與反應後的鹽酸濃度、W_A 及 V_A 則分別為吸附劑添加量及反應體積。

4. 接枝量測定

當以 TEPA 接枝完成後的 Mag-R-5N 及 PANF-5N，利用飽和 NaCl 及 DI 水清洗數次直至溶液達中性，置入真空烘箱乾燥，接枝率計算如下：

$$D_g(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

其中 W_f 與 W_i 分別為反應前後的重量變化，$D_g(\%)$為接枝率，D_g 會隨著胺基增加而增加。

5. 吸附/再生測試

(1)廢水來源：廢水來源為某光電廠砷系統預處理後的出流水，該廠砷出流水濃度約介於 1.13~4.75mg/L 間，本研究測試的濃度為 2~10mg/L，若出流水濃度不足以外加砷的方式因應，若濃度過則以添加自來水的方式稀釋。

(2)批次吸附：實驗的研究是在添加 0.5~1 克的吸附劑於 1L 的錐形瓶中，

其中內含 2~10mg/L、pH 2~7 的砷離子，在 150rpm 的搖盪機上反應，在所設定的反應時間後，採樣以 AA 分析水樣所殘留的砷濃度，本實驗包含了 pH 的影響、反應時間、吸附及脫附效率的測試。

(3) 管柱測試：實驗所使用的玻離管柱尺寸有 φ2.3×15 公分與 φ7.6×50.5 公分，分別填充 4 克及 167 克的 PANF-5N 吸附劑，測試前會使用 3 倍空床時間的 DI 水以 3.6BV/h 的沖提速度清洗，隨後以 pH3、2m/L 的砷廢水由上至下的方式流入管柱中，測試的空床停留時間為 3.6~6BV/h，出流液以分液收集器依所設定的時間間隔採樣，直至超出國內法規標準為止，最後再計算出吸附劑吸附量；當吸附完畢後，即以 0.2N HNO_3 以 0.5 倍進流速度下進行脫附實驗，脫附液亦採分液收集器收集後分析，直至脫附液砷濃度未明顯變化為止，即可計算出吸附劑的脫附量，最後會利用以 2 倍空床體積之 DI 水沖洗，作為第二次吸附前之預處理。本實驗的再生效率與脫附效率計算方式如下：

再生效率=(第二次吸附量/第一次吸附量) ×100

脫附效率=(再生液中的砷含量/被吸附的砷含量) ×100

三、結果與討論

1 pH 影響

下圖 2 為二種吸附劑 Mag-R-5N 與 PANF-5N 於不 pH 值下對砷去除的關係圖，實驗發現 Mag-R-5N 在 pH3 時效率最佳，大約為 83.6%，但隨著 pH 值的減少會有大幅降低的趨勢，在 pH 7 時去除率下降約 19.4%，pH2 時砷去除率降低的現象推測為 Mag-R-5N 上的胺基被質子化的程度與砷物種隨 pH 變化的影響(圖 3a)，而 pH7 去除率些為下降的原因則為電位翻轉所致(>pH6.2 即會電位翻轉)，導致 Mag-R-5N 與砷離子電荷互相排斥，為了印證推測是否合理，則將 Mag-R-5N 用於鉻的去除上，在 pH3 時，鉻分別以 90%的 $HCrO_4(-)$及 10%的 $Cr_2O_7^{(2-)}$存在(圖 3b)，若以上述的推測，Mag-R-5N 可以將鉻完全吸附，實驗驗證 Mag-R-5N 可以將鉻去除 95%以上(實驗結果未放入)。

PANF-5N 的趨勢與 Mag-R-5N 相似，當 pH<3 時吸附效果不佳，但當 pH3~7 時，吸附效果較 Mag-R-5N 佳，皆可維持 95%以上的去除率，其原因為 PANF-5N 胺基含量約 2.4mmole/g 高於 Mag-R-5N 的 1.25mmole/g 所致(約 1.92 倍)，這表示 PANF-5N 可以更有效的吸附砷。

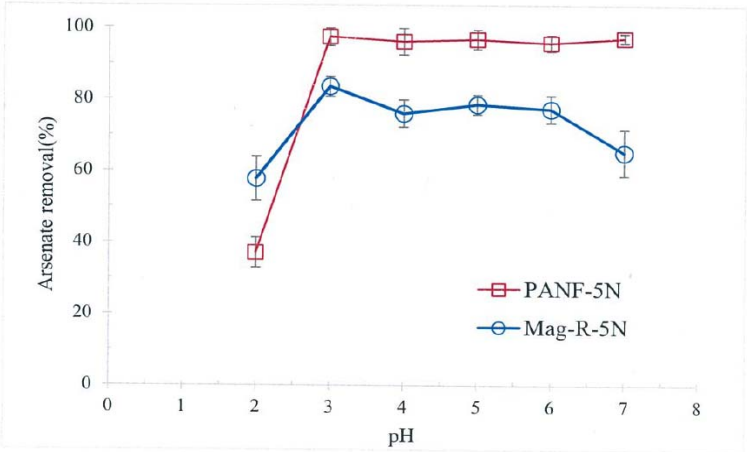


圖 2　Mag-R-5N 與 PANF-5N 於不同 pH 值下之去除率，實驗條件為室溫下各取 4 克吸附劑置於 1L 燒杯，砷起始濃度 10mg/L，反應時間 1 小時

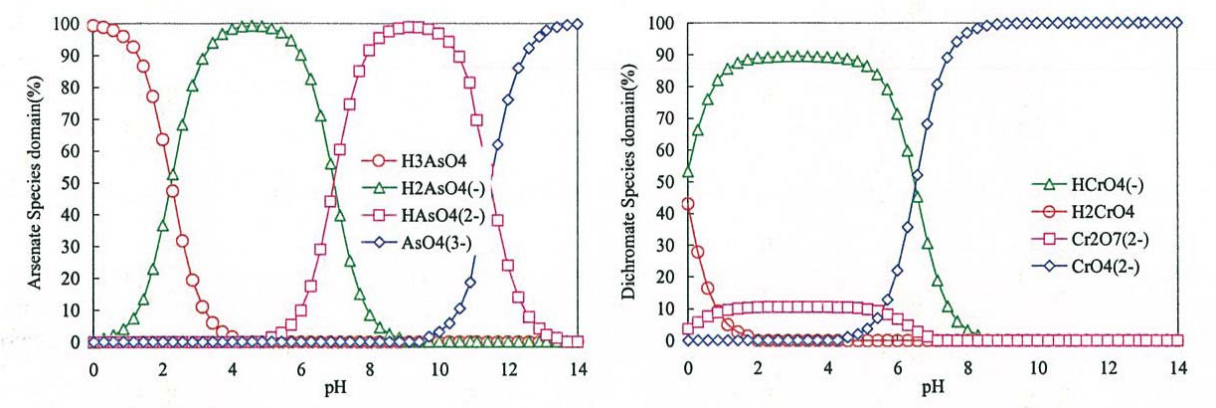


圖 3　砷(左，a)與鉻(右，b)於不同 pH 值下物種變化(MINEQL)

2　吸附及反應動力測試

下圖 4a 是 Mag-R-5N 與 PANF-5N 於 pH3 與室溫下完成的等溫吸附測試，實驗數據以 Lamguir 方程式模擬，Lamguir 方程式如下：

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{C_e}{q_m}+\frac{1}{K_{ads}q_m}$$

其中 Ce 是平衡時砷的濃度(mg/L)，qe 是平衡時砷的吸附量(mg/g)，Kads 為 Lamguir 常數，這也可代表吸附劑與砷之間的親合力，將 Ce/q 與 Ce 做圖(下圖 4b)，斜率與截距分別代表 1/qm 與 q/Kadsqm，可推測出 Mag-R-5N 與 PANF-5N 的最大吸附量分別為 13 及 18.8mg/g(約 1.45 倍)，Kads 則分別為 1.12 及 3.17，雖然 Lamquir 得到的最大吸附量與胺基含量未成等比例增加，但趨勢是相同的。

下圖 5a 及 5b 是利用 Mag-R-5N 與 PANF-5N 去除砷與反應時間的關係圖，圖中可發現 pH3 時，在 60 分鐘內 Mag-R-5N 可吸附約 74%的砷，PANF-5N 則可吸附約 98.5%，這可印證上述 PANF-5N 的吸附量及親合力優於 Mag-R-5N。

本實驗分別以假一階及假二階二種動力模式評估，其方程式如下：

$$q_t = q_e\left[1 - e^{-k_1 t}\right]$$

$$q_t = \frac{k_2 t}{1 + k2 q_e t}$$

其中 qt 為在時間 t 時砷吸附量，qe 是最大吸附量(mg/L)，k1(1/min)與 k2(g/mg-min)分別是假一階及假二階方程式常數，利用模擬後的線性結果與實驗所計算出的 qe 值互相比較後，發現 Mag-R-5N 與 PANF-5N 假二階的動力吸附模式較符實際狀況(表 2)。

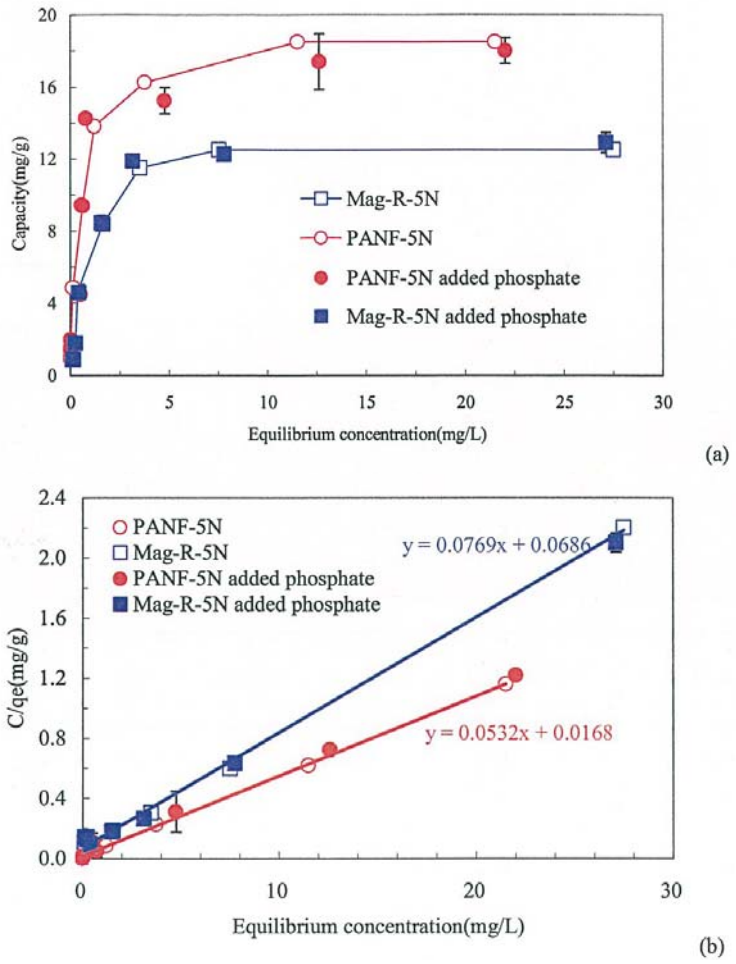


圖 4　Mag-R-5N 與 PANF-5N 之吸附平衡曲線圖(a)及線性迴歸圖(b)，實驗條件為 pH3 及室溫

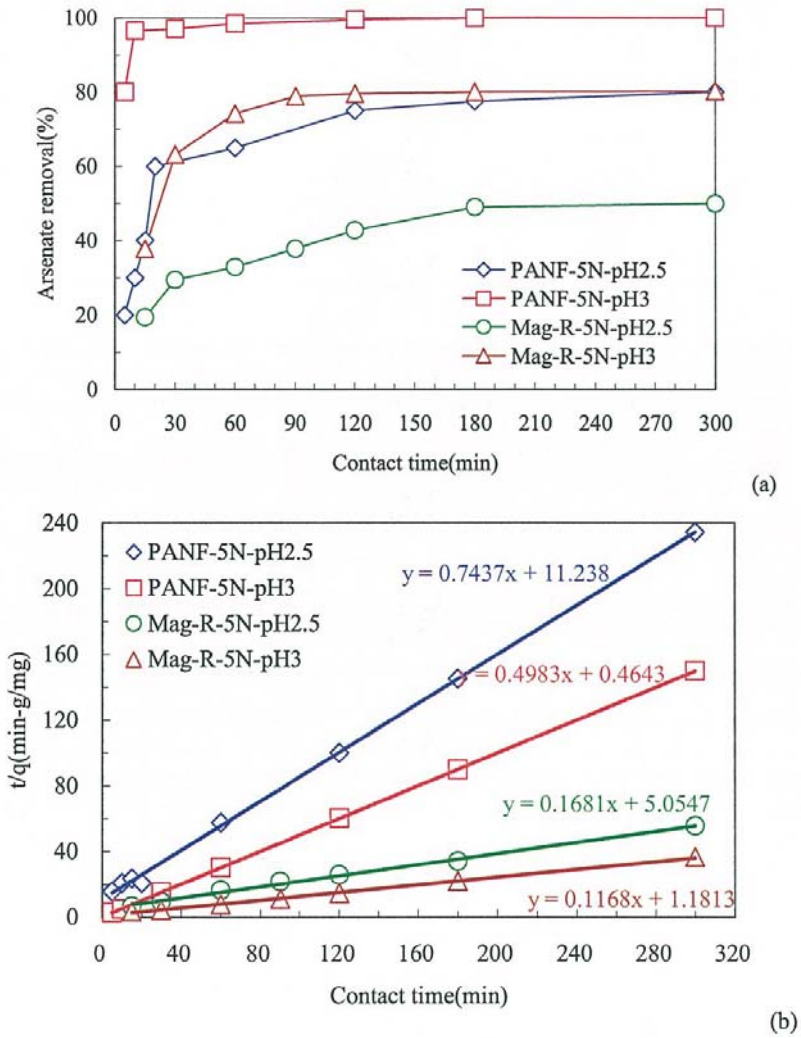


圖 5　Mag-R-5N 與 PANF-5N 之吸附時間與砷去除關係圖(a)及線性迴歸圖(b)，實驗條件為砷濃度 10mg/L(Mag-R-5N)及 2mg/L(PANF-5N)

表 2　Mag-R-5N 與 PANF-5N 吸附動力測試表

	Experiment	Pseudo-first-order kinetics			Pseudo-secord-order kinetics		
	qe(mg/g)	qe(mg/g)	K	R^2	qe(mg/g)	K	R^2
Fe3O4-R-5N	8.28	8.19	0.0286	0.923	8.56	0.0116	0.998
PANF-5N	1.99	1.92	0.0305	0.938	2.01	0.5348	0.999

3　管柱吸附測試

Mag-R-5N 與 PANF-5N 的批次實驗是利用吸附-脫附的方式連續進行 6 次(圖 6)，實驗結果發現第一次吸附量分別可達 8.25 及 15.8mg/g，以稀硝酸脫附後，第二次吸附量即下降至 5.85 及 11.25m/g，之後即可平穩維持此吸附量，Mag-R-5N 與 PANF-5N 的脫附效率及再生效率分別約達 93~95%及 69~70%間 。

從上述所得到的論點得知，增加吸附劑上的胺基含量可提升砷的去除效率及縮短反應時間，所以後續的管柱實驗即以 PANF-5N 評估各項效能，下圖 7 及表 3 為利用小型管柱(36ml)及中型管柱(1.5L)所完成的 PANF-5N 測試結果，經連續 5 天的操作下，發現在 500 空床體積時會發生貫穿，約 530 空床體積時出流水即會超過法規標準(0.5mg/L)，出流水的 pH 值可維持約 5.5~6.2 間(資料未放入)。當吸附約 550 空床體積時即達飽和(與進流水濃度相同)，飽和後僅需利用 5 空床體積的再生液(稀硝酸)可以完成再生，管柱測試的脫附效率約為 94.5~96.8%間，然而再生後的管柱再吸附量則會下降至 7.2~7.6mg/g，再生效率約 75.8~80%，此再生效率下降的現象與上述批式實驗的結果相符。

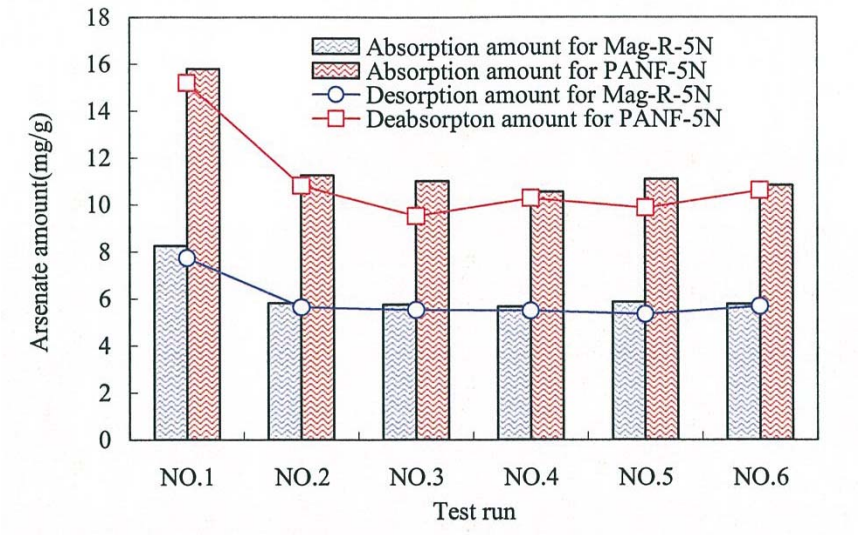


圖 6　Mag-R-5N 與 PANF-5N 連續吸附/脫附砷效率圖

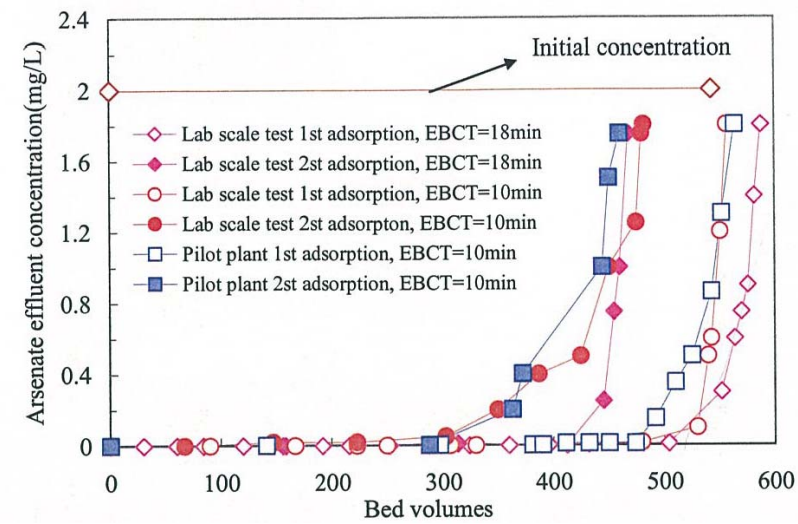


圖 7　PANF-5N 管柱吸附砷效率圖，實驗條件為 pH3 之砷濃度 2mg/L，EBCT=10 與 18 分鐘

表 3　PANF-5N 管柱效率評估表

	36ml-Lab scale column		1.5 L-pilot plant test
EBCT(min)	18	10	10
PANF-5N package(g)	4	4	167
Processing wastewater volume(L)*	20.52	19.55	783
Regeneration solution volume(L)	0.18	0.18	7.5
Desorption efficiency (%)	94.5	96.5	96.8
Concentrated concentration(mg/L)	212.6	208.5	205.1
Total absorption amount (mg)	40.5	38.9	1589.2
Regeneration efficiency (%)	80	78.2	75.8

4　成本評估

下圖 8 為利用各種方法製造不同接枝量的 PANF-5N 之實際與理論胺基含量及砷去除的關係圖，理論接枝率計算方式如下：

$$A_{TC} = \left(\frac{1-\frac{1}{1+D_g/100}}{MW}\right)\times 1000$$

式中的 A_{TC} 為 PANF-5N 理論的胺基含量(mmole/g)，D_g 與 MW 分別為接枝率(%)與 PETA 接枝上後所增加的分子量(MW=189)。圖 8 中可看出實際 PANF-5N 胺基含量與理論計算大致相符合，圖中可看出砷去除率會隨著 PANF-5N 接枝量的增加而上升，當接枝量達 80%以上時，砷的去除率會快速上升至 95%以上，同時實驗也發現，當接枝率高達 140%以上時，雖然可以維持高砷去除率，但 PANF-5N 會產生破裂現象，因此 PANF-5N 的接枝量建議控制在 80~140%間，相對於理論吸附劑上的胺基含量約為 2.4~3.0mmole/g。

下圖 9 為 PANF-5N 的製造材料成本分析(不考慮人事成本與相關能耗)，PANF-5N 在連續 20 批次製造後，製造材料成本會從原先 68.5 美元/公斤下降至 16.9 美元/公斤，接枝率與實際胺基含量分別約 85~114%與 2.15~3mmole/g 間，砷去除率可維持 95%以上的效果。

製造成本會隨連續生產批次數增加而下降，如連續生產 20 批次所需的製造材料成本約 16.9 美元/公斤，而連續生產 100 批則可以下降至 15 美元/公斤。

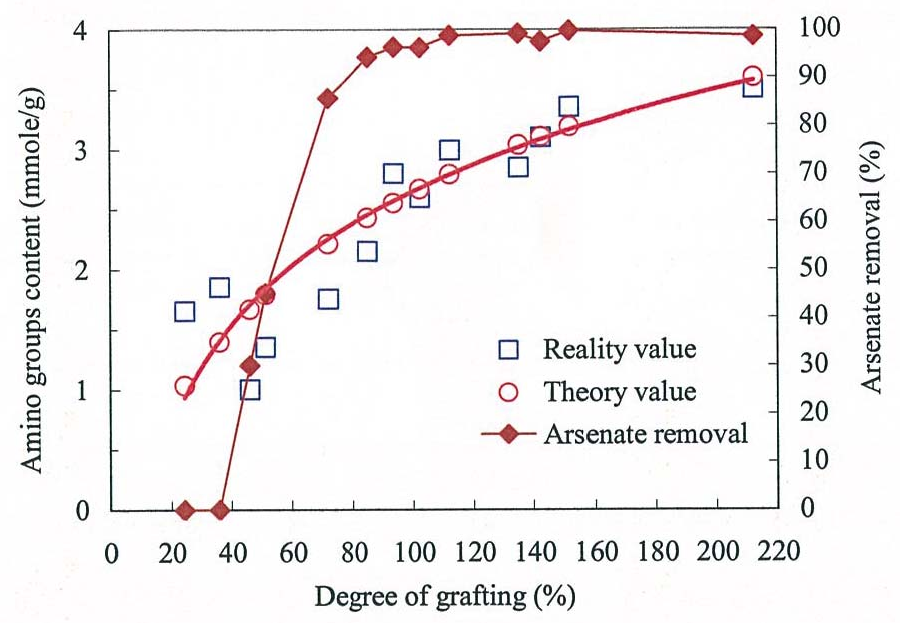


圖 8　PANF-5N 接枝率與胺基含量及砷去除率的關係圖

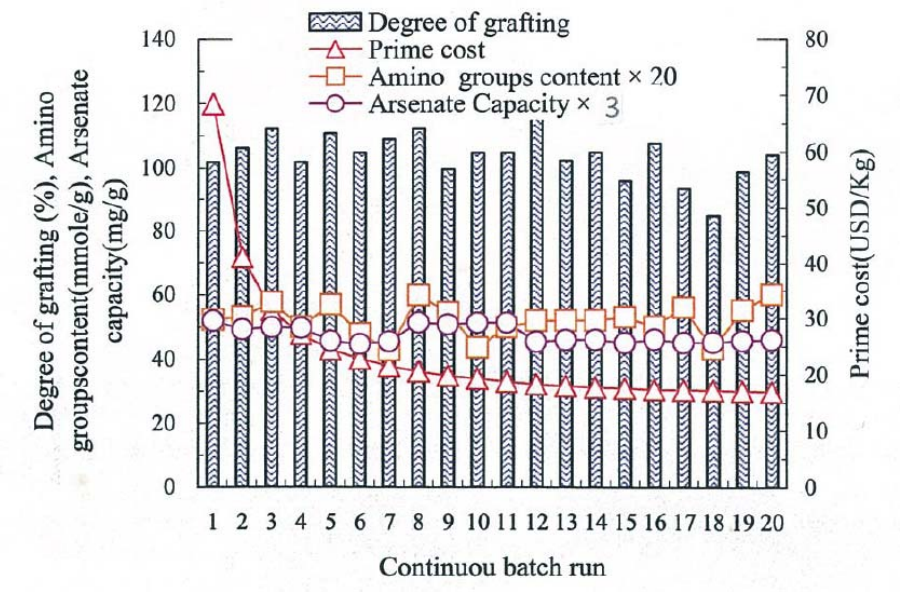


圖 9　PANF-5N 製造成本分析及其吸附效率圖

四、結　論

以廢棄 PAN 纖維為基材並加以改質成 PANF-5N 可有效吸附廢水中的砷離子，根據研究顯示胺基接枝率控制於 80~140%較佳，理論胺基接枝量約為 2.4~3.0mmole/g，以 Langmuir 方程式推估 PANF-5N 最大砷吸附量約 18.8mg/L，吸附飽和後可用稀硝酸予以再生，脫附效率約為 96%，再生效率約 80%，祈能在不過量加藥的情況下，利用吸附劑吸附殘留於廢水中的砷，以改善過量加藥而造成污泥處置成本增加的問題。

五、參考文獻

1 Yong-Gang Zhao, Hao-Yu Shen, Sheng-Dong Pan, Mei-Qin Hu, Qing-Hua Xia, “Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe_3O_4 magnetic polymer adsorbents for removal of chromium (VI) ions”, Journal of Materials Science,Vol.45, pp.5291–5301(2010)

2 Yong-Gang ZhaO, Hao-Yu Shen, Mei-Qin Hu, Feng Wei, Yun-Jie Luo, Qing-Hua Xia, “Synthesis of NH 2 Functionalized Nano-Fe $_3O_4$ Magnetic Polymer Adsorbent and its Application for the Removal of Cr (VI) from Industrial Wastewater”, Advanced Materials Research Vols. 79-82, pp 1883-1886(2009)

3 Min-Hung Liao and Dong-Hwang Chen, “Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent”, Journal of Materials Chemistry, Vol.12, pp. 3654-3659 (2002)

4 Dinesh Mohan and Charles U.PittmanJr, “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review”, Journal of Hazardous Materials, Vol.142, pp.1-53(2007)

5 Ravindra Kumar Gautan and Mahesh Chandra Chattopadhyaya, “Advanced Nanomaterials for Wastewater Remediation”, CRC Press Taylor & Francis Group.

6 Gülay Bayramoğlu and M. Yakup Arica, “Adsorption of Cr(*VI*) onto PEI immobilized acrylate-based *magnetic* beads: Isotherms, kinetics and thermodynamics study”, Chemical Engineering Journal, Vol.139, pp.20-28(2008)

生物炭碳足跡查證之研究

吳贊鐸*、黃一元**、柯禹伸***

摘　要

政府為因應氣候變遷對環境之衝擊與響應巴黎「千分之四」倡議，積極發展將「農業廢棄物」轉化成「生物炭回歸土地」之循環經濟，已蔚為新趨勢。台灣年產農產廢棄物總量約為 2,300 萬公噸，如何藉由農產廢棄物之循環農業轉化科技，以達成深度減碳之循環經濟體系。而以產品生命週期思維，推動產品碳足跡、導入環境化設計與促使產業調整為永續生產製程，已為刻不容緩之議題。國家因應氣候變遷行動綱領肆、二、(五)促進永續農業經營指出：2.推動低碳農業，促進農業使用再生能源，加強農業資源循環利用，則為本研究之主要動機。為此，本研究特研提「循環農業深度減碳作業流程」：(1)農業廢棄物轉化科技深化-生物炭低氧高溫裂解法；(2)產品生命週期與環境化設計思維導入；(3)深度減碳規劃與執行-a.碳耕：規劃適切碳耕農場計畫、執行碳耕實務操作與績效評估；b.碳匯：全面系統智慧化植樹造林、擴大樹穴、植被恢復、施作生物炭組合肥料方案與績效評估；c.生物炭：農產廢棄物全面系統智慧化量產生物炭，以資依循。另本研究使用 SimaPro 8.2.0.0 生命週期評估軟體及 IPCC 2013 GWP 100a V1.02 生命週期盤查方法，計算分析 200 公斤稻殼經低氧高溫裂解製程產生之生物炭碳足跡為 0.714 kg CO_2 eq，可為爾後相關生物炭碳足跡監督、量測、盤查、管制與標準化之用。

【關鍵詞】農產廢棄物、生物炭、碳耕、碳匯、碳足跡、生物炭循環

---

*臺灣有機農業發展協會 理事長

**中崗科技有限公司 總經理

***中崗科技有限公司 工程師

一、前　言

依據英國調查報告(Wiedmann et al, 2008)指出，1992 年至 2004 年間溫室氣體排放量下降 5%。惟若將因消費所導致之間接溫室氣體排放量納入時，則排放量反而上升 18%。面對全球暖化議題，「低碳經濟、低碳生活、碳中和與清潔生產」已為所亟需；而產品生命週期「碳足跡」盤查、分析、衝擊評估、溫室氣體減量與「碳標籤」核發則為必要手段。政府為因應氣候變遷對環境帶來之衝擊與響應巴黎「千分之四」倡議，積極發展將「農業廢棄物」轉化成「生物炭回歸土地」之循環經濟，已蔚為新趨勢[1-4]。農業廢棄物包含農產廢棄物與農業資材廢棄物，而台灣年產農產廢棄物總量約為 2,300 萬公噸。如何藉由農產廢棄物(如：稻稈、稻草、稻殼)[5]之高經濟價值之循環農業轉化科技(如：生物炭、生物質)，以達成深度減碳(deep decarbonization)與建立創能、節能、減廢及減排之循環經濟體系。而以產品生命週期思維(product life cycle thinking)，推動產品環境足跡及物質流成本分析，導入環境化設計，建構綠色生產消費之產業環境，促使產業調整為永續生產製程[6]；則為刻不容緩之議題。依據國家因應氣候變遷行動綱領肆、二、(五)促進永續農業經營指出：2.推動低碳農業，促進農業使用再生能源，加強農業資源循環利用[3, 7]；為本研究之主要動機。

二、生物炭、碳匯與碳匯農耕或碳耕

(一) 生物炭(biochar)

依據國際生物炭倡議組織(International Biochar Initiative, IBI)定義：「生物炭」係由纖細且具有多孔性結構之顆粒狀有機物質，在反應溫度小於 700˚C 之密閉低氧環境中，經加熱分解產生之固態物質。其纖細多孔結構有極佳吸附力，可封存二氧化碳等溫室氣體達數千年之久。在農業應用上，則有顯著淨化水質效果，亦能改善酸化土質、提升土壤保水能力且可增加作物產量。掩埋生物炭能使土壤儲存有機碳能力增加一倍、減少土壤排放溫室氣體一氧化二氮(N_2O)、使貧瘠土壤中之植物生長加倍。政府為因應氣候變遷對環境帶來之衝擊與響應巴黎「千分之四」倡議，積極發展將「農業廢棄物」轉化成「生物炭回歸土地」之循環經濟[5]。低氧高溫燃燒稻草、稻殼產生之炭，謂之「生物炭」。埋入土中，即能將大氣中之碳捕捉與封存，形成鹼性生物炭(燒炭減碳)。改良酸性土質，調整與提高土壤含水量。生物炭係以粗糠稻殼(一袋)放置廢棄鐵桶(亦即無煙碳化爐)中，低氧高溫(400 至 700℃間)由上往下(Top Lit Updraft, TLUD)燃燒，倘能維持在 250℃/熱裂解 15 分鐘，

則成炭率較高(約 2 公斤稻殼)[6]。定義為農產廢棄物稻稈、稻草、稻殼，…等有機物，在低(缺)氧或不完全燃燒環境下，經高溫熱裂解(pyrolysis = thermal decomposition)後產生之固態物(如圖 1)。而生物炭係屬炭化過程之產物，碳化與炭化二者因其製程而異(如表 1 所述)。惟其製程所排放之空氣污染物需符合國家空氣品質標準，生物炭最終產出品質則需符合 EBC(European Biochar Certificate)或 IBI(International Biochar Initiative)標準，以防止衍生不可逆添加錯誤[7, 18]。

(二) 碳匯(carbon sink)

係指藉由樹木種植護理、植被恢復與植物種植，利用光合作用吸收並儲存二氧化碳之能力。生物炭之碳鏈穩定且不易經生物分解，若儲存於土壤中，可為減少二氧化碳溫室氣體排放或增加溫室氣體「碳匯(carbon sink)」之用[5]。pH 炭化稻殼 $_{Biochar}$≧7.0 屬弱鹼性，係酸性土壤良好改良劑，吸附力強，有吸收毒素作用，可減少連作障礙。質鬆多孔性質故透氣(通氣性)良好，排水性(保水力)佳，可吸附土壤養分及增加植物根部氧氣之供應。另炭化稻殼孔隙提供「土壤微生物的家」，提高微生物存活率、維持生物多樣性與土壤生態循環[6, 7]。

(三) 碳匯農耕或碳耕(carbon farming)

兼顧減緩氣候變遷、友善環境耕作與保有生物多樣性之碳捕捉(carbon capture)、碳封存(carbon sequestration)與碳儲存(carbon storage；CCS)於土壤中之低碳綠色農耕技術(如三農：農法、農事=農務＜農藝)[9]。而碳耕之實物操作(如表 2 與圖 2)，可供「碳耕農夫(carbon framer)」依循之。

表 1　碳化與炭化比較表

碳化 carbonization	炭化 charring
1.＞900℃ 2.碳原子重新排列之反應 3.利用缺氧高溫狀態下，使其他非碳物質以揮發物或是焦油型態被釋出，並將碳材原料熱裂解，生成初步多孔隙碳結構體。 4.活性碳製程$_{口罩}$ = 碳化過程(Carbonization)+活化過程(Activation)	1.400~700℃ 2.有機物經乾燥，釋出短碳鏈之小分子有機物後，剩餘碳骨架之炭 3.由纖細且具有多孔性結構之顆粒狀有機物質，在反應溫度小於 700℃ 之密閉低氧高溫環境中，經加熱分解產生之固態物質

Source: http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=58556　註：碳化≠炭化　活性碳≠生物炭

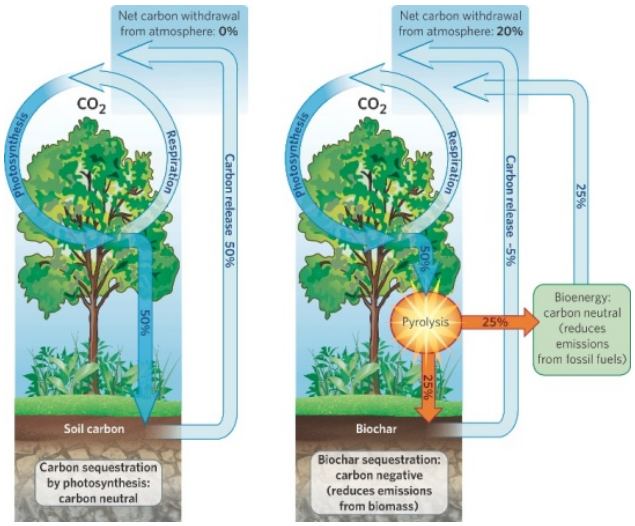


圖 1　生物炭碳循環(biochar carbon cycle) [6-7, 10-11, 22]

表 2　碳耕實務操作表

maximum groundcover (no bare earth)最大地面覆蓋(無裸露泥土)	grazing management 放牧管理	no-till cropping 休耕種植	pasture cropping 牧草種植
Mulching 覆蓋	green manure 綠肥	stubble retention 保留殘株	cover cropping 覆蓋種植
exhaust injection 污染減量	controlled traffic 交通管制	precision application (fertiliser)精準應用	natural fertilizers 天然肥料
soil inoculants (probiotics) 土壤接種劑	soil stimulants 土壤刺激劑	Compost 堆肥	compost teas 堆肥茶
Albrecht soil mineral balance 土壤礦物平衡	Natural Sequence Farming 鄉村景觀管理	water spreading 水淹	Keyline Planning 關鍵計畫(如圖 2.)
Subsoil ploughing 地土耕作	Permaculture 樸門農法	Biodynamics 生物動態學	Biochar 生物炭
Activated clays 活性黏土	Agroforestry 農林業	Dung Beetles 糞甲蟲	Landsmanship 生態重建
Rumen inoculants 瘤胃接種劑	Low methane animal genetics 低甲烷動物遺傳學	Methane-reducing feed supplements 甲烷飼料補充劑減量	Manure management 肥料管理

Source:https://www.carbonfarmersofaustralia.com.au/carbon-farming/
http://www.carboncycle.org/wp-content/uploads/2014/10/carbon-farming-brochure.pdf

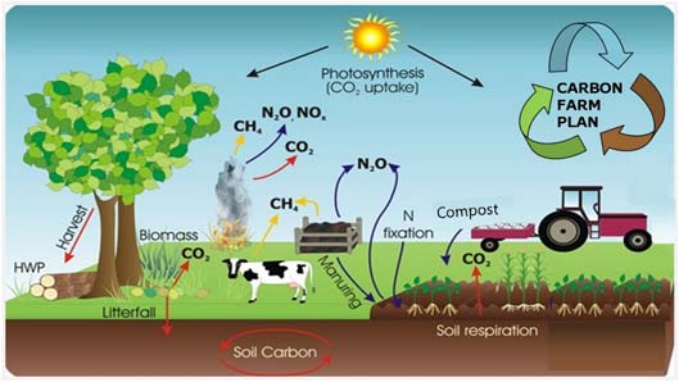


圖 2　生物炭碳循環(biochar carbon cycle) [6-7, 10-11, 22]

三、生物炭碳循環

化石燃料(fossil fuels)屬正碳排放(carbon positive)，將增加二氧化碳(CO_2)與其他溫室氣體排放大氣中，並加速全球暖化。而生物質燃料(biomass fuels)則為碳中和(carbonneutral)。碳中和係指將生產活動產生之二氧化碳碳足跡量化(emission measurement)、執行減碳最佳可行技術及外部減碳量(reduction)額度抵換(offset)行動，以臻 2060 全球溫室氣體淨排放為零之 PAS 2060 巴黎協定「淨零碳排放(Net Zero Emissions, NZE)」目標。惟需輔以「生物炭碳循環(biochar carbon cycle)」為之，始得事半功倍之效。生物炭碳循環又稱永續生物碳系統(sustainable biochar systems)係屬「負碳排放(carbonnegative)」，可將生物質中之碳轉化為穩定生物炭之碳結構。生物炭碳循環則指農產廢棄物(如：稻殼)之生物質，在低氧環境下經高溫熱裂解後產生 25%之固態物(生物炭)封存於土壤中及 25%生物能源(bioenergy)，50%CO2 經植物利用葉片葉綠素吸收光能並轉化為化學能，供二氧化碳及水合成為葡萄糖(glucose)並釋放氧氣(提供其他生物呼吸)之生化過程($6CO_2+6H_2O$ 光合作用(photosynthesis)/呼吸作用(respiration)$\leftarrow C_6H_{12}O_6+6O_2$)(如圖 1 所示)[10, 11]。其中植物藉由光合作用(photosynthesis)捕捉生物質中之碳，復經自然分解(decomposition)過程返回大氣中。而生物炭之實質效益與貢獻有十三：(1)土壤污染復育又名土壤復育)-中和酸性土壤、減少農產廢棄物之 CO_2 及 CH_4 污染；(2)重組土壤結構為「球狀團粒」，增加土壤團粒穩定度、導水度、保水力、通氣性；(3)吸附土壤養分，養分不易流失。土壤肥力改良(又名土壤改良或土改)、增加保肥力與有機質；(4)生物炭中之大小孔隙可為土壤「微生物的家」，提高族群數量及多樣性；(5)維持土壤生態作用，強化土壤微生物相(soil microbial life)；(6)應用於受污染土壤中，能暫時將污染物吸附孔隙中，避免汙染擴大；(7)耐腐性佳，可長期使用，吸附各種養分慢慢釋出供給作物養份；(8)經高溫熱裂解成生物炭之植物體中鹼性金屬元素(鈣、鎂、鉀)，炭化後成為作物容易吸收形態，有助供給植物養分。尤以「炭化稻殼」及稻草富含矽與鉀，可使植株健壯，不易受病蟲危害；(9)顏色深，在冬季早春適量添加，可加深土色吸收太陽能，增高土溫、減緩寒害；(10)栽培介質材料，有助延長肥效、減少肥料浪費、減低化學肥料使用量；(11)作為微生物肥料活菌載體，包裹於種子外，確保有益微生物能接種於植物根部；(12)作為生物膜載體，或水產養殖水過濾、畜產廢水處理及廢棄物除臭；(13)再生生物能源產生[18, 19]。

生物炭碳循環中，「碳匯」能力攸關負碳(carbon negative)排放之成敗，而「樹木(植物)與生物炭(Tree & Biochar)」則扮演關鍵角色。藉由「樹穴擴大(1.5-2.5 平方公尺)與生物炭組合肥料」(如表 3)施肥，激活樹高冠圓蔭大葉茂根長之「綠覆(化)面積」，即可擴大植物光合作用之碳匯能力與人樹空間共存之綠色景觀藝術[12-16]。

四、生物炭碳足跡盤查

本研究依據 PAS 2050: 2008 產品與服務生命週期之溫室氣體排放評估規範 (Specification for the assessment of the life cycle greenhouse gas emissions of goods and services)進行生物炭碳足跡盤查。PAS 2050: 2008 係由英國標準協會 (British Standards Institute, BSI)為評估產品生命週期內溫室氣體排放而編制之規 範。而 PAS 2050 Guide 使用指南則提供組織作為導入產品或服務碳足跡排放之 參考。「碳足跡(Carbon Footprint, CF)」用於描述某特定活動或實體產生溫室氣體(GHG)排放量之專用名詞，俾供組織及個體評估溫室氣體排放對氣候變化之貢獻。PAS 2050 評估流程分為三大步驟：(1)啟始；(2)計算產品碳足跡；(3)下一步。生物炭碳足跡(Biochar Carbon Footprint, BCF)定義為生物炭生命週期(Product Life Cycle, PLC)過程：(1)原料取得；(2)生長；(3)包裝運輸；(4)使用；(5)產品廢棄，所直接與間接產生之二氧化碳排放量。生物炭之碳足跡盤查，包含生命週期五大面向之盤查(LCI)、分析(LCA)與衝擊評估(LCIA)。其步驟為：(1)產品與服務碳足跡計算指引生命週期評估盤查；(2)碳足跡範圍描述；(3)製程地圖製作；(4)碳足跡盤查鑑別(一/二級活動數據)；(5)溫室氣體排放盤查；(6)實質貢獻/切斷原則/分配原則查證；(7)生命週期評估軟體 SimaPro 8.2.0.0 碳足跡分析與衝擊評估；(8)不確定性分析說明[17]。

(一) 稻殼碳足跡盤查

本研究係以稻殼(rice husk)為生物炭之原料，經生命週期評估軟體 SimaPro 8.2.0.0 以 IPCC 2013 GWP 100a V1.02 生命週期盤查方法，計算分析每 200kg 稻殼(Rice Husk, RH)產生 0.712646 kg CO_{2eq}，而在 Rice, at farm/CN Economic 條件下則產生 0.624401746kg CO_{2eq}。其生命週期網路圖與衝擊評估圖，如圖 3 所示。

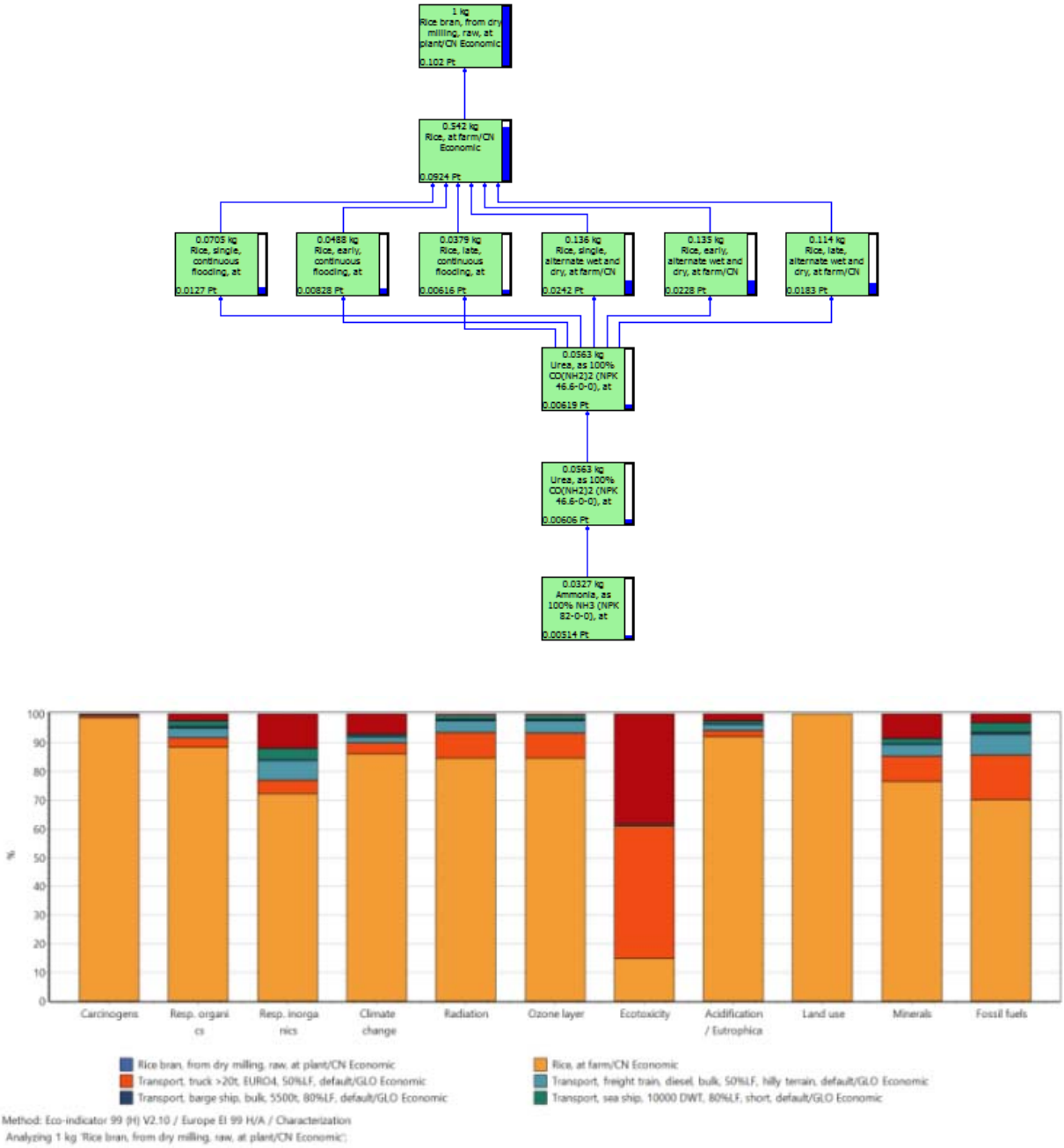
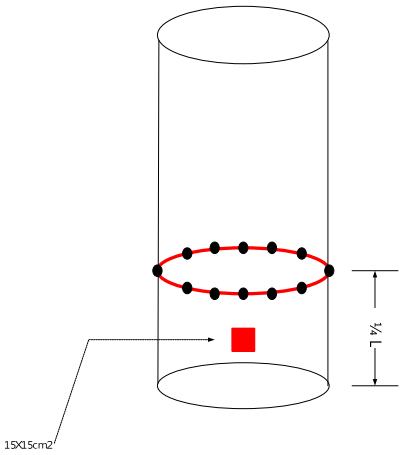


圖 3　稻殼生命週期網路圖與衝擊評估圖

(二) 生物炭碳足跡盤查

生物炭係稻殼於無煙炭化桶經低氧高溫裂解方式產製[21-23]，其設計圖與資材詳如圖 4。本研究依據 PAS 2050: 2008 製程地圖(如圖 5)，製作生物炭製程地圖(如表 3)。復使用 IPCC 2013 GWP 100a V1.02 生命週期盤查方法，計算分析 200 公斤稻殼經低氧高溫裂解製程產生之生物炭(炭化稻殼)碳足跡為 0.714 kg CO_2 eq。其生命週期網路圖與衝擊評估圖，如圖 6 所示。



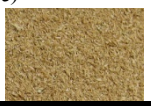
1	2	3	4	5	6
廢油桶 	粗白鐵絲網/ 大公母鏍釘/鑽孔機 	鼓風機/吹風機 /延長線 	噴槍/打火機 	水管/水桶 	粗糠(25 公斤/ 袋) 

圖 4　無煙炭化桶設計圖與資材一覽表

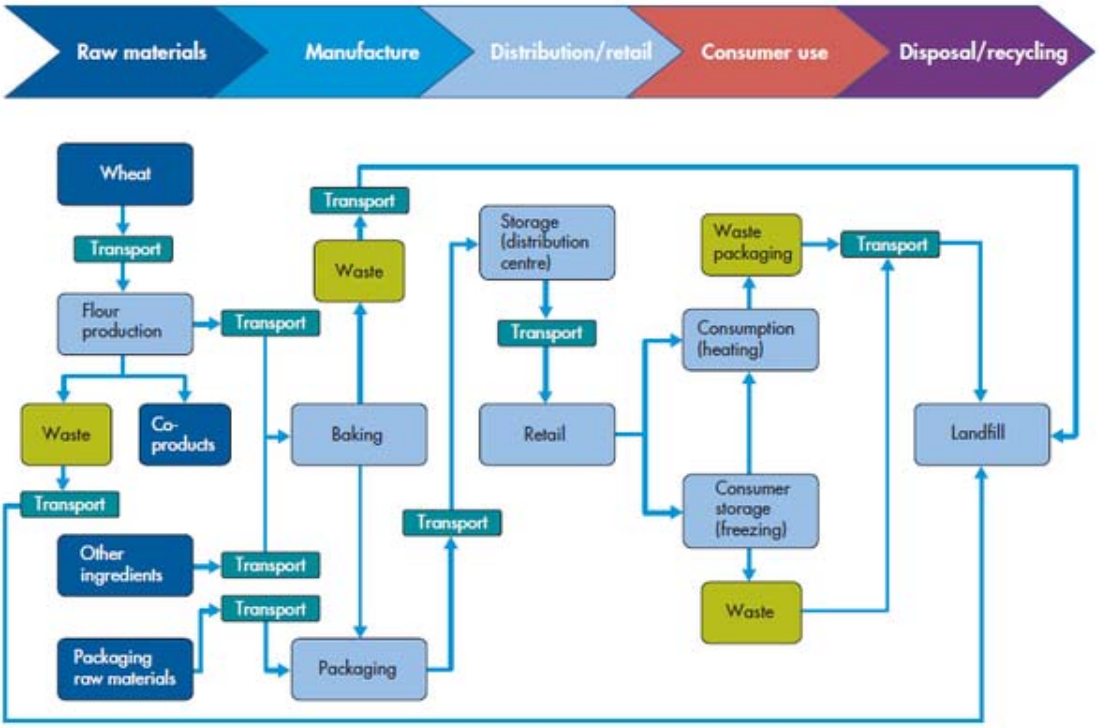


圖 5　PAS 2050: 2008 製程地圖

表 3　生物炭製程地圖

<table>
<tr><th>原物料</th><th>製程</th><th>包裝運輸</th><th>使用者</th><th>棄置</th></tr>
<tr><td>稻殼</td><td>低氧高溫裂解 [1]</td><td>載運</td><td>碳耕農夫</td><td>-</td></tr>
<tr><td>稻殼又名粗糠，在碾米廠稻穀經碾成糙米後剩下之部分。一般稻殼一袋 25 公斤裝，45 元。
 
經 SimaPro8.2.0.0 碳足跡分析與衝擊評估，每 200kg 稻殼(Rice Husk, RH)產生 0.712Kg CO_2Eq。</td><td>一袋稻殼有機物倒入廢油桶鐵絲網上。噴槍由上點火燃燒稻殼。吹風機由下方進氣孔進氣。在不完全燃燒或缺氧環境下，經高溫熱裂解(Pyrolysis) 30 分鐘後，即完成黑亮固體產物(粒粒分明)-生物炭。最後以地下水 5L 澆入廢油桶內，使內外冷卻之。</td><td>95 無鉛汽油小轎車載運六袋稻殼至農場
(1)排氣量
1600cc
(2)往返車程
30 分鐘
(3)2 人</td><td>1.於農場現場，將澆水冷卻之生物炭均勻澆灑覆蓋在土壤上 2cm。
 
2.生物炭與 KKF 組合配方
 
3.樸門農法鑰匙孔＋厚土堆肥法+草生栽培法
 
4.土改劑 生物炭：馬糞：微生物菌水=5:1:1
5.土生劑 生物炭：土壤：環保酵素=5:1:1</td><td>-</td></tr>
</table>

[1] 無煙炭化五行原理：火供：地 → 火 → 風 → 空 → 水
進氣孔冒白煙：係因上層稻殼瞬間快速燃燒導致稻殼下沈供氣不足悶燒

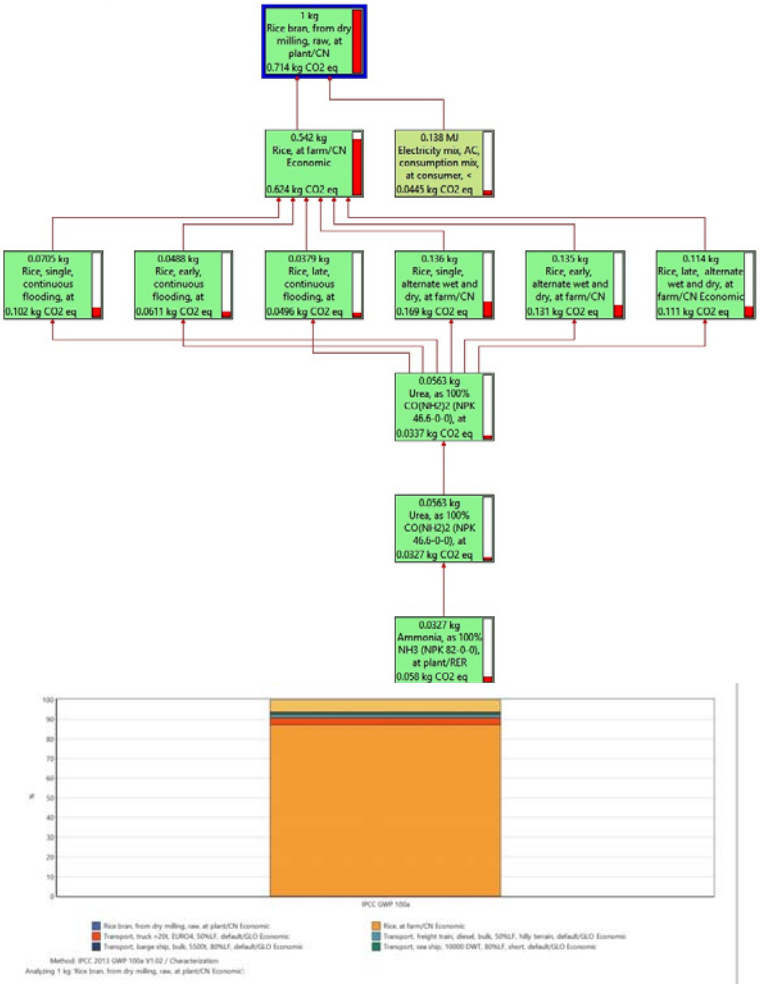


圖 6　PAS 2050: 2008 製程地圖

五、循環農業深度減碳作業流程

本研究為落實國家因應氣候變遷行動綱領肆、二、(五)促進永續農業經營，特研提「循環農業深度減碳作業流程」(如圖 7)以資依循：

1.農業廢棄物轉化科技深化-生物炭低氧高溫裂解法。

2.產品生命週期(原料+製程+包裝運輸+使用者+棄置)與環境化設計思維導入。

3.深度減碳規劃與執行

(1)碳耕(carbon farming)

規劃適切碳耕農場計畫(carbon farm plan)、執行碳耕實務操作(如表 1)與績效評估。

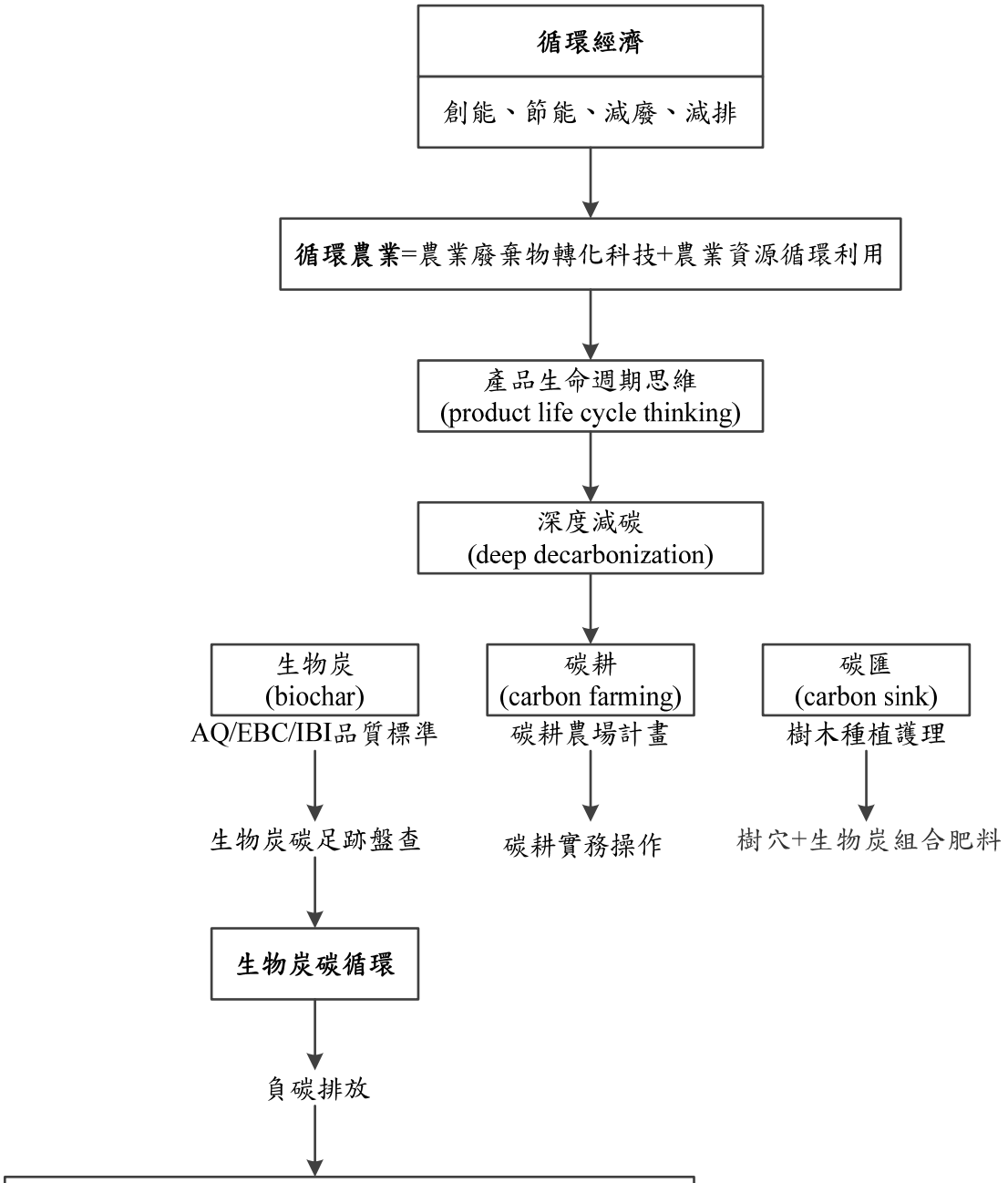
(2)碳匯(carbon sink)

全面系統智慧化植樹造林、擴大樹穴、植被恢復(revegetation)、施作生物炭組合肥料方案與績效評估。

(3)生物炭(biochar)

農產廢棄物全面系統智慧化量產生物炭，惟：

- 作業環境需符合國家空氣品質標準；
- 生物炭成炭率、重金屬含量、導電度、pH、C/N、H/C 需符合 EBC/IBI 標準；
- 生物炭碳足跡需持續監督、量測、盤查與管制。



農產廢棄物(生物質)→低氧高溫裂解：		
25%	生物炭	封存土壤中
25%	生物能源	熱再利用(heat reuse)
50%	二氧化碳CO_2	經植物葉片之生化過程，行光合作用。合成葡萄糖、釋放氧氣、捕捉生物質中之碳並自然分解之。

圖 7　循環農業深度減碳作業流程

六、結論

本研究為落實國家因應氣候變遷行動綱領肆、二、(五)促進永續農業經營，成功研提「循環農業深度減碳作業流程」，以資依循，尤以深度減碳規劃(包含碳耕、碳匯與生物炭)與執行為要。另使用 SimaPro 8.2.0.0 生命週期評估軟體及 IPCC 2013 GWP 100a V1.02 生命週期盤查方法，計算分析 200 公斤稻殼經低氧高溫裂解製程產生之生物炭碳足跡為 0.714 kg CO_2 eq，可為爾後相關生物炭碳足跡監督、量測、盤查、管制與標準化之用。

七、參考文獻

1.楊紹榮，「農業廢棄物處理與再利用」，台南區農業改良場，https://www.tndais.gov.tw/view.php?catid=230。

2.行政院環境保護署，「溫室氣體減量推動方案(草案)」，行政院環境保護署，2017。 https://www.epa.gov.tw/public/Data/711815381571.pdf

3.行政院環境保護署，「國家因應氣候變遷行動綱領(核定本)」，行政院環境保護署，2017。https://www.epa.gov.tw/public/Data/731717473071.pdf

4.行政院環境保護署，「溫室氣體減量及管理法」，行政院環境保護署，2015。

5.環保署，「溫室氣體減量及管理法」，環保署，2015。

6.行政院農業委員會
https://www.facebook.com/coataiwan/posts/1681779702146860

7.倪禮豐、范美玲、黃鵬，「農業與節能減碳」，豐年雜誌，2016。

8.林弘萍，「菱角殼循環經濟」， 2018 生物炭論壇，2018。

9.Eric Toensmeier, “The Carbon Farming Solution: A Global Toolkit of Perennial Crops and Regenerative Agriculture Practices for Climate Change Mitigation and Food Security”, Chelsea Green Publishing, 2016.

10.https://freedomfor.wordpress.com/2015/09/27/biochar-soil-fertilizer-and-a-carbon-negative-practice/

11.https://www.google.com.tw/search?q=Biochar+Graphic+via+photopin+(license)&rlz=1C2NHXL_zh-TWTW740TW740&dcr=0&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiPuZ-o1LHZAhUCVbwKHefcB7wQ_AUICigB&biw=1366&bih=637#imgrc=G_91EBGRgZT_6M:

12.http://www.greenroof.org.tw/news-page.php?id=626

13.http://www.rootlaw.com.tw/LawArticle.aspx?LawID=B010130110000400-1050602&ShowType=Ref&FLNO=13000

14.http://www.rootlaw.com.tw/LawArticle.aspx?LawID=B010060081003700-1050111
15.https://kknews.cc/society/r8m6v4.html
16.http://www.tcst.org.tw/download/%E7%A8%AE%E6%A4%8D%E6%89%8B%E5%86%8A.pdf
17.吳贊鐸，「創新管理」，東華書局，2013。
18.https://www.agriharvest.tw/theme_data.php?theme=article&sub_theme=article&id=612
19.https://www.newsmarket.com.tw/blog/85967/
20.http://mail.nhu.edu.tw/~society/e-j/111/A23.pdf
21.蔡佳儒、吳耿東，「臺灣農業廢棄物製備生物炭之未來與展望」，農業生技產業季刊：46 期，2016。
22.https://www.facebook.com/coataiwan/posts/1681779702146860
23.https://www.newsmarket.com.tw/blog/85967/

氫氟碳化物（HFCs）管制策略及替代品研析

徐麗瀅*、楊斐喬**

摘　要

蒙特婁議定書自 1996 年開始管制氟氯碳化物(CFCs)與氟氯烴(HCFCs)冷媒起，主要推動的替代品是氫氟碳化物（HFCs），包括 HFC-134a、HFC-410A、HFC-404A 等。這些替代品雖無臭氧層破壞潛勢（ODP）值，但具有高溫暖化潛勢（GWP）值，排放到大氣之後會加劇全球暖化與氣候變遷問題，因此歐盟、美國、日本等先進國家自 2014 年起陸續公告禁止使用高 GWP 值替代品於空調及冷凍冷藏設備。蒙特婁議定書更於 2016 年第 28 次締約方會議（MOP-28）通過「吉佳利修正案」(Kigali Agreement)，將 HFCs 納入管制物質並訂定削減時程，管制削減的方式如同 CFCs 與 HCFCs 削減模式，從源頭（生產與進口）逐步削減 HFCs 的消費量與生產量。

我國依循蒙特婁議定書的管制規範逐步削減 CFCs 與 HCFCs，現階段市場上冷凍空調設備使用之替代冷媒大部分以 HFCs 混合冷媒為主，為此本文旨在研析國際間 HFCs 管制策略及替代品發展趨勢，以作為我國冷凍空調業未來推動低 GWP 值替代品之參考。

【關鍵詞】蒙特婁議定書、氫氟碳化物、溫暖化潛勢值、吉佳利修正案

---

*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 經理

一、前言

蒙特婁議定書自 1989 年 1 月 1 日正式生效後，各國基於共同但有區別的責任原則以實際行動保護臭氧層，藉由源頭逐步削減氟氯碳化物（Chlorofluorocarbons, CFCs）與氟氯烴（Hydrochlorofluorocarbons, HCFCs）等臭氧層破壞物質（Ozone Depleting Substances, ODS）的消費量與生產量；迄今，蒙特婁議定書已成功讓各國完全淘汰 CFCs，且已開發國家已削減 90%之 HCFCs 消費量與生產量，大幅趨緩臭氧層破洞的問題，因此蒙特婁議定書被認為是最成功的國際公約。

國際間自 1996 年開始管制 HCFCs 起，主要推動的替代品是氫氟碳化物（Hydrofluorocarbons, HFCs），包括 HFC-134a、混合物（如 R-410A）等；這些替代品雖無破壞臭氧層潛勢值（ODP 值），但具有高溫暖化潛勢值（GWP 值），排放到大氣之後會加劇全球暖化與氣候變遷問題，間接減緩臭氧層恢復的速度。為此，2016 年 10 月第 28 次蒙特婁議定書締約方會議（MOP-28），各國齊聚非洲盧安達，再次攜手通過「吉佳利修正案」，此修正案將 HFCs 納入蒙特婁議定書管制物質，期望以蒙特婁議定書的管制模式再次成功削減溫室氣體 HFCs，避免抹煞蒙特婁議定書多年來的貢獻與成就。

我國非蒙特婁議定書締約方，然而為保護國內產業免受議定書的貿易限制條款制裁，政府於 1992 年即達成遵守蒙特婁議定書規定的共識。另，我國冷凍空調生產廠商與進口廠商過去為因應蒙特婁議定書的管制，生產與進口之設備已全面轉為使用 HFCs 類冷媒，對於是否仍有足夠能力因應吉佳利修正案管制規範，目前是產官學研各界再次積極投入合作的時機。

二、國際間 HFCs 管制策略

吉佳利修正案明確訂定管制的 HFCs 種類與削減時程，而歐盟、美國與日本早於吉佳利修正案通過前，已陸續公告 HFCs 管制措施，重點說明如下：

(一)吉佳利修正案[1] [2]

2016 年 10 月第 28 次蒙特婁議定書締約方會議（MOP-28）再次新增「吉佳利修正案」，將 HFCs 納入蒙特婁議定書進行管制，說明如下：

1. 管制的物質：分為 Group I 和 II，其中 Group I 共有 17 種 HFCs（如表 1），管制削減的方式如同 CFCs 與 HCFCs，限制各國每年的生產與消費量，而 Group II 目前僅列出 1 種，即 HFC-23，規定生產 HCFCs 與 HFCs 之製程排放的 HFC-23 需以 MOP 通過的銷毀方式處理。
2. 削減的時程：基於共同但有區別的責任原則，HFCs 管制時程如同管

制 ODS 一樣區分為已開發（簡稱 A2 國家）與開發中國家（簡稱 A5 國家）外，考量部分國家因替代困難，可有稍晚的管制時程。已開發國家部分，A2 國家第一階段管制目標為 2019 年削減至基準量的 90%，後續 2024 年、2029 年、2034 年與 2036 年則依序削減至基準量的 60%、30%、20%、15%；白俄羅斯、俄羅斯、哈薩克斯坦、塔吉克斯坦、烏茲別克等國家的管制時程適用於已開發國家（A2*）稍晚的管制時程，自 2020 年削減至基準量的 95%，後續 2025 年、2029 年、2034 年與 2036 年則依序削減至基準量的 65%、30%、20%、15%。開發中國家部分，中國、泰國、新加坡、韓國等 A5 國家採 A5 GI 的管制時程，自 2024 年凍結基準量，後續 2029 年、2035 年、2040 與 2045 年則依序削減至基準量的 90%、70%、50%、20%；而印度、伊朗、科威特、巴基斯坦、沙烏地阿拉伯、阿拉伯聯合大公國等共 10 個國家適用於 A5 國家中稍晚的管制時程（A5 GII），其詳細削減時程如圖 1。

3. 高溫國家豁免準則：Decision XXVIII/2 明確定義 A5 國家中的高溫國家豁免準則，即連續 10 年中每年有兩個月之月平均氣溫最高峰超過 35℃者，符合規範的 A5 國家可以在開始管制前向締約方會議申請。無法安全和順利替代之冷凍空調設備使用量，經核准豁免之國家可延遲管制凍結年至四年期限。這次 MOP 28 會議決議通過高溫可豁免的國家包括非洲與中東國家共 34 個國家，例如埃及、布吉納法索、查德、奈及利亞、伊朗、巴基斯坦、科威特、伊拉克、阿拉伯聯合大公國等，而通過豁免的設備包括分離式與箱型空調。

表1　吉佳利修正案管制物質

群組	管制物質		GWP 值（100 年）
Group I	CHF_2CHF_2	HFC-134	1,100
	CH_2FCF_3	HFC-134a	1,430
	CH_2FCHF_2	HFC-143	353
	$CHF_2CH_2CF_3$	HFC-245fa	1,030
	$CF_3CH_2CF_2CH_3$	HFC-365mfc	794
	CF_3CHFCF_3	HFC-227ea	3,220
	$CH_2FCF_2CF_3$	HFC-236cb	1,340
	CHF_2CHFCF_3	HFC-236ea	1,370
	$CF_3CH_2CF_3$	HFC-236fa	9,810
	$CH_2FCF_2CHF_2$	HFC-245ca	693
	$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$	HFC-43-10mee	1,640
	CH_2F_2	HFC-32	675
	CHF_2CF_3	HFC-125	3,500

群組	管制物質		GWP 值（100 年）
	CH_3CF_3	HFC-143a	4,470
	CH_3F	HFC-41	92
	CH_2FCH_2F	HFC-152	53
	CH_3CHF_2	HFC-152a	124
Group II	CHF_3	HFC-23	14,800

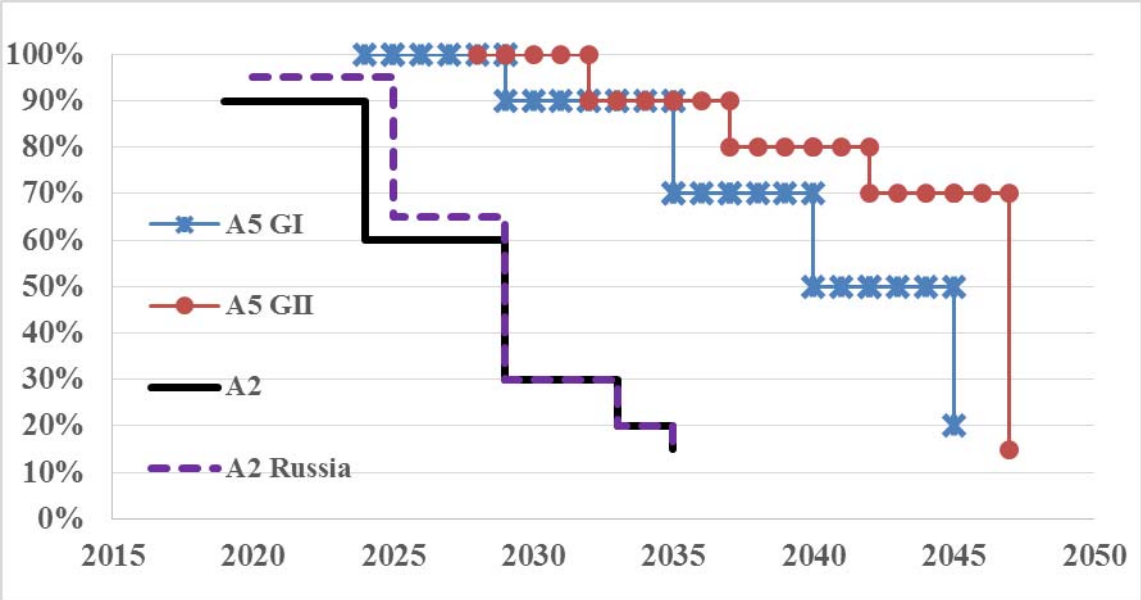


圖 1　吉佳利修正案削減時程圖

此修正案生效條件為於 2019 年 1 月 1 日前需至少有 20 個締約方核准才可生效，否則應等到至少有 20 個締約方核准後 90 天才會生效。2017 年 11 月 18 日已有 20 個會員國提交批准或接受文件，超過修正案生效的門檻，故吉佳利修正案自 2019 年 1 月 1 日將正式生效；而截至 2018 年 10 月 18 日，已有 58 個國家批准吉佳利修正案，包括：

- 歐洲：挪威、英國、芬蘭、德國、盧森堡、斯洛伐克、瑞典、荷蘭、愛爾蘭、法國、保加利亞、比利時、葡萄牙、立陶宛、拉脫維亞、匈牙利、奧地利、捷克、愛沙尼亞、歐盟、匈牙利、希臘。
- 北美洲：加拿大。
- 中美洲、拉丁美洲及加勒比海地區：巴貝多、千里達及托巴哥、格瑞納達、墨西哥、巴拿馬。
- 南美洲：智利、哥斯大黎加、厄瓜多、烏拉圭。
- 亞洲：朝鮮人民共和國（北韓）、寮國、馬爾地夫。
- 非洲：馬利、盧安達、葛摩、馬拉威、象牙海岸、貝南共和國、加彭、多哥、烏干達、布吉納法索、尼日、塞內加爾。

- 大洋洲：澳大利亞、密克羅尼西亞、馬紹爾群島（我邦交國）、帛琉（我邦交國）、薩摩亞、萬那杜共和國、紐埃、萬那杜恭和國、吐瓦魯（我邦交國）、斯里蘭卡、東加王國。

(二) 歐盟

歐盟 2006 年 5 月 17 日公告 F-gas 法規(Regulation(EU)No 842/2006)，並於 2014 年 5 月 20 日修正公告 F-gas 法規[3](Regulation(EU)No 517/2014，以下簡稱新 F-gas 法規)，同時廢止既有 F-gas 法規。該新 F-gas 法規自 2015 年起實施，即自 2015 年開始凍結並逐年削減含氟氣體（包括 HFCs、PFCs、SF_6)，期望至 2030 年達成削減至 2014 年之三分之二；新 F-gas 法規針對下列用途限制使用與市場販售，但設備若依據歐盟生態化設計規範以提升使用過程之能源效率而進行生產者則不在此限：

- 自 2018 年 1 月 1 日起，HFCs 噴霧推進劑除需符合國家安全標準外或僅限用於醫療用途外，不得含 GWP 值超過 150 的 HFCs。
- 自 2020 年 1 月 1 日起，商用冷凍冷藏設備（密閉設備）不得含 GWP 值超過 2500 的 HFCs 冷媒、自 2022 年 1 月 1 日起不得含 GWP 值超過 150 的 HFCs 冷媒。
- 自 2020 年 1 月 1 日起，固定式冷凍冷藏設備不得含 GWP 值超過 2,500 以上的 HFCs 冷媒，但冷凍功能達攝氏零下 50℃ 的設備除外。
- 自 2020 年 1 月 1 日起，可移動式家用空調設備（可讓使用者於房間任意移動的密閉空調設備）不得含 GWP 值超過 150 的 HFCs 冷媒。
- 自 2025 年 1 月 1 日起，單一分離式空調所含新 F-gas 低於 3 公斤者，不得使用 GWP 值超過 750 的含氟溫室氣體。
- 自 2020 年 1 月 1 日起，XPS 發泡除需符合國家安全標準外，不得含 GWP 值超過 150 的 HFCs 發泡劑。自 2023 年起所有發泡不得含 GWP 值超過 150 的 HFCs 發泡劑。

(三) 美國

為遵循蒙特婁議定書管制規範，美國於 1990 年修正空氣清淨法（Clean Air Act，CAA）訂定第六章臭氧層保護管制規範（601-618)，據此要求美國環保署審查列管破壞臭氧層物質（ODS）之替代品，並針對不同用途別公告可接受、不可接受、或有條件接受、或限特定用途接受的替代品名單，因此訂定特定新替代政策（Significant New Alternatives Policy，SNAP）不定期審查與公告替代品。針對家用與零售食品業之冷凍冷藏設備與系統，SNAP 列出不可接受的替代品[4]如表 2。

表 2 美國 SNAP 零售食品業冷凍冷藏之不可接受的替代品

最終用途	禁用化學品	禁用日期
家用冷凍冷藏	新設備禁用 FOR12A、FOR12B、HFC-134a、R-125/290/134a/600a (55.0/1.0/42.5/1.5)、R-404A、R-407C、R-407F、R-410A、R-410B、R-417A、R-421A、R-421B、R-422A、R-422B、R-422C、R-422D、R-424A、R-426A、R-428A、R-434A、R-437A、R-438A、R-507、R-507A、RS-24 (2002 formulation)、RS-44 (2003 formulation)、SP34E、THR-03	2021 年 1 月 1 日
超市系統	新建置系統禁用 HFC-227ea、R-404A、R-407B、R-421B、R-422A、R-422C、R-422D、R-428A、R-434A、R-507、R-507A	2017 年 1 月 1 日
	既有系統直接換充的冷媒禁用 R-404A、R-407B、R-421B、R-422A、R-422C、R-422D、R-428A、R-434A、R-507、R-507A	2016 年 7 月 20 日
分離式冷凝機組（remote condensing unit）	新建機組禁用 HFC-227ea、R-404A、R-421B、R-422A、R-422C、R-422D、R-428A、R-434A、R-507、R-507A、R-407B	2018 年 1 月 1 日
	既有機組直接換充的冷媒禁用 R-404A、R-421B、R-422A、R-422C、R-422D、R-428A、R-434A、R-507、R-507A、R-407B	2016 年 7 月 20 日
壓縮機容量低於 2,200 BT/hr 之獨立中溫機組[1]	未包含滿液式蒸發器（flooded evaporator）新建機組禁用 FOR12A、FOR12B、HFC–134a、HFC–227ea、R–125/290/134a/600a(55.0/1.0/42.5/1.5)、R–404A、R–407A、R–407B、R–407C、R–407F、R–410A、R–410B、R–417A、R–421A、R–421B、R–422A、R–422B、R–422C、R–422D、R–424A、R–426A、R–428A、R–434A、R–437A、R–438A、R-507、R–507A、RS-24 (2002 formulation)、RS-44 (2003 formulation)、SP34E、THR-03	2019 年 1 月 1 日
壓縮機容量等於或高於 2,200 BT/hr 之獨立中	新建機組禁用 FOR12A、FOR12B、HFC–134a、HFC–227ea、R–125/290/134a/600a(55.0/1.0/42.5/1.5)、	2020 年 1 月 1 日

最終用途	禁用化學品	禁用日期
溫機組	R–404A、R–407A、R–407B、R–407C、R–407F、R–410A、R–410B、R–417A、R–421A、R–421B、R–422A、R–422B、R–422C、R–422D、R–424A、R–426A、R–428A、R–434A、R–437A、R–438A、R–507、R–507A、RS-24 (2002 formulation)、RS-44 (2003 formulation)、SP34E、THR-03	
獨立低溫機組[2]	新建機組禁用HFC–227ea、KDD6、R–125/290/134a/600a (55.0/1.0/42.5/1.5)、R–404A、R–407A、R–407B、R–407C、R–407F、R–410A、R–410B、R–417A、R–421A、R–421B、R–422A、R–422B、R–422C、R–422D、R–424A、R–428A、R–434A、R–437A、R–438A、R–507、R–507A、RS–44 (2003formulation)	2020 年 1 月 1 日
獨立機組	既有機組直接換充的冷媒禁用 R-404A、R-507、R-507A	2016 年 7 月 20 日
自動販賣機	新建機組禁用 HFC–134a、FOR12A、FOR12B、R–125/290/134a/600a (55.0/1.0/42.5/1.5)、R–404A、R–407C、R–410A、R–410B、R–417A、R–421A、R–422B、R–422C、R–422D、R–426A、R–437A、R–438A、R–507、R–507A、RS-24(2002 formulation)、SP34E	2019 年 1 月 1 日
	既有機組直接換充的冷媒禁用 R-404A 與 R-507A	2016 年 7 月 20 日

[1]中溫係指能達到保持食品飲料在華氏 32 度（攝氏 0 度）以上之功能者

[2]低溫係指能達到保持食品飲料在華氏 32 度（攝氏 0 度）以下之功能者

(四) 日本

為因應高 GWP 值的 HFCs 使用需求大幅增加而造成的排放量增加，日本環境省與經產省合作於 2013 年 6 月修正公告「氟利昂類化學品使用合理化與管理合適相關法規」(フロン類の使用の合理化及び管理の適正化に関する法律)，簡稱氟利昂排放抑制法（フロン排出抑制法），從源頭管制高 GWP 值的化學品，也強化管制設備日常使用的定期檢定，以及強化管理充填回收業者的操作，並已於 2015 年 4 月實施。

有關設備產品製造，法規中依設備的替代可行性逐步訂定禁用時程，詳如表 3，重點說明如下：

- 家用空調：日本近年積極推動使用 R-32 冷媒，因此針對家用空調要

求 2018 年起禁用 GWP 值大於 750 的冷媒，亦即禁用 R-410A（GWP 值為 2,088）

- 中央冷凍冷藏系統：已逐步轉為使用 CO2 冷媒，因此要求於 2019 年禁用 GWP 值高於 100 的冷媒
- 車用空調：美國發展使用 HFO-1234yf 冷媒，但德國汽車廠仍有疑慮，日本汽車廠也在測試，因此管制時程較晚，至 2023 年才禁用 GWP 值高於 150 的冷媒，亦即新車禁用 HFC-134a（GWP 值為 1,360）

表3　日本管制 HFCs 於新設備製造之禁用時程

特定產品	目前使用的冷媒及其 GWP	降低 GWP 目標值	目標年
家用空調	• R410A（2088） • R32（675）	750	2018
冷凍庫房（超過 50,000 m^3）	• R404A（3922） • Ammonia（single digit）	100	2019
Dust blowers（噴罐）	• HFC-134a（1430） • HFC-152a（124） • CO_2（1）	10	2019
商用空調（箱型空調，用於辦公室與商店）	• R410A（2088）	750	2020
發泡（建築物材料，PU 噴佈發泡）	• HFC-245fa（1030） • HFC-365mfc（794）	100	2020
車用空調	• R134a（1430）	150	2023
冷藏/冷凍設備（用於分離式展示櫃，1.5kW 以上商用冷凍冷藏櫃）	• R404A（3922） • R410A（2088） • R407C（1774） • CO_2（1）	1500	2025

三、國際間冷凍空調替代品分析

聯合國環境規劃署的蒙特婁議定書技術暨經濟評估委員會（TEAP）每年會分析空調與冷凍冷藏、清洗、發泡等用途之替代品與替代技術的發展趨勢，2018 年 TEAP 研析報告[5]重點摘要如下：

(一) 家用冰箱之冷媒替代

過去家用冰箱的替代品是以 HC-600a（異丁烷）和 HFC-134a 為主，但因應吉佳利修正案，會逐漸由 HFC-134a 轉為使用 HC-600a，轉換的速度將視各國遵約情況及冰箱的成本而定，此現象幾年前日本已經發生，現在巴西、墨西哥及美國正在發生。現階段可作為家用冰箱的替代品為 HC-600a 和 HFO-1234yf，HFO-1234yf 由於可燃性與高成本問題，應用在家用冰箱仍

有限，故預計 2020 年約有 75%新設備使用 HC-600a，其餘則使用 HFC-134a。

因應吉佳利修正案，美國家用電器製造商協會（Association of Home Appliance Manufacturers, AHAM）已宣布自願於 2024 年後禁止家用冰箱與空調使用 HFC-134a，目前尚不清楚 AHAM 會選擇 HC-600a 還是 HFO-1234yf。另，國際間持續研究既有 HFC-134a 冰箱直接換充（drop in）的可能，研究結果得可作為 drop in 的替代品為 HFO-1234yf、HFO-1234ze、HFO-1234yf/HFC-134a、HFO-1234ze/HFC-134a。

(二) 商業用冷凍冷藏之冷媒替代

超市冷凍冷藏設備已大多由 R404A 轉為使用 R-448A、R-449A、R-449B、R-452A、R-407H、R-450A 及 R-513A，且使用量持續成長，此轉換趨勢是由歐盟和美國開始。零組件製造商（如壓縮機、膨脹閥、控制閥等）除研發新設備，亦研究既有設備直接換充（drop in）前述替代冷媒。

獨立式冷凍冷藏設備部分，已逐漸轉為使用 R407A 和 R407F，國際間亦開始評估使用 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)的可行性。此外，越來越多獨立式冷凍冷藏設備轉為使用 R290，但此類產品的容量將因 R290 的充填量而受到限制。

另自然冷媒部分，R-744（二氧化碳）串聯系統（cascade systems，即使用 R-744 串聯 HFC-134a、R-450A、R-513A、R-717）已廣泛使用於超商或超市的冷凍冷藏設備，尤其是歐洲地區。

(三) 運輸用冷凍冷藏之冷媒替代

R452A 之冷凍能力、燃油效率、可靠性及冷媒充填量與 R404A 相似，而 GWP 值約僅 R404A 的一半（約 2100），且 452A 具不燃性與壓縮機排氣溫度低等特性，故可作為冷凍卡車與冷凍拖車之替代品，在歐洲已廣泛地使用，另 452A 亦可直接換充於 R404A 的設備。冷藏車或大型海運集裝箱（marine containers）部分則持續評估使用 R513A 的可能性，而大規模的海運集裝箱（數百箱以上）則以 R-744（二氧化碳）進行測試。漁船部分，近年新建的冷藏船皆使用 R-717（氨），在歐洲新建的漁船是使用 R-717 或 R-717/ R-744。

(四) 冰水機之冷媒替代

已陸續推出商業化的產品，包括 HCFO-1233zd（E）、R-452B、R-513A、R-514A、HFO-1234yf 及 HFO-1234ze（E）等，詳如表 4。

表4、冰水機之替代品

設備	目前使用的冷媒	商業化替代冷媒
大型冰水機 • 離心式壓縮機 • 使用低壓冷媒	• HCFC-123[1] • HFC-245fa（不常見） • R-718（水，不常見）	• HCFO-1233zd（E） • R-514A • R-718
大型冰水機 • 離心式壓縮機 • 使用中壓冷媒	• HFC-134a	• R-513A • HFO-1234yf • HFO-1234ze（E）
中型冰水機 • 螺旋式壓縮機	• HFC-134a • HC-290[3] • R-717[2]	• R-513A • HFO-1234yf[2] • HFO-1234ze（E）[2] • HC-290[3] • R-717[2]
小型冰水機 • 渦卷式或往復式壓縮機	• R-407C • R-410A	• HFC-32[2] • R-452B[2] • R-290[3] • R-744

註 1：A2 國家將於 2020 年禁用於新設備、A5 國家將於 2030 年禁用於新設備
註 2：屬於微燃性冷媒
註 3：屬於易燃性冷媒

(五) 空調之冷媒替代

日本、東南亞和澳洲越來越多住宅與輕型商用空調（< 8 kw）使用 HFC-32 空調，且正逐步擴展至歐洲。中國空調設備的生產線已轉為 R-290，不過由於易燃性問題，除了小型攜帶型設備外市場有限。而印度 R-290 分離式空調已商業化，其他幾個高溫國家也正轉換 R-290 設備的生產線。現階段中至低 GWP 值都具有可燃性，TEAP 之評估安全標準工作委員會刻正展開檢視與更新冷媒安全標準規範。

整體而言，為削減高 GWP 值冷媒替代品，國際間陸續開發低 GWP 值替代品，純物質部分，開發的替代品包括 R1234yf、R1234ze 及 R1233zd 等 HFOs（不飽和 HFCs），前述 HFOs 皆屬於低密度的冷媒，即相同管徑下通過的冷媒量較少；就安全性而言，除 R1233zd 屬於不燃性冷媒外，其餘兩者具微燃性，故使用時須限制冷媒充填量。混合物部分，為降低高 GWP 值的 HFCs，現階段開發的混合冷媒大多會摻配 HFOs，故相互間的化學特性相似，且大部分仍具微燃性。現階段開發的替代品之 GWP 值與安全性如圖 2。

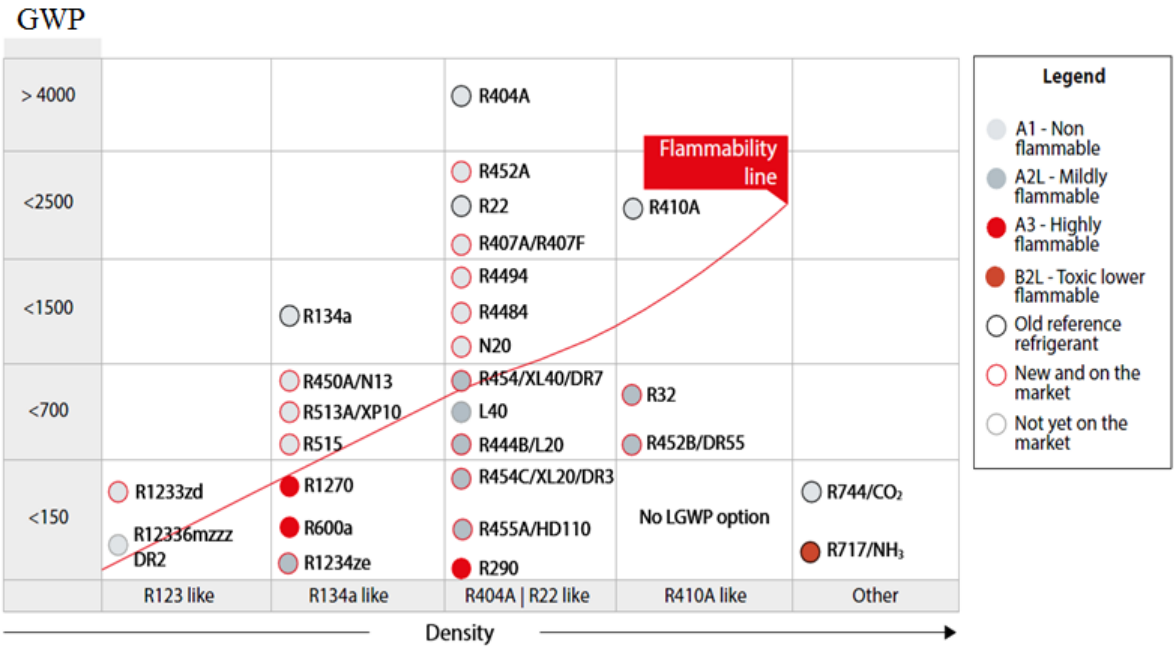


圖 2、冷媒替代品發展現況[6]

四、結論

作者研析國際間氫氟碳化物管制策略與替代品趨勢後，提出以下幾點淺見：

(一)研析國際間替代品發展趨勢資訊，家用冰箱新設備冷媒仍持續以 HC-600a 與 HFC-134a 為主；商業用冷凍冷藏部分，超市冷凍冷藏設備已大多由 R404A 轉為使用 R448A、R449A、R449B、R450A、R513A，而獨立式冷凍冷藏設備已逐漸轉為使用 R407A 和 R407F；運輸用冷凍冷藏部分，R452A 之冷凍能力、燃油效率、可靠性及冷媒充填量與 R404A 相似，GWP 值約僅 R404A 的一半（約 2100），且 452A 具不燃性與壓縮機排氣溫度低等特性，故可作為 R404A 的替代品，亦可直接換充於 R404A 的設備，此外亦可使用 R-744（二氧化碳）R-717（氨）等自然冷媒；冰水機部分，已陸續推出商業化的產品，包括 HCFO-1233zd、HFC-32、R-452B、R-513A、R-514A、HFO-1234yf 及 HFO-1234ze。

(二)過去我國冷凍空調產業因蒙特婁議定書對 ODS 的管制而轉為使用 HFCs，而今面對吉佳利修正案，建議我國產官學研各界應再次合作，展開基線調查、替代品研發應用可行性研究、國際貿易障礙分析等工作，以儘速評析我國 HFCs 的現況與未來使用量趨勢，並分

析政府與冷凍空調設備產業面對國際管制趨勢的衝擊及研擬因應策略。

(三)吉佳利修正案管制 HFCs 將於明（2019）年正式生效，轉換使用低 GWP 值替代品已成趨勢，但技術研究與發展仍是推動削減 HFCs 是重要關鍵因子。替代品需擔憂的議題包括易燃性、高壓力的安全議題，以及新設備使用替代品之能源效率問題等，因此建議我國政府積極進行設備轉換替代品時之能源效率與安全等相關研究，包括測試研究結果分享與推廣、冷凍空調設備技師制度訓練與推行等、冷媒安全標準與政策配套措施、經濟投資誘因制度建置與推行等，以協助國內產業與消費端符合國際環保趨勢，避免產品外銷受到阻礙。

五、參考文獻

1. 蒙特婁議定書管制物質削減與管理方案研擬期末報告定稿，行政院環境保護署，107 年 2 月。
2. Decision XXVIII/1: Further Amendment of the Montreal Protocol” , Ozone Secretariat, October, 2016.
3. “REGULATION (EU) No 517/2014 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 April 2014” , EU.
4. 美國 SNAP 網站 https://www.epa.gov/snap
5. “Report of the Technology and Economic Assessment Panel, Volume 3, Progress Report”, UNEP, May 2018.
6. “ Refrigerant options now and in the future” , Danfoss , 2017.

光電廠有機污泥轉化生質碳材技術評析

王蔚*、詹明峯**、陳文華***、陳郁文****

摘　要

相較於熱轉化方式，水熱碳化因不需進行乾燥程序，具有較佳之成本效益，也因此水熱碳化常應用於處理濕式有機物。此外，水熱碳化產物(水炭)應用廣泛，可作為土壤修補劑以及吸附劑、經改質可應用於奈米碳材及碳觸媒方面，相當具有前瞻性。基於此，本研究建立符合水熱碳化反應系統及產物分析方法，進行光電廠廢水有機污泥之水熱碳化實驗測試，取得反應製程最適參數並整合回收程序水及熱回收完成水熱碳化製程設計及經濟評估。進一步分析水炭物性與文獻產業應用水炭物性需求進行比對，提供產業應用評估依據。

結果顯示，於最適水熱碳化參數操作下，產率和碳回收率分別可達 60%及 53%。若以每年處理 20,000 噸污泥、水炭產量約為 2,398 公噸為應用情境，若水炭產品售價 7.2 元/公斤，則內部報酬率及回收年限分別可達 24.10%及 7 年。此外於水炭應用方面，光電廠有機污泥經過水熱碳化處理後熱值(9.75~11.59 MJ/kg) 相較於完全乾燥之污泥(14.37MJ/kg)為低，故應用於固體燃料較為有限。然而就市場價值而言，水炭可衍生多種產品，如燃料替代品、樹脂、肥料、食品、碳材等，若將水炭改質活化後市場價值可提升 3-7 倍。建議污泥所得之水炭可藉由適當改質，且條件不需太劇烈，即可達到較佳吸附效果，可做為低成本吸附劑。本研究尋求新穎之有機污泥資源化再利用技術，除可取代過去的掩埋技術。降低委託代處理費用外，亦能達到多元化應用及推動綠色環保的目的。

【關鍵詞】有機污泥、水熱碳化、水炭、製程設計、經濟評估

---

*行政院原子能委員會核能研究所 助理研究員

**行政院原子能委員會核能研究所 副工程師

***行政院原子能委員會核能研究所 工程師

****中央大學化學工程與材料工程學系 教授

一、前　言

廢水污泥為廢水經過處理之後所得之產物，由於污泥本身具有惡臭並具有危害健康之病原體，須有完善之處置與利用方式以避免對環境與人體健康造成影響。一般而言，污泥之處理主要步驟包含初步處理(如初篩)、濃縮(重力沉降、離心...)、穩定化(厭氧消化、好氧處理..)、調理(淘洗、化學處理..)，最後再行乾燥，進行後端之堆肥、掩埋、焚化、熱處理等處理，朝向農地應用、燃料、資源化三大利用方向進行發展[1-3]。就國內現況而言，台灣一年約 400 萬噸之污泥產生，另依據資料顯示，全國工業區污水處理廠污泥清運平均標出價格由 100 年 3,950 元／噸攀升至 105 年 7,214 元／噸[4]，可見如何有效率地處置污泥為現今產業與社會亟需共同解決之問題。國內現行之污泥後端處置方式主要以掩埋、焚化、堆肥、及熱處理之方式為主，其中又以焚化、掩埋為大宗[5]。以焚化之方法來說，雖然處理快速，但污泥本身之高含水率將使得燃燒效率下降;如以掩埋之方式進行，雖可暫時性地解決問題，但其所造成的環境危害不容小覷;且廢棄物最終處置場之處理容量並非無限，未來將面臨污泥無處可去之問題。

近期熱處理方法用於之處理污泥之相關研究逐漸興起，其中水熱碳化(hydrothermal carbonization, HTC)被視較具潛力之處置方式。水熱碳化為一種將有機物轉換成水炭(hydrochar)的過程，操作溫度約為 180-250℃，壓力約為 2-10MPa。反應後的產物可以分成水炭(hydrochar)、程序水(process liquid)以及氣體(gas effluent)，產物的產率會受溫度、滯留時間、壓力、含水條件、固體負載、 pH 等操作條件影響。其中程序水可用於合成化學物質、生產沼氣[6]，抑或是再循環至水熱碳化製程[7]。水熱碳化的反應機制可分為水解(hydrolysis)、脫水 (dehydration)、脫羧(decarboxylation)、芳香化(aromatization)與聚合 (polymerization)。其中脫水與脫羧兩機制使得物料碳化[8]。相較於其他熱處理方式如熱烈解(pyrolysis)、汽化(gasification)等方法，由於反應以水為媒介進而具有不須將反應物先行乾燥之優點，故此對於處理高含水率之原料具有較佳之優勢;此外由於其反應條件較為溫和，致使其固形物產率相較於其他熱處理方式較為高，因此具有較佳之碳回收率。目前國際上水炭應用之趨勢主要為如燃料、低成本吸附劑、電容多孔材料、土壤改質、醫藥用途[9]等，目前發展以燃料、吸附劑以及材料為主。

本研究將以污泥資源化為目的，尋求光電廠有機污泥資源化再利用技術，期能達到多元化應用及推動綠色環保的目的。以國內光電公司之有機污泥為原料，建立污泥水熱碳化之製程，並針對所得之固形產物水炭進行分析，評估所得之水炭後續應用方向及可行性; 另對各反應參數之製程進行質

能平衡，並以最佳效率之參數條件，進一步完成污泥水熱碳化之製程設計與經濟評估，以作為產業應用評估之依據。據以避免面板生產造成之有機污泥二次污染、減少清運與乾燥所需之成本，期能促進廢棄物再利用之循環經濟發展且達到綠色環保之目的。

二、實驗與研究方法

1. 材料

本研究使用含水率約為 90%有機污泥作為試驗來源，其重金屬含量歸納於表 1，元素分析、近似分析之結果如表 2、表 3 所示。

表 1 有機污泥重金屬含量

總砷	總鎘	總鉻	六價鉻	總銅	總汞	總鉛	總硒
ND<0.039	ND<0.016	ND<0.033	ND<0.03	ND<0.032	ND<0.0004	0.198	ND<0.036

2. 實驗流程

(1) 水熱碳化實驗：

本研究以 2L 之高溫高壓反應器(Parr Instrument Company)進行水熱碳化實驗，其材質為 CS Alloy 20Cb 3 之特殊合金。實驗先以 300g 之有機污泥與相同重量之去離子水進行混和攪拌(有機污泥:水之重量比為 1:1)，再將其置入於上述之高壓反應器中。待將容器密閉後以 99.9%之氮氣進行氣體置換並加壓，以營造無氧環境，隨後以電熱夾套加熱之方式進行反應，反應中進行攪拌以確保均勻混和，其中攪拌速率為 150 rpm。實驗為探討反應溫度以及時間對於產物及程序之影響，分別以溫度 180~240℃、時間 60 分鐘; 以及溫度 200℃、時間 60-240 分鐘作為反應參數。待反應完成後，以水浴之方式將反應器進行冷卻，待反應溫度達到室溫常壓時將產物取出。產物經固液分離之固形物再以高溫烘箱於 105℃下乾燥 24 小時，所得之乾燥產物即為水炭。

(2) 脫水測試

另一方面為探討污泥經水熱碳化後，其脫水性質之變化，將水熱碳化後之未固液分離產物先以離心機於 4,000 rpm、10 分鐘下進行脫水，去除上清液後取部分之剩餘固體產物測定其含水率;另將剩餘固體產物取 4 克於水分儀中進行熱脫水，紀錄乾燥所需之時間。其中水分儀之乾燥溫度設定為 105℃、每 30 秒測定一次乾燥損失之水分量，當水分率變化小於 0.05%即停止測定。利用上述各階段所測定之含水率與水炭乾重進行質量平衡。

3. 分析方法

(1) 水炭性質分析

含水率藉由烘箱於105℃下乾燥24小時，由重量損失計算而得;產率以回收之水炭乾重佔反應污泥乾重之比例。水炭之各元素含量(CHNS)藉由元素分析儀測得;近似分析(Proximate analysis)之部分，灰分(Ash)依據NREL/TP-510-42622之標準方法，於575℃、3小時下燃燒進行測定; 揮發份(Volatile matter, VM)係參考GB/T 212 2008之標準方法，取1g之反應物以900℃、7分鐘於無氧環境燃燒進行測定。固定碳(Fixed carbon, FC)之部分則藉由上述灰分、揮發分之數值計算，其中FC(%)=100%-Ash(%)-VM(%)。熱值則參考文獻[10]以公式:

HHV(MJ/kG)=0.3491C+1.1783H+0.1005S+0.1034O-0:015N-0.021A(formula of Channiwala and Parikh) 進行計算，其中C,H,S,O,N,A分別表示碳、氫、硫、氧、氮、灰分之含量。

(2) 質能平衡

質能平衡所選定之系統如圖1所示，分析乃以本試驗之質量平衡數據為基準，以圖2之批次反應器進行能量平衡，其容積為1.5m^3，材質為SB400低碳鋼。分析乃以1噸之批次污泥進料規模為情境。能量平衡時之先行假設如下:不考慮洩壓能量回收之能量，並忽略機械脫水、攪拌器及其餘電器設備之能耗(遠小於熱脫水與水熱碳化所需能量);令假設污泥之比熱為1.7KJ/kg K[11];且在各實驗組下水均由常溫25℃加熱至飽和蒸汽狀態，則水熱碳化程序所需要之能量EHTC input可以下式計算[12]:

$$E_{HTC\ input}=m_w\cdot(H_{l,HT}-H_{l,298})+(m_s\cdot C_p+C_{bulk}+3600\cdot H_{bulk}\cdot A\cdot\tau)\cdot(T_H-298) \quad (1)$$

其中mw為水重; ms為污泥重; Cp為污泥比熱，1.7KJ/kg*K ; Cbulk為反應器比熱，1550KJ/K ; Hbulk為熱傳係數，A為反應器表面積，其中Hbulk·A為0.032kW/k ; τ為反應時間(hr) ; Hl,HT為水熱碳化反應溫度之對應飽和液體熱焓; Hl,298為常溫之飽和液體熱焓。

至於熱脫水程序所需之能耗ED則由試樣以水分儀乾燥所需之時間進行推估，以乾燥4克機械脫水後之產物所需之能量為基準，再依質量比例進行計算，其中水分儀單位時間供應之能量為4.5J/s。綜合以上，可得知整體水熱碳化程序所需之能量ET為: ET= EHTC input+ED。而水熱碳化程序相較於污泥直接乾燥所能節省之能量比例Es為: Es =(污泥直接乾燥之ET-各水熱碳化組之ET)/ 污泥直接乾燥所需之能量ET*100%。

(3) 經濟可行性評估

經濟可行性評估係以淨現值法(Net Present Value Method, NPV)、內部報酬率(Internal Rate of Return, IRR)以及折現後回收期限法(Discounted Payback Peroid, DPP) 做為評估指標。

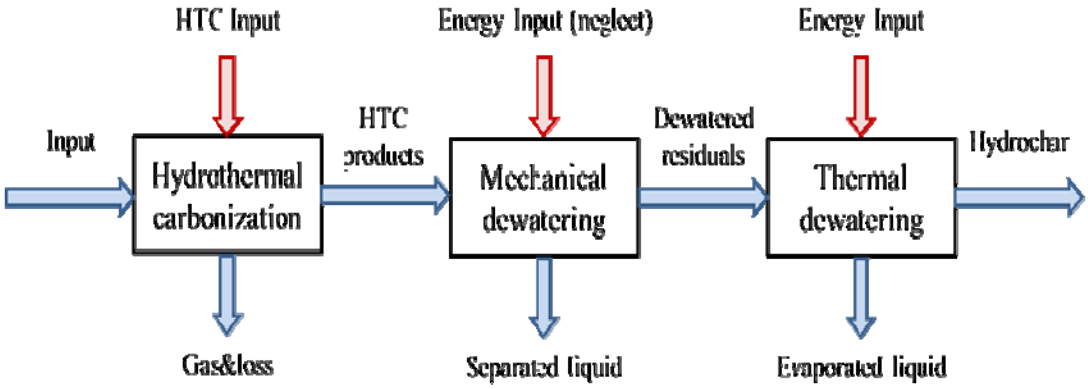


圖 1 本研究之質能平衡系統(藍箭頭表示質量;紅箭頭表示能量)

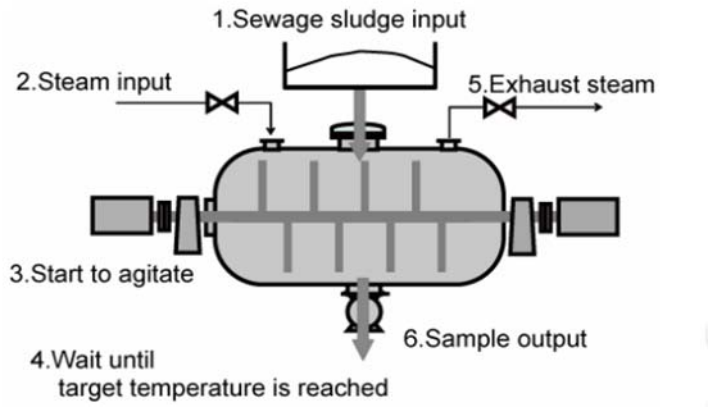


圖 2 能量平衡所選用之反應器[13]

三、結果與討論

1. 水炭性質分析

表 2、3 為水炭元素分析、近似分析之結果，其中 OS 表示有機污泥;OS-180-60 表示有機污泥於 180℃、60 分鐘下經水熱碳化後所得之水炭。由結果顯示產率隨溫度提升而減少，而隨時間加長有些微提升之趨勢。而有機污泥經水熱碳化後，其碳、氮、硫、氫、氧之含量均較原始污泥為低，且隨溫度上升而下降; 而加長反應時間有助於提升碳與硫之含量，惟碳含量提

升之部分較不顯卓。就含碳量而言，此與 Afolabi 等人之研究顯示污泥含碳量隨溫度上升而有下降之趨勢相符[14]，但與 D. Kimet 等人之研究顯示含碳量隨反應溫度上升而增加之不同[15]。

上述原因可由水熱碳化之機制來推論，一般而言可將反應物分為富含氮之生物質(N-rich biomass)以及無氮生物質(N-free biomass)，而上述兩者因性質不同故此其反應機制有明顯之差異。有機污泥屬於富含氮之生物質(N-rich biomass)，其生成水炭之機制可分為兩個部分:一為污泥中可溶解之部分，如碳水化合物及蛋白質，經水解後分別形成葡萄糖與胺基酸等分子，再藉由一連串之脫水(dehydration)、聚合(polymerization)等機制形成水炭;二為未溶解之部分，如較為穩定之蛋白質，藉由脫水、脫羧(decarboxylation)、縮合(condensation)等機制生成水炭[16]。由本次實驗之結果推論，有機污泥於水熱碳化過程中有顯卓之部分溶解於水相中，而此部分可由水炭所含之揮發份下降而得知;而溫度為影響物質溶解程度之主要因素，且隨溫度提升而增加。至於碳含量無法有效提升之原因，推論應為反應時間不夠長，使得溶解於水中之分子聚合不足所致，此可由反應時間增加其碳含量與產率有些許提升之現象加強論證。

表 2　水炭之元素分析

Sample	Elemental analysis (wt.%, db [3])						H/C	O/C
	C (%)	N (%)	S (%)	H (%)	O (%)	C*(daf) (%)		
OS [1]	31.70	5.41	1.02	5.50	24.42	46.58	2.08	0.58
OS-180-60 [2]	27.36	2.91	0.67	4.02	16.47	53.20	1.76	0.45
OS-200-60	26.91	2.61	0.67	3.75	14.85	55.14	1.67	0.41
OS-220-60	26.44	2.21	0.62	3.55	12.57	58.25	1.61	0.36
OS-240-60	24.22	1.89	0.54	3.19	12.28	57.50	1.58	0.38
OS-200-120	27.07	2.44	0.74	3.71	12.89	57.79	1.64	0.36
OS-200-240	27.17	2.35	0.95	3.73	11.85	59.03	1.65	0.33

db: dry basis(乾基) ; C*(daf): daf(dry ash free basis); 乾燥無灰份下之碳含量

表 3　水炭之近似分析、產率與熱值

Sample	Proximate analysis (wt.%, db [3])			HHV [4] (MJ/kg)	yield (%)
	Fixed Carbon (%)	Volatile Matter (%)	Ash (%)		
OS [1]	8.34	59.71	31.95	14.37	-
OS-180-60 [2]	7.16	44.27	48.57	11.59	60.8
OS-200-60	7.41	41.39	51.20	11.23	57.0
OS-220-60	8.87	36.52	54.61	11.00	55.3
OS-240-60	8.07	34.05	57.88	9.75	50.9
OS-200-120	9.31	37.53	53.16	11.41	57.1
OS-200-240	9.31	36.72	53.97	11.58	57.5

圖 3 為本研究水炭與污泥之范克列夫圖(Van Krevelen diagram)，可得知污泥經水熱碳化後有明顯之脫水(dehyration)與脫羧(decarboxylation)之現象；灰分則隨溫度與時間的提升而增加，至於熱值之部分，因為碳含量之下降以及過高之灰分致使水炭之熱值(9.75~11.59 MJ/kg)較原始污泥(14.37MJ/kg)為低，顯示其應用於燃料之層面較為有限。

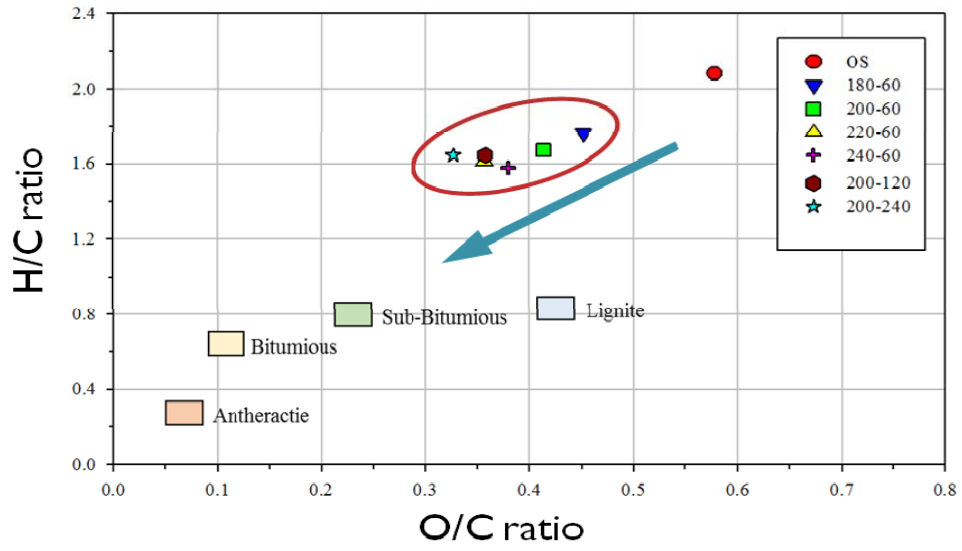


圖 3　本研究水炭與污泥之范克列夫圖

2. 質量平衡

此部分參考文獻之作法進行質量平衡[12]。表 4 為本研究各實驗組之質量平衡分析結果，其中 OS 表示原始之有機污泥；OS-water 表示重量比 1:1 之污泥/水的混和物；OS-180-60 表示重量比 1:1 之污泥/水的混和物於 180

℃、60 分鐘下進行水熱碳化程序之實驗組。由結果顯示原始污泥之脫水性不佳，離心脫水僅能去除 8.68%之水。為探討污泥經水熱碳化後其脫水性質之變化，本研究分析污泥與水之混和物(OS-water 組)與其經過水熱碳化後(OS-180-60...組)各組之質量平衡數據，圖 4 即為其中一組比較之示意圖。由結果顯示經過水熱碳化後，其藉由離心脫水可移除之水分由 50.5%提升至 72.71~78.68%，即增加約 22~28%，顯示污泥經反應後其脫水性變好，此部分係基於水熱碳化之脫水與脫羧之機制，使得污泥之親水基如-OH 基減少，使其疏水性提升。而基於上述結果，其熱脫水所需乾燥之水分由 44.5%減少至 14.32~21.75%，即減少約原本之 50%。另一方面，除了較高溫(240℃)之反應組其離心脫水所能去除之水分較為增加之外，溫度與時間之影響較無明顯之趨勢。

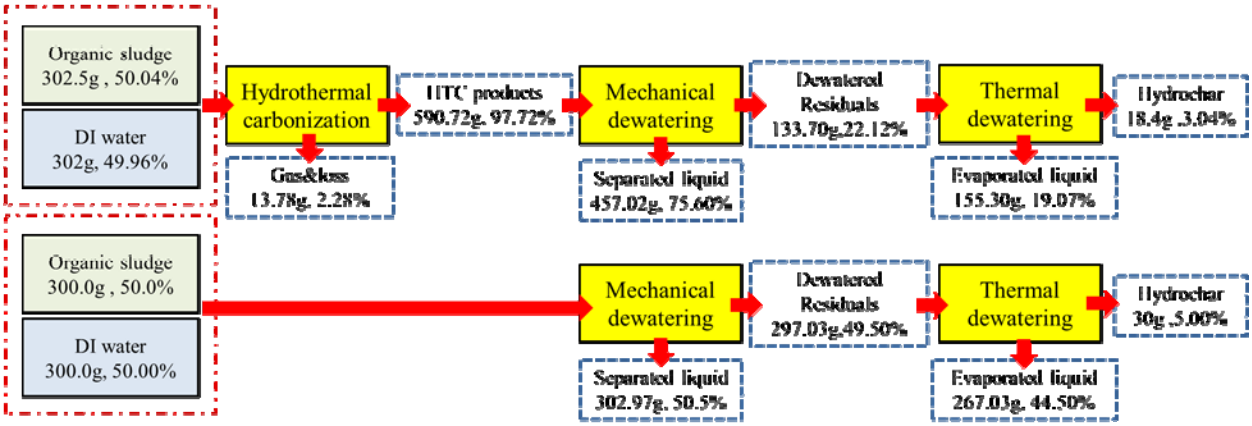


圖 4　質量平衡示意圖，上方為 OS-180-60 組;下方為 OS-water 組

表 4　質量平衡分析數據

Sample	Input (%)	HTC (%)		Mechanical dewatering (%)		Thermal drying (%)		Solid recovery(%)
		Gas&loss	HTC products	Separated liquid	Dewatered residuals	Evaporated liquid	hydrochar	
OS	100	-	-	8.68	91.32	81.32	10	100
OS-water	100	-	-	50.5	49.5	44.5	5	100
OS-180-60	100	2.28	97.72	75.6	22.12	19.07	3.04	60.8
OS-200-60	100	2.7	97.3	72.71	24.59	21.75	2.84	57.0
OS-220-60	100	1.43	98.57	75.13	23.45	20.68	2.77	55.3
OS-240-60	100	4.45	95.55	78.68	16.87	14.32	2.55	50.9
OS-200-120	100	2.85	97.15	74.83	22.32	19.45	2.87	57.1
OS-200-240	100	3.14	96.86	74.61	22.25	19.38	2.87	57.5

3. 能量平衡

以前述質量平衡之數據為基準，於 1 噸污泥之批次進料規模之情境下，以文獻之反應器進行能量平衡，藉以評估所需之能量。其中反應應器洩壓所能回收之熱能、燃燒水炭回收之熱能，以及機械脫水所需之能量則不在本研究之能量平衡之中。分析之示意圖與各實驗組所得之結果如圖 5 與表 5 所示。由結果可顯示相較於直接將有機污泥直接進行脫水乾燥，有機污泥經水熱碳化程序後再行乾燥整體所需之能量均較為低，節省約 2~16%之能量需求。此係因其脫水性改善，致使其於機械脫水之步驟可移除較多之水分，進而使得後續熱脫水所需乾燥之水量以及能量減少，惟節能比例隨反應溫度上升而減少。至於反應時間提升熱脫水所需能量則有上升之趨勢，推論之原因應為較長時間之反應使污泥之結構與性質發生變化，使得水分較難揮發。另外溫度與時間為水熱碳化程序所需能量之重要指標，而溫度與時間之提昇將使得所需能量上升，其中溫度之影響較為顯卓。由總體所需能量來看，180℃、60 分鐘之實驗組所需之能量最少，相較於直接進行乾燥可節省約 16%之能量。綜上所述，在本研究之範疇下，水熱碳化程序於較低溫具有較佳之經濟效益，較具可行性。

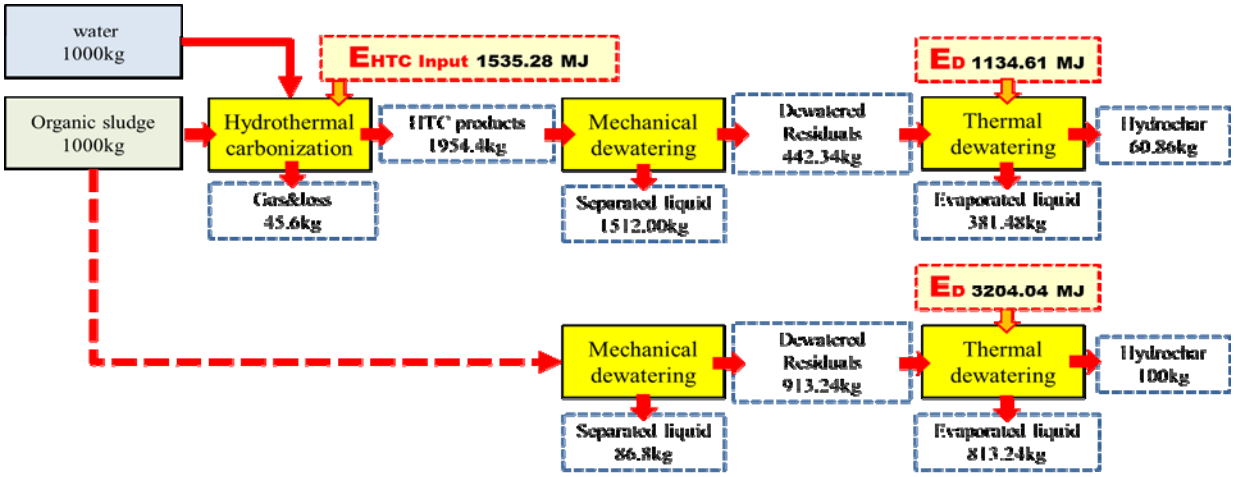


圖 5　能量平衡示意圖，分別比較污泥直接脫水乾燥與經水熱碳化後再行乾燥之差異

表 5　能量平衡分析數據

Sample	HTC Input (MJ) $E_{HTC\ Input}$	Thermal dewatering (MJ) E_D	Total input (MJ) E_T	Energy saving (%) Es
OS	-	3204.04	3204.04	-
OS-180-60	1535.28	1134.61	2669.90	16.67
OS-200-60	1741.52	1045.69	2787.21	13.01
OS-220-60	1951.45	838.82	2790.27	12.91
OS-240-60	2166.18	717.54	2883.72	10.00
OS-200-120	1761.68	1130.10	2891.78	9.75
OS-200-240	1802.00	1321.51	3123.51	2.51

4. 程序設計與經濟評估

依據上述之質能均衡分析結果,再不考量回收污泥水炭燃燒所得之情況下,顯示於 180℃下有最佳之節能效率及固體碳回收率(~60%),故此以下將以此反應溫度之實驗結果進行程序設計及經濟評估。其程序流程如圖 6 所示,包括預混槽(M)、輸送泵浦(P)、反應槽(R)、閃化槽(T)、脫水設備(DEC)、乾燥設備(D)和熱交換器(H)等設備。程序上將先對污泥與水進行預混以利輸送至反應槽(R);於輸送過程中藉由熱交換器(H1、H2)進行二階段之加熱使其預先升溫,再由反應槽加熱至指定溫度。由實驗顯示污泥於反應過程中會有揮發性氣體產生,致使壓力升高(於 180-240℃反應溫度下,壓力介於 36-50 kg/cm2),故此反應槽不另設加壓系統,反應槽設有洩壓閥以利調壓。待反應完成後,依序於閃化槽(T1、T2)進行二階段之洩壓,為提升能源利用效率將回收洩壓之熱能供前述之熱交換器使用。待壓力降至常壓後,產物將以脫水設備(DEC)進行固液分離,固體之部分藉由熱風進行乾燥,乾燥後之固體及為水炭;液體之部分則再行送至預混槽進行回收利用,一方面可利用其回收熱能,減少後續加熱所需之能量,如此可以大幅提升長時間反應之可行性,另一方面程序水中未反應之物質可有機會再行反應生成水炭,提升利用效率。

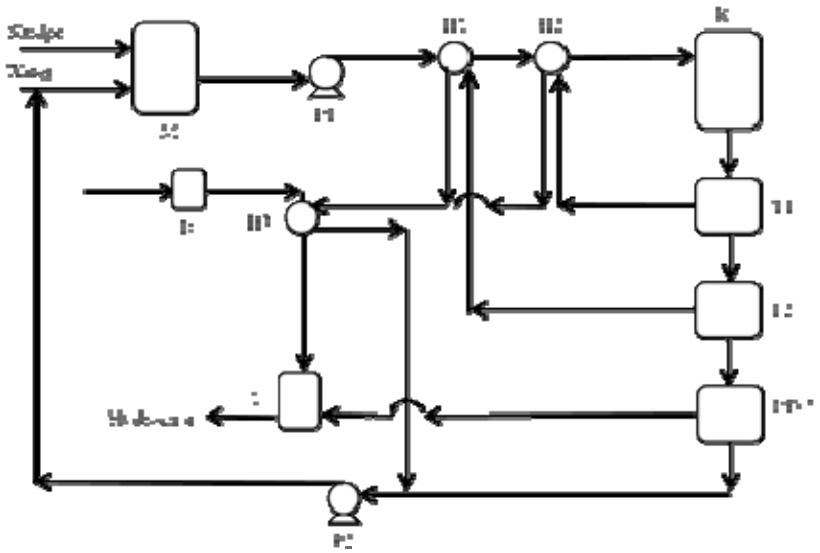


圖 6　製程程序流程圖

以上述設計程序進行經濟評估，考量存放時間會使水分揮發，本研究假設反應之污泥含水率約為 80%，工廠規模為 60 噸/日，且每年工廠運轉 330 日，即每年處理 20,000 噸之污泥; 而從原料端至產物端之固體產率為 60% (0.6 公斤/公斤污泥乾重)，即每年水炭(hydrochar)產量約為 2,398 公噸。另假設產物水炭售價為 5.4 元/公斤、6.5 元/公斤和 7.2 元/公斤 (相當於 150 歐元/公噸、175 歐元/公噸和 200 歐元/公噸; 1 歐元兌換 36 元新台幣，售價一般介於 130~200 歐元之間[17]) ; 成本之部分，產物水炭產品生產成本約 4.15 元/公斤，其中操作成本約 0.99 元/公斤，固定成本約 3.16 元/公斤，料源成本約 0 元/公斤(生產成本=操作成本+固定成本+料源成本) ; 人事成本部分，用預估工廠員工約 12 人，薪資 45,000 NTD/月*13 月/年; 期初投資額則包括設備投資額(包括攪拌、輸送、反應槽、閃化槽、脫水、乾燥和熱交換器等設備)與營運週轉金(5%設備總投資額)，工廠設備折舊期間 10 年。相關設備成本及水熱回收參數則依參考文獻[18]進行估算。

工廠經濟可行性評估結果如表 6 所示，其中情境 1、2、3 分別為在水炭產品售價 5.4 元/公斤、6.5 元/公斤和 7.2 元/公斤時之下經濟評估結果。表中顯示，其內部報酬率(IRR)分別為 13.18%、20.26%和 24.10%，回收年限(DPP)分別為 12 年、8 年和 7 年。其中內部報酬率均大於計算時使用之折現率(Discount rate) 6%，且淨現值(NPV)均大於 0，表示程序上是經濟可行的，惟在售價為 5.4 元/公斤(情境 1)時期回收年限將大於 10 年。

表 6　工廠經濟可行性評估結果

設廠情境	1	2	3
工廠規模(噸/日)	60	60	60
產品年產量(公噸)	2398	2398	2398
產品售價(元/公斤)	5.4	6.5	7.2
期初投資額(億元)	0.16	0.16	0.16
淨現值(NPV) (億元)	0.15	0.34	0.47
內部報酬率(IRR)	13.18%	20.26%	24.10%
回收期限(DPP)(年)	12	8	7

5. 水炭應用探討

現行國際上水炭之應用包含燃料、低成本吸附劑、電容多孔材料、土壤改質、醫藥用途[9]等，目前之發展以燃料、吸附劑以及材料為主。就市場價值而言水炭隨者不同之應用有不同之售價；水炭一般介於 130~200 歐元/噸；然而若將水炭改質活化後市場價值可提升至 500~1,500 歐元/噸[17]。由於在水熱碳化之過程中可加增高密度的氧化官能團（OFG）如羧基(Carboxylic group)、羰基酚醛基(Carbonyl Phenolic groups)，有利於後續的活化;並且因其低程度之結構凝聚(condensation)與環化性(aromatization)之特性，具較好之塑造性，故此也有許多研究將其作為活性炭前驅物(activated carbon precursor)，再行合成活性碳[19]。而就電容多孔材料而言，其所需之碳材須具備高電化學穩定性、良好之導電性、潤濕性，並具備高比表面積以及好的孔洞性質以利離子吸附。本研究所得之水炭其比表面積約為 26-35 m2/g，孔洞體積約 0.24-0.30 cm3/g，如要作為電容多孔材料則需再行額外之活化程序。

至於燃料方面之應用，本次水炭之分析結果以及國際上水炭應用於燃料之規格如下表所示。本研究所得之水炭性質氮含量介於 1.89~2.91%、硫含量介於 0.54~0.95%、氯含量介於 0.011-0.029%、灰分約介於 48~57%、揮發份約介於 34~44%，熱值則介於 9.75~11.59 之間，重金屬含量由於污泥本身之量很少因此不考慮。結果顯示污泥水炭過高之灰分、硫含量以及較低之熱值限制了其餘燃料層面之應用。

相較之下污泥水炭應用於吸附用途則較具可行性，如重金屬以及有機汙染物之移除等。相關研究顯示污泥所得之水炭可藉由適當之改質，且條件不需太劇烈，達到不錯之吸附成效，可做為低成本之吸附劑之用途[20-21]。據統計全球吸附劑之市場規模於 2017 年已超過 4,100 百萬美元，預期至 2027 年可達 6,600 百萬美元，其中吸附劑市場之收入份額 (market revenue share) 又以廢水處理為大宗(約占 25%)[22]。綜上所述，未來吸附劑市場將不斷擴大，如能以污泥水炭製備吸附劑，可有效減少成本進而大幅促進經濟效益。

表 7　水炭之固形燃料規範(Specification for HTC solid fuel pellets)

N(dry,%)	S(dry,%)	Cl(dry,%)	Ash%	Volatile%	Heat value(MJ/kg)	
1.5-3	0.1-0.5	0.1-0.2	5-10	<75	>17~19	
As(ppm)	Cd ppm)	Cr(ppm)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Ni(ppm)	Ash fusionT
<5-10	<5-10	<50	<20-100	<50-100	<50-100	1150-1200°C

四、結　論

如水熱碳化由於以水為媒介進行反應，相較於其他熱處理方法具有不須將反應物先行乾燥之優點，故此適合處理高含水率之污泥。就以產率、碳回收率以及能耗成本之考量下，以較低溫(180℃)之進行反應較具經濟效益。程序之設計上建議可回收洩壓以及程序水之熱能，提升程序可行性。另就經濟評估而言，整體程序具有經濟可行性，其中若以每年處理 20,000 噸污泥、水炭產量約為 2,398 公噸，水炭產品售價 7.2 元/公斤之應用情境下，則內部報酬率及回收年限分別可達 24.10% 及 7 年。產品應用之部分，鑒於水炭之較低之熱值，其於燃料層面之應用有限; 而比表面積與孔洞性不佳，使其仍須經過後續之活化過程才可應用於電容材料，建議用於製備低成本之吸附劑較具潛力。

五、參考文獻

1. Zhang, Q., Hu, J., Lee, D.-J., Chang, Y., & Lee, Y.-J. (2017). Sludge treatment: Current research trends. Bioresource technology, 243, 1159-1172. Zhang, Q., Hu, J., Lee, D.-J., Chang, Y., & Lee, Y.-J. (2017). Sludge treatment: Current research trends. Bioresource technology, 243, 1159-1172.
2. Fytili, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12*(1), 116-140. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014
3. Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., . . . Singh, B. R. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research, 156*, 39-46. doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010
4. 中時電子報，污泥減量兼顧環保、經濟效益 http://www.chinatimes.com/newspapers/20161028000163-260210
5. 行政院環保署環境資源資料庫 https://erdb.epa.gov.tw/DataRepository/Other/LITTER_NORM_SLUDGE.aspx

6. Oliveira, I., D. Blöhse and H.-G. Ramke (2013). "Hydrothermal carbonization of agricultural residues." Bioresource technology **142**: 138-146.
7. Stemann, J., A. Putschew and F. Ziegler (2013). "Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation." Bioresource technology 143: 139-146.
8. Funke, A. and F. Ziegler (2010). "Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering." Biofuels, Bioproducts and Biorefining 4(2): 160-177.
9. JuneFang, LuZhan, Yong Sik Ok, Bin Gao. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.Volume 57: p15-21 (2018)
10. Channiwala, S.A., Parikh, P.P., A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. Fuel 81, pp. 1051-1063 (2002).
11. Namioka T, Morohashi Y, Yamane R, Yoshikawa K. (2009). Hydrothermal treatment of dewatered sewage sludge cake for solid fuel production. J Environ Eng, 4,68–77.
12. Peitao Zhao, Yafei Shen, Shifu Ge, Kunio Yoshikawa (2014). Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. Energy Conversion and Management 78,815-821.
13. Tomoaki NAMIOKA, Mitsuo MIYAZAKI, Yoshiaki MOROHASHI, Kentaro UMEKI, Kunio YOSHIKAWA.(2008). Modeling and Analysis of Batch-Type Thermal Sludge Pretreatment for Optimal Design. Journal of Environment and Engineering, Vol. 3, No. 1,170-181.
14. Afolabi, O.O., Sohail, M., Thomas, C. (2015). Microwave hydrothermal carbonization of human biowastes. Waste and Biomass Valorization 6(2): p. 147-157.
15. Kim, D., Lee, K., Park, K.Y. (2014). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. Fuel 130: p. 120-125.
16. Tengfei Wang, Yunbo Zhai, Yun Zhu, Caiting Li,Guangming Zeng. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. Renewable and Sustainable Energy Reviews 90: p. 223-247.
17. Lucia Doyle, Barbara de mena, Michael Renz, Marisa Hernandez. Industrial Scale Hydrothermal Carbonization: new applications for wet biomass waste.(2016)
18. Michela Lucian , Luca Fiori. (2017). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis. Energies, 10, 211.

19. Akshay Jain , Rajasekhar Balasubramanian , M.P. Srinivasan. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. Chemical Engineering Journal 283, p. 789–805.
20. Sara-Maaria Alatalo, Eveliina Repo,, Ermei Mäkilä, Jarno Salonen , Esa Vakkilainen , Mika Sillanpää., Adsorption behavior of hydrothermally treated municipal sludge & pulp and paper industry sludge. Bioresource Technology 147 : p71–76 (2013)
21. Thammarat Koottatep, Krailak Fakkaew, Nutnicha Tajai, Chongrak Polprasert., Isotherm models and kinetics of copper adsorption by using hydrochar produced from hydrothermal carbonization of faecal sludge. Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development 7(1) :p102-110 (2017)
22. Adsorbents Market: By Type (Activated Alumina, Activated Charcoal, Activated Clay, Others); By Application (Petroleum Refining, Natural Gas, Petrochemicals, Nuclear Waste Remediation, Refrigeration and A/C, Water Treatment, Others); By Geography (2015-2021) https://industryarc.com/Report/11669/adsorbents-market-analysis.html

歐盟標竿法核配及國內應用問題

邱文琳*、陳盈君**、李佩玲***、江國瑛****

摘　要

環保署自 104 年 7 月「溫室氣體減量及管理法」公布施行，於第 18 條及 20 條，針對排放源以「溫室氣體總量管制及排放交易制度」進行管制；其中，核配額將由無償核配到有償拍賣、配售機制。考量環保署參考歐盟排放交易體系第三階段作法，已委託研究單位著手標竿值之訂定，特研析歐盟標竿訂定考量於國內之適用性，以確保制度合理可行。

歐盟採標竿法提供之免費核配額度為標竿值、基準年活動數據、碳洩漏因子及總量調整因子之乘積總和，其中「標竿值」強制依序採用產品標竿、熱能標竿、燃料標竿及製程標竿。為確保標竿值之訂定公平合理，歐盟有九大原則如基準建立於最佳能源效率技術上、生產相同產品時，不對特定技術訂定標竿值；又如訂定(產品)標竿時，考量選擇特定技術燃料等。

本研究除研析我國參考歐盟作法之應用問題外，並提出具體建議如下所列：(一)如我國直接採用標竿核配，欠缺國際碳交易制度初期採追溯法的緩衝期，需更為謹慎施行，且須有充分配套措施。(二)避免業者先減先輸，應於核配時補回業者早期行動之減量額度。(三)我國產品標竿訂定不易，須更為審慎訂定能源標竿。(四)能源標竿訂定宜配合國家能源轉型循序漸進推動，保留彈性做法，以免產業衝擊過大。如後續國內比照歐盟採用天然氣為燃料標竿基準，則需考量廠商採用天然氣的困難，避免不公平競爭。(五)我國減碳障礙多，且減碳工具比歐盟少，標竿值訂定應考量廠商減碳措施落實空間。

【關鍵詞】溫室氣體減量、歐盟排放交易體系、標竿法、免費核配額

---

*財團法人台灣綠色生產力基金會　工程師

**財團法人台灣綠色生產力基金會　副工程師

***財團法人台灣綠色生產力基金會　經理

****財團法人台灣綠色生產力基金會　協理

一、前　言

全球暖化問題日漸嚴重，排放權交易制度或稅收作為加速溫室氣體減量行動之機制，已是國際共識。制定完善的總量管制核配制度及碳排放交易體系為根本且重要的課題，考量環保署參考歐盟排放交易體系第三階段作法，已委託研究單位著手標竿值之訂定，特研析歐盟標竿訂定考量於國內之適用性，以確保制度合理可行。

二、歐盟排放交易體系沿革

歐盟排放交易體系(EU ETS)以「總量管制(cap and trade)」方式為之，其中總量管制額度(cap)會隨著時間遞減以達到總排放量下降之目的。而排放交易體制是為確保在最低成本情況下減少排放，希望透過合理的碳價促使業者採用能源效率較高的技術。目前為止，歐盟製造業者額度主要來源為免費核配，如不足則需至歐盟碳交易市場購買，或向世界各地購買國際額度(international credit)。業者每年必須於結算時提交足夠的額度以符合法規；如業者有多餘之額度可以保留供未來使用，或將其出售。

歐盟排放交易體系係以分階段方式逐漸落實排放減量目標(如表 1)，各階段概況說明如下所列：

1.第一階段(2005-2007)

實施時程較京都議定書承諾期(2008-2012)早，可視為邊學邊做的試驗階段，目標是建立可運作的市場機制，採追溯法核配，即以歷史排放量為額度核發基準，其方式簡易、具跨時間一致性與政治可接受性，核配額幾乎全為免費發放；此外，部分歐盟會員國以調整下降因子(如德國)，或將基準年提早(如塞普路斯)以獎勵業者之早期減量。

2.第二階段(2008-2012)

為落實運作階段，實施時程與京都議定書第一階段承諾期間相同，約3%配額以拍賣方式有償核配。

3.第三階段(2013-2020)

為整合、調和期。為減少免費核配比例，確保產業公平性等問題，由歐盟執委會統一核發核配額，並採標竿法核配。以德國而言，其製造部門仍將近 100%免費核配[1]。

4.第四階段(2021-2030)

第 2018_410_EC 號指令於今(2018)年 3 月通過歐盟議會審查，主要為確保歐盟排放交易體系於 2030 年前相較於 2005 年達到減量 43%的目標。惟，

許多執行細節尚未訂定，如標竿值訂定僅授權最大及最小年調整率，是以後續歐盟第四階段標竿核配的落實方式仍有待觀察。

表 1　歐盟碳排放交易體系(EU ETS) [2]

	第一階段	第二階段	第三階段
時間	2005-2007	2008-2012	2013-2020
管制氣體	CO_2		CO_2、N_2O、PFC
管制對象	能源業(耗能 20MW 以上之內燃機業者、煉油業)、鋼鐵業、礦業、水泥業、玻璃業、陶瓷製造業、造紙及紙漿業。	增加化學製造業、製鋁業、航空業。	增加公告特定行業，且納管達一定規模門檻，如製程燃料燃燒之熱輸入功率大於 20MW 行業。
涵蓋範圍	約 40%		43%
核配法	追溯法為主 A= H x P x G x C (歐盟會員國算式不同，此處僅為示例) A：廠商排放額度核配量 H：廠商歷史排放量(核配基礎) P：潛力因子(效率提升因子) (註 1) G：廠商成長因子 C：總量管制調整因子(註 2)		標竿法 A = B x H x C x F A：免費核配量(EUAs) B：標竿值(註 3) H：基準年之活動強度 C：碳洩漏因子 F：總量調整因子
基準	基準年排放量。		產品標竿值為該產業在歐盟前 10%最佳可得技術 BAT
免費配額	95%以上	90%以上	-電力業無免費配額 -無碳洩漏風險者於 2013-2020 年碳洩漏因子由 80%降至 30%；有碳洩漏風險者碳洩漏因子為 1。
拍賣	ー	ー	由歐洲能源交易所(EEX)進行配額拍賣；而英國由倫敦洲際交易所(ICE)進行(註 4)
儲存或預借	第二階段起可跨階段儲存		
配額總量	22.99 億噸/年(較 2005 年排放多 8.3%)	20.81 億噸/年 (較 2005 年排放少 5.9%)	逐年減 1.74% (2020 較 2005 減少 21%)
抵換機制	清潔發展機制(CDM)及共同減量機制(JI) (註 5)總額度上限為 10%	CDM 及 JI 之總額度上限為 13% (新進入者為 11%)	CDM 及 JI 之總額度上限為 4.5%，須於低度開發國家或歐盟簽署雙邊協定國家，禁止使用 HFC 及 N_2O 減量計畫類型
穩定市場措施	Market Stability Reserve(MSR)於 2021 年實施		
罰鍰	40 歐元/噸	100 歐元/噸，2013 年起隨歐洲通膨上升	
	超出之排放量仍須於下一年補齊		

註 1：P < 1，考量廠商可減量之潛力，減少核配量；亦可作為獎勵效率相對較高之廠商(包括先期減量鼓勵)，如提高 P 值。

註 2：「總量管制調整因子」為確保免費核配額度不會超過歐盟目標排放總量之矯正因子。

註 3：標竿值之強制選擇優先順序為產品標竿> 熱能標竿> 燃料標竿 > 製程標竿。

註 4：歐洲能源交易所原文為 European Energy Exchange，簡稱 EEX；而英國由倫敦洲際交易所為 Inter Continental Exchange，簡稱 ICE。

註 5：清潔發展機制原文為 Clean Development Mechanism，簡稱 CDM；共同減量機制原文為 Joint Implementation，簡稱 JI。

綜上可知，就免費核配方式而言，歐盟第一、二階段主要採用追溯法，由會員國自行核發，特色為依據過去排放量為基準核配，其方式簡易、具跨時間一致性與政治可接受性，如有合宜的配套措施，可避免業者先減先輸的不公平現象。如果使用追溯法進行核配時，因追溯法係採基準年平均碳排放量來核發核配額度，某業者先前減量努力可能不被納入計算，將導致行業間的不平衡。第三階段為確保公平性等問題，由歐盟執委會統一以標竿法核發配額。此法鼓勵節能並兼顧公平性，但標竿值訂定不易，且因核配計算較複雜，執行成本高，其核配方式說明將於下一章節接續介紹。

三、歐盟標竿法核配

1.歐盟標竿法核配算式[3]

歐盟第三階段(2013-2020)核配算式如圖 1 所示，標竿核配額度為免費額度，不足時廠商需至碳交易市場購買。



圖 1　歐盟標竿法免費核配額度算式

其中，(1)標竿值：強制依序採用產品標竿、熱能標竿、燃料標竿，最終採用製程標竿；(2)基準年活動數據：主要採 2007-2008 年數據，就產品標竿而言為產品產量，而熱能標竿或燃料標竿為熱值；(3)碳洩漏因子：係指實施總量管制核配可能導致產業外移至其他碳管制較為寬鬆國家，反而增加全球排碳。於核配算式中，若產業符合碳洩漏門檻，其碳洩漏因子為 1，歐盟將依標竿值給予 100%免費核配；若產業不符合碳洩漏門檻，免費核配額由 2013 年的 80%，逐步調降至 2020 年的 30%。前述碳洩漏之評估，係透過貿易強度及成本增加率進行判斷。(4)總量調整因子：為確保免費核配額度不會超過歐盟目標排放總量之矯正因子。

1.先減先輸係指業者擔心現在減碳，排放量(基線)就會逐年降低，未來如以歷史值核配，已減碳業者取得的核配額度反而比沒有減碳業者少。

2.歐盟標竿種類：四種標竿摘要說明及其使用時機如表 2。

(1)產品標竿：以每單位產品計算，取業界表現前 10%的平均值，不考慮各廠技術、燃料種類、設備年限等，也不對原料差異及氣候因素做校正，歐盟訂定 52 項產品標竿。

(2)熱能標竿：相當於 62.3 公噸 CO_2/太焦耳。

(3)燃料標竿：相當於 56.1 公噸 CO_2/太焦耳。

(4)製程標竿：為歷史排放量的 97%。

表 2　歐盟四種標竿及其使用時機

標竿種類	標竿值	單位	使用時機	相關排放
產品標竿	依據歐盟法規 Annex I of CIMS 訂定，計有 52 項產品。	公噸 CO_2/每單位產品	具有產品標竿值	根據 Annex I of the CIMS，產品系統邊界內的排放量
熱能標竿	62.3	公噸 CO_2/太焦耳	-沒有產品標竿值 -熱可以測量	與消耗的可測量熱量的商品相關，不在產品基準範圍內的排放量
燃料標竿	56.1	公噸 CO_2/太焦耳	-沒有產品標竿值 -熱不可測量 -碳排來自燃料燃燒	來自燃料燃燒的排放量，不包括產品或是熱量生產基本
製程排放	歷史排放的 97%	公噸	-沒有產品標竿值 -熱不可測量 -碳排不是來自燃料燃燒 -碳排來自製程本身	不包含前述三種方法的所有排放，但不包括非法排放。

3.標竿法核配額度計算示例，以造紙廠為例

免費核配額度 =(紙漿產品標竿×基準年紙漿產品重量
+ 文化用紙產品標竿×基準年文化用紙產品重量
+ 熱能標竿×基準年耗熱量
+ 燃料標竿×基準年燃料用量
+ 基準年製程排放量×97%)
× 碳洩漏因子×總量調整因子

四、歐盟標竿值訂定考量及對應原則

經研析歐盟標竿值訂定報告可知，最初構思的標竿免費核配額算式如式1所示，其中活動數據如產品年產量，而標竿值為特定產品之單位排放量。

標竿免費核配額算式最初構思=活動數據×標竿值　　(式 1)

標竿值之訂定需有整體考量，如核配計算範疇及技術差異等；此外，歐盟當年於研訂標竿法過程中已知產品標竿只能覆蓋製造部門部份碳排，另外需針對無法訂定產品標竿的部分訂定能源標竿，即燃料標竿之訂定及無產品標竿時之熱能消耗，各項考量及對應原則[4]如圖2，說明如下所列：

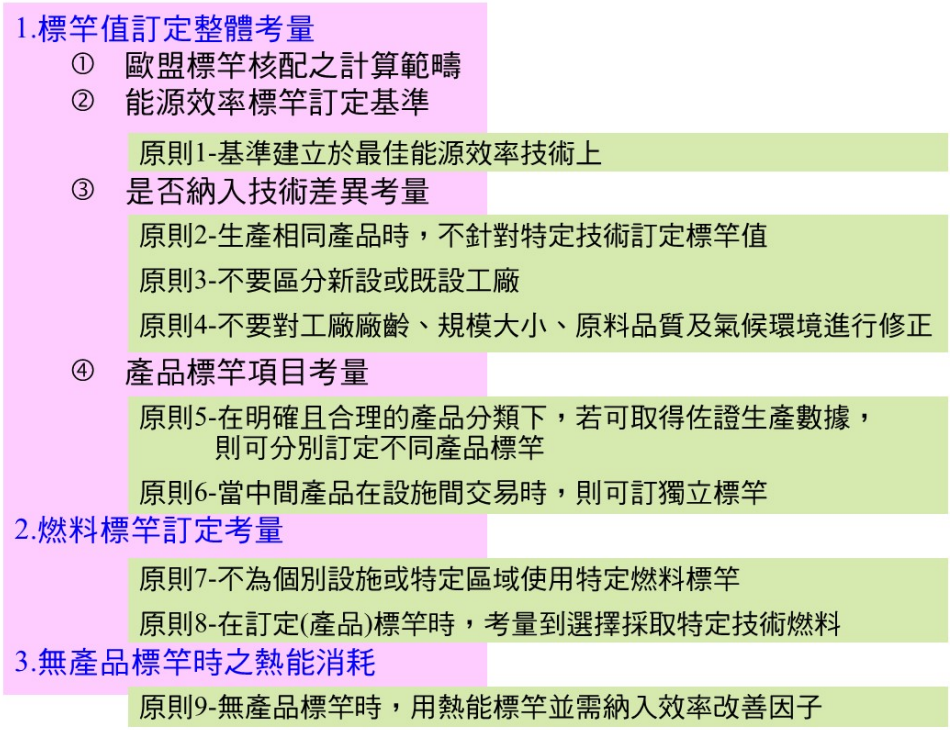


圖 2　歐盟標竿值訂定考量及對應原則

1.歐盟標竿核配之計算範疇

歐盟總量管制核配之計算範疇僅納入直接排放，不含間接排放。主因為只納入直接排放的整體管制較為單純，可避免重複計算；而且歐盟電力市場自由化，製造部門業者對電力來源有選擇空間；此外希望業者負擔100%的責任，包括碳排放量的監測、排放量申報，並結算時繳回核配額。然而，亦有包括間接排放的例外狀況：為促使直接排放為最佳水平，部分狀況需考慮總體排放(即直接排放加上間接排放)，因同時可以使用燃料或電力，如電弧爐碳鋼鋼胚。

2.能源效率標竿訂定基準

為確保各行業可採用一致的總量調整因子，並確保跨行業的公平性及一致性，故建議：

(1)以歐盟為範疇，而非全球。

(2)為工業規模技術，而非實驗或測試階段技術。

(3)各行業水平一致，須避免要求不同。建議認定「最佳能源效率技術」的方法係比較現有設施技術之碳排量，以標竿曲線方式呈現，並以業者產品排放強度的前 10%或前 25%為門檻。

承上：訂定「**原則 1：基準奠基於最佳能源效率技術**」。

3.是否納入技術差異考量

歐盟碳交易主要係以幫助企業在具有成本效益下達成減量排碳目標，考量技術日新月異，如果不同製程訂定不同標竿值，恐造成價格扭曲，因技術差異化的標竿值，相當於對特定技術提供補貼，可能使業者未必投資最具成本效益者，導致達成既定減碳排放目標成本增加。是以訂定「**原則 2：生產相同產品時，不針對特定技術訂定標竿值**」。

為使核配原則具一致性，故延續原則 2 的想法，訂定「**原則 3：不要區分新設或既設工廠，都給予同等核配額**」;「**原則 4：不對工廠廠齡、規模大小、原料品質及氣候環境進行修正**」。一般而言，新工廠較老工廠能源效率高，為促使業者更新設備，故不提供工廠廠齡相關調整因子；通常大廠較小廠生產效率高，但業者一致認為應給予同等減碳誘因，以鼓勵投資高效率工廠；避免不同原料品質的價格受到扭曲，故不以品質差異提供調整因子；儘管氣候環境對鍋爐的效率和過程的熱需求等有影響，但影響少且難以量化，故不予以修正。

4.產品標竿項目考量

決定訂定產品標竿數量，主要考量是否需要區分不同產品，如下：

(1)具備區分不同產品的可驗證生產數據。影響因素如用於收集生產數據的統計分類、產品間(技術與非技術)的明確差異。

(2)產品間的排放強度有明顯差異。

(3)當產品間的可替代性，如果可以相互替代，可視為同一產品。

(4)產品在一個行業總排放量中的占比；如果某產品排放占比僅屬於邊緣狀況，為其訂定產品標竿會遭受質疑。

承上訂定「**原則 5：在明確且合理的產品分類下，若可取得佐證生產數據，則可分別訂定不同產品標竿**」。此外，造紙業一般分為一貫廠及非一貫廠，主要差別為是否製漿，因「紙漿」於市場上交易，故可單獨訂定標竿值，「**原則 6：當中間產品在設施間交易時，則可訂獨立標竿**」。

5.燃料標竿訂定考量

歐盟會員國部分欠缺天然氣，部分因能源政策、新廠數量、使用廉價固體燃料等因素採用的燃料組合不同。此原則構思係採用低碳燃料對應核配額應相同，不因不同設施而有差異，即「**原則 7：不為個別設施或特定區域使用特定燃料標竿**」。

特別要強調的是，歐盟並非一開始就決定使用天然氣，曾將「應用於工業規模的最佳溫室氣體效率燃料組合」及「外部參考燃料(各行業別不同)」作為選項並納入選擇考量中，其燃料標竿之訂定可能性如下所列：

(1)應用於工業規模的最佳溫室氣體效率燃料組合，類似產品標竿做法，蒐集廠商數據以製作燃料排放曲線圖，並以業者燃料組合排放強度的前 10%或前 25%為門檻。優點和最佳能源效率技術的選擇方式一致；而缺點則係大幅受到個別狀況影響，(如：生質燃料的有無)。

(2)外部參考燃料(各行業別不同)，如：造紙業使用生質燃料比例高。缺點係各行業無法採用一致的總量調整因子。

(3)外部參考燃料(與行業別無關)，如：天然氣。優點為簡單且透明度高；缺點則係不利於採用碳排高之燃料行業(如：水泥及鋼鐵業)；不利於前述行業之對應會員國，政治阻力較大。

針對行業別燃料使用差異，在歐盟過去的討論中，僅訂定「**原則 8：在訂定(產品)標竿時考慮技術特定的燃料，如鼓風爐利用焦炭、紙漿生產生質燃料**」。

6.無產品標竿時之熱能消耗

部份產品未能訂定產品標竿，係基於機密外洩的疑慮，造成各廠數據取得不易；或缺乏與同行業相同產品可參考比較的熱輸出基準，是以訂定「**原則 9：無產品標竿時，採用能源/熱能標竿並需納入效率改善因子**」。此原則適用於在歐盟碳交易系統下生產化學品或特殊產品之製程。其中，熱標竿(包括熱能及燃料標竿)係採用歐盟法規(2004/8/EC)建議：若以天然氣為計算基準時，產出的蒸氣與熱水燃料效率以 90%計算。

五、歐盟制度於國內運用問題及建議

綜上，提出如我國運用歐盟制度問題及因應建議如下所列：

1.如果我國直接採用標竿核配，沒有先採用追溯法的緩衝期，需較歐盟更為謹慎施行，且須有充分配套措施。

歐盟於第三階段(2013-2016 年)核配額提供量為 88.3 億 EUA，實際需求量為 71.4 億 EUA，總計免費核配溢發額度(即提供量減需求量)約 17 億 t CO2e[5]，有溢發額度可作為緩衝；歐盟第一、二階段的溢發額度，主要係因全球金融海嘯及核配機制導致產量緊縮和配額冗餘。相較於歐盟，我國並無溢發額度可補貼，若直接走向以標竿法進行核配額度計算，實宜審慎評估。此外，為執行第三階段標竿核配，歐盟及其會員國有以下配套措施：

(1)歐盟 97%工業部門屬碳洩漏產業，即碳洩漏因子數值為 1。

(2)歐盟免費額度之線性下降因子 1.74%僅適用於電力業及新設設施。

(3)德國間接碳洩漏的補償方式：電力部門需要購買 100%的配額量，部分成本會轉嫁給消費者，故德國政府提供能源密集型產業(如製鋁業等)對應之補助款項。

2.應於核配時補回業者早期行動之減量額度，避免業者先減先輸。

國際對標竿法特色的一般認知為，採用碳排表現優異業者之排放作為標竿值，可以避免業者先減先輸。當產業中只有少數業者有早期努力時，確實是如此；但如果某一產業所有業者都有早期努力，再以業者減量後的排放量訂定標竿值，對該產業業者等於是變相懲罰，故應於核配時補回業者早期行動之減量額度。

3.我國產品標竿訂定不易，須更為審慎訂定能源標竿。

(1)相較於歐盟，我國產品標竿訂定不易主要原因包括：經濟規模小，單一廠/少數廠比例高，欠缺足夠樣本數以製作產品排放曲線；而且客製化訂單比例高，故產品規格多樣化，和歐盟生產大宗產品狀況不同。

(2)歐盟產品標竿涵蓋約 75%工業排放量。即便假設鋼鐵、水泥、造紙及電子之產品標竿值可以涵蓋所有排放量，粗估我國 102-105 年之產品標竿涵蓋不足 60%製造業排放量，預計能源標竿影響比歐盟大很多，須更為審慎訂定。

4.能源標竿訂定宜配合國家能源轉型循序漸進推動，保留彈性做法以免產業衝擊過大。

歐盟熱能及燃料標竿以天然氣為基準，但是考量國內天然氣管線普及率有限(如各縣市普及率比例懸殊，東岸：0%~新竹市：約 91%)，而且開

挖管路經常面臨障礙(如路權問題)，致使相當比例廠商無法採用。故建議能源標竿訂定宜配合國家能源轉型循序漸進推動，保留彈性做法以免產業衝擊過大。如後續國內比照歐盟採用天然氣為燃料標竿基準，則需考量廠商採用天然氣的困難，避免不公平競爭。

5.我國減碳障礙多，而且減碳工具比歐盟少，標竿值訂定應考量國內廠商減碳措施落實空間。

(1)我國減碳障礙多：A.如因環評、空污法等法規障礙，即使業者願意投資低耗能少排碳的製程，也難以如願。B.國際減碳製程購買不易，賣方有其市場佈局，我國廠商未必能取得。

(2)我國減碳工具較歐盟少，如我國在欠缺農林廢棄物蒐集系統及森林砍伐政策；歐盟紙廠生質燃料占比高達 60%，我國預估僅 10%。此外，也不像歐盟業者可取得境外碳權。

六、結　論

歐盟於 2005 年率先引進排放交易制度，而標竿法核配直至 2013 年方實施，我國狀況無論是產業特性、天然氣普及程度等都與歐盟有相當差異，如欲參酌歐盟作法須審慎處理，以建立合理可行之總量管制制度。

七、參考文獻

1.Christoph Kuehleis (DEHSt –German Emissions Trading Authority), Allocation to Existing Installations, 2017 Carbon Market Capacity Building Workshop31 October to 1 November 2017, Taipei (2017)。

2.European Commission, EU ETS handbook, (2015)。

3.European Commission, Guidance Document n°2 on the harmonized free allocation methodology for the EU-ETS post 2012,Table1 (2011)。

4.ECOFYS, Developing Benchmarking Criteria for CO2 Emissions, (2009)。

5.European Commission, C 3228 final, Publication of the total number of allowances in circulation for the purposes of the Market Stability Reserve under the EU Emissions Trading System established by Directive 2003/87/EC, (2017)。

Fenton 高級氧化系統智能化應用之研究

黃筱婇*、連文萍**、陳靜瑩**、張蕙蘭**、徐淑芳**、黃國豪**、邱昱翔***

摘 要

本研究於實驗室進行 Fered-Fenton 廢水高級氧化處理評估過程，發現水樣隨反應時間有不同顏色的呈現，水體顏色有由深轉淺的規則性變化，透過真色色度(ADMI)、透視度(ABS)分析，及人工廢水（PVA、葡萄糖廢水）、實廠廢水（化工製程廢水、樹酯製程廢水）不同特性廢水佐證，並由 Bench 設備與 Pilot 設備放大測試，發現 ADMI 值上升曲線變化（ex. ADMI=900～1680）與 COD 降解曲線（ex. COD=9500～240 mg/l）變化有良好互動關係，可有效作為反應終點監測指標。實驗結果得知隨廢水處理廠變動的水質特性，透過智能化系統操作，可節省約 32～45%以上的加藥費用、能耗費用，更可因縮短批次操作時間，進而增加系統處理負荷，或降低昂貴的電極初設成本。經研究結果發現，以 ADMI 值為監測指標作為 Fered-Feton 處理法之智能化應用，為一操作簡單、經濟、有效且降低污泥產量之處理工藝，可以提供業界作為高濃度 COD 高級氧化處理之方案選擇參考。

【關鍵詞】Fenton 高級氧化法、智能化、真色色度(ADMI)、透視度(ABS)

*明志科技大學環境與安全衛生工程系 三年級生

**工研院材料與化工研究所智能化廢水處理 研究團隊

***國立成功大學化學工程學系 研究生

一、前言

智能化工廠是目前實現高度自動化生產的新概念，實現廢水處理廠推動智能化亦為生產流程重要一環，廢水處理系統設計上勢必需要智能化設備的支持，而找出監測指標為其重要關鍵。Fenton 家族處理技術是針對傳統 Fenton（H_2O_2/Fe^{2+}）法缺點加以改良的優化技術，被認為是一種有效、簡單且經濟的方法，對於 COD 廢水具有相當有效之去除率，其中電解還原-Fenton 法(簡稱 Fered-Fenton)利用電場技術還原鐵污泥來降低化學污泥產量，已普遍應用在高濃度 COD 廢水處理的案例上。

進行 Fered-Fenton 廢水高級氧化處理評估過程，會發現水體顏色隨反應時間有由深轉淺的規則性變化，此顏色變化乃由於有機物在 Fenton 氧化過程中與鐵離子、亞鐵離子形成錯合反應而生成，藉由真色色度(ADMI)、透視度(ABS)分析探討其與 COD 降解之關係，成為智能化可行性指標的研究課題。一般色度分析方法分為 ADMI 法 (American Dye Manufacturers Institute)，鉑鈷法（Planitum-cobalt method）及 Spectrophotometric Method 三種，其中鉑鈷法適用於自來水水質之檢測，Spectrophotometric Method 為色度特性之描述，無法以數字顯示色度之強弱，僅 ADMI 法較適合用以做廢水中色度之檢測。而 ABS 吸光度是指光線通過溶液或某一物質前的入射光強度與該光線通過溶液或物質後的透射光強度比值的對數，用來衡量光被吸收程度的一個物理量。本研究即以 ADMI 值及 ABS 值探討水體顏色變化與 Fenton 反應過程中 COD 變化的相關性。

二、研究方法

2.1 Fenton 技術簡介

電解還原-Fenton 法（Fenton Ⅲ, Fered-Fenton），適用 COD 範圍介於 1,000mg/l 至 50,000mg/l 間之高濃度有機廢水處理，COD 去除率一般介於 80%-99%之間，除了具有 Fenton 法高氧化力的優點外，更可有效降低 Fenton 法所產生之污泥，提昇氧化劑利用效率。Fered-Fenton 法是利用電解還原的方法使 Fe^{3+}在陰極再還原為 Fe^{2+}催化劑，反應 pH 約操作在 2 左右，特別適合處理高 COD 且難生物分解的有機廢液，陰極反應如式(1)，因此原 Fenton 反應式(2)可修正為式(3)，即反應過程幾乎不產生鐵污泥。反應過程中，H_2O_2 可直接連續添加於電解還原槽並與電解產生的 Fe^{2+}反應，用以氧化廢水中的有機物，而反應產生的 Fe^{3+}又可直接於陰極還原成 Fe^{2+}並源源不斷的參與反應，使得 H_2O_2 的氧化效率提高，降低 H_2O_2 的加藥量及降低操作成本。此

外，在陽極發生之電極氧化作用亦可去除部份有機物。反應完成後的 Fe^{2+} 與 Fe^{3+}混合溶液可作為鐵系混凝劑使用。

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \quad (1)$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH + OH^{-} + Fe^{3+} \quad (2)$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH + OH^{-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (3)$$

2.2 Fered-Fenton 系統智能化應用研究架構

Fered-Fenton 系統智能化應用研究架構如圖 1 所示。

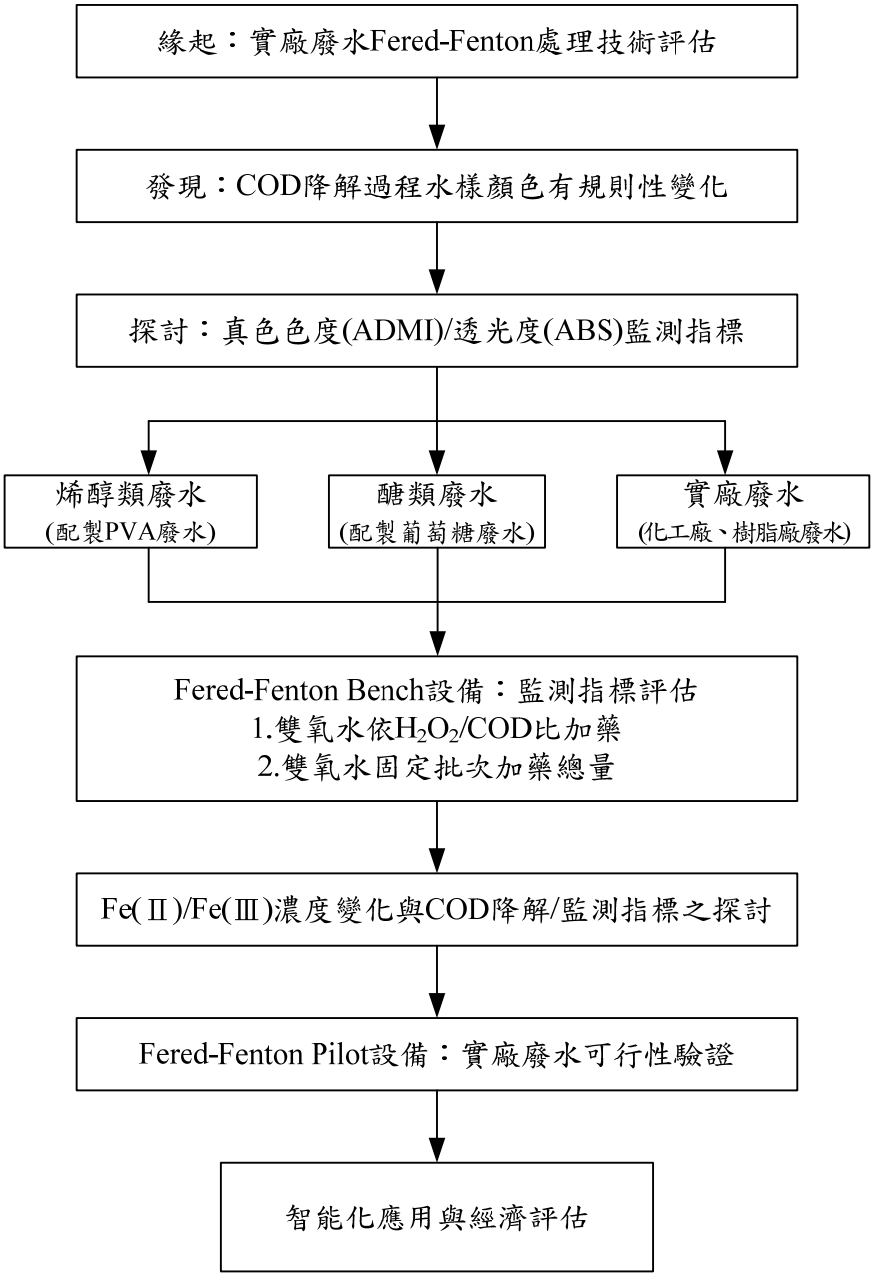
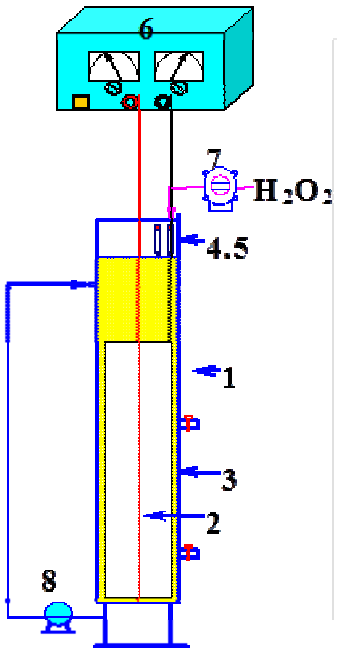


圖 1 Fered-Fenton 系統智能化應用研究架構圖

2.3 Fered-Fenton Bench 實驗設備

Fered-Fenton Bench 實驗設備，如圖 2 所示，反應槽體積 12 公升的壓克力方型處理槽，電極由 4 對陰極(5cm 直徑不銹鋼網)、陽極(6mm 直徑不溶性鈦基陽極)所組成，反應槽截面積為 10 公分×10 公分，高 120 公分。



1.電解槽
2.陽極
3.陰極
4.溫度電極
5.pH 電極
6.電源供應器
7.H_2O_2 定量泵
8.循環泵

圖 2 Fered-Fenton Bench 反應槽示意圖

2.4 水樣顏色檢測

1.真色色度(ADMI)分析

真色是指水樣去除濁度後之顏色。本研究真色色度值依環保署公告之水中真色色度檢測方法－分光光度計法進行檢測。水樣經孔徑 0.45μm 濾紙去除濁度後，利用分光光度計在 590 nm、540 nm 及 438 nm 三個波長測量透光率，由透光率計算三色激值（Tristimulus Value）及孟氏轉換值（Munsell Values），最後利用亞當-尼克森色值公式（Adams - Nickerson chromatic value formula）算出 DE 值（Delta Error），DE 值與標準品檢量線比對求得樣品之真色色度值。

2.可見光吸光度(ABS)分析

本研究針對 Fered-Fenton 反應過程顏色變化，另選擇利用分光光度計來進行可見光辨別色度評估，可見光所對應感覺的約略波段範圍 380～780nm，如圖 3 所示，於初步評估採 PVA 廢水經 Fered-Fenton 反應而變褐色之水樣，進行全波長時發現最大波峰對應之波長(λmax)在 385 nm 左右，如圖 4 所示，因此以波長 385 nm 進行水樣吸光度之測定。

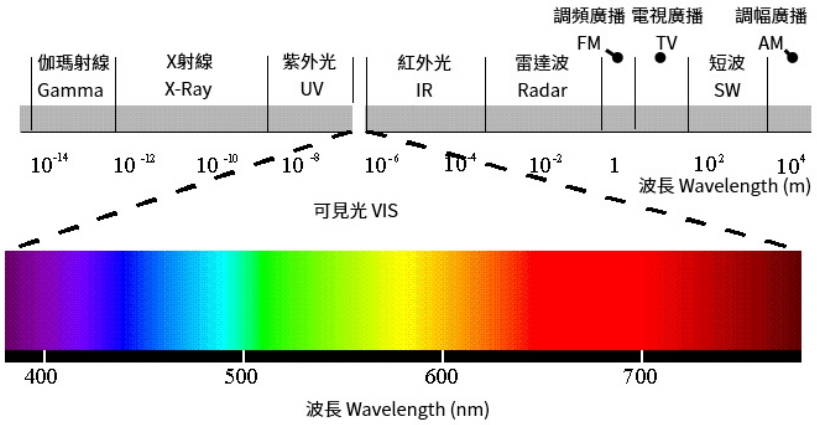


圖 3 可見光所對應的約略波段範圍

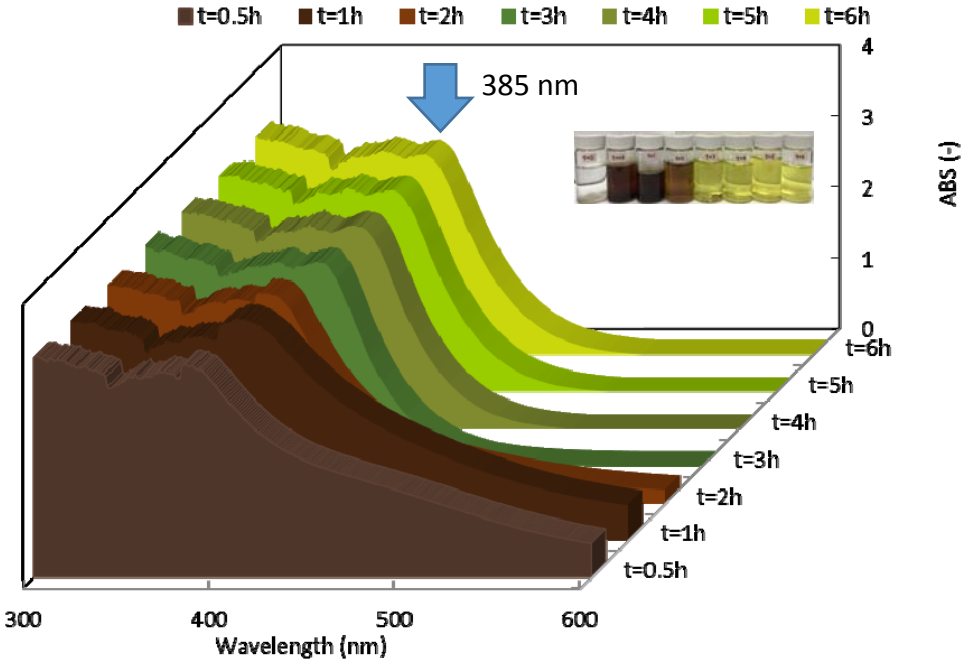


圖 4 Fered-Fenton 反應變褐色水樣最大波峰與波長之關係

三、結果與討論

3.1 Fered-Fenton 反應過程水樣顏色變化與 COD 降解關係

本研究於 Fered-Fenton 處理實廠廢水評估過程，發現水樣顏色隨反應時間增加與 COD 降解有規則性變化，另於實驗室配製廢水實驗時，水樣顏色由深而淺的現象重複發生，進而引發探討水樣顏色變化與 COD 降解之關係的想法，並期能尋求一監測指標以作為系統智能化操作之依據。先期實驗測試水體以(1)樹脂廠實廠廢水及(2)人工配製之 PVA 廢水，先分析 COD 值大

小後，取 8 公升水樣加入 1000 mg Fe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 以濃度 50%藥劑設定雙氧水加藥流量，開始計時後，分別於反應 t= 0.5～1 小時之時間間隔進行採樣分析，發現 COD 降解曲線及水樣顏色與時間變化之關係。實驗結果如圖 5 所示。

(1)樹脂廠廢水



(2)配製 PVA 廢水



t(h)= 0, 0.5,1, 2, 3, 4, 5, 6

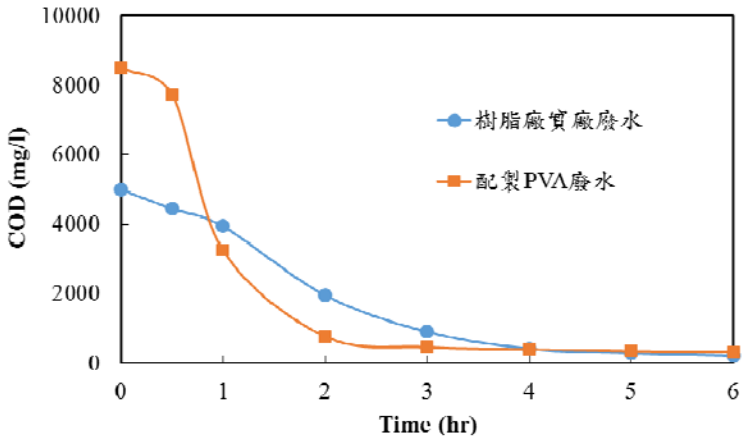


圖 5 初期 Fered-Fenton 反應過程水樣顏色及 COD 降解曲線隨時間之變化

3.2 以 ADMI 及 ABS 作為監測指標之探討

1.烯醇類廢水：以配製 PVA 廢水為例

本實驗以 Bench 設備進行配製 PVA 廢水進行 Fered-Fenton 批次處理，雙氧水依 H_2O_2/COD=2.5 比計算添加量，測試水體先分析 COD 值大小後，取 8 公升水樣加入 1000 mg Fe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 以濃度為 50%藥劑設定雙氧水加藥流量，並開始計時，分別於反應時間 t= 0～6 小時進行採樣。完畢後進行數據分析，求得 COD 降解曲線與 ABS 及 ADMI 變化之關係。實驗結果如圖 6 所示。



t (h) = 0， 0.5， 1， 2， 3， 4， 5， 6

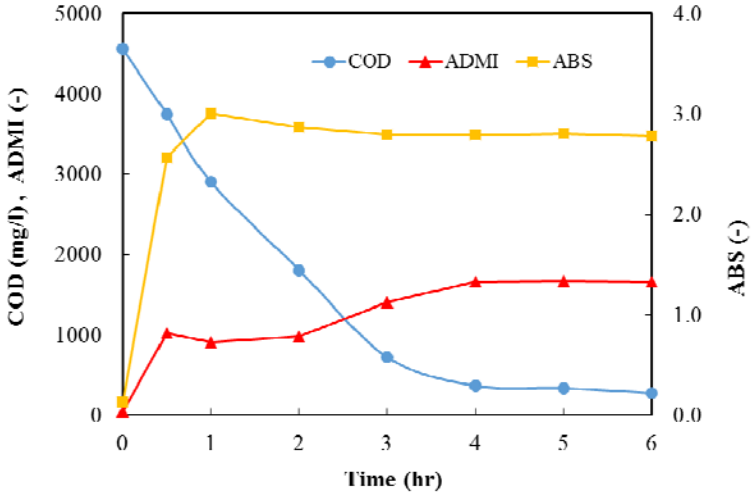


圖 6 烯醇類廢水 Fered-Fenton 反應過程 ABS/ADMI 與 COD 降解曲線之關係

說明：

(1)水樣顏色：反應前水樣透明，開始反應後水樣顏色很快轉為深褐色，反應過程(t=0.5～6hr) 由深褐色轉為淺黃色，並於 COD 曲線趨於水平時顏色變化明顯。

(2) ADMI 曲線：隨 COD 降解曲線趨於水平時，也幾乎同時間轉折上升並趨於水平。

(3) ABS 曲線：ABS 隨反應後水樣顏色轉為深褐色而大幅提升，但後續與 COD 降解曲線無即時對應關係，ABS 曲線趨於水平時間較 COD 降解曲線趨於水平時提前，不利作為數據即時判定依據。

(4)實驗結果可知：以 ADMI 曲線作為 COD 降解曲線趨於水平指標，優於 ABS 曲線。

2.醣類廢水：以配製葡萄糖廢水為例

葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)是一種多羥基醛化合物，本實驗以 Bench 設備進行配製葡萄糖廢水進行 Fered-Fenton 批次處理，雙氧水依 H_2O_2/COD=2.5 比計算添加量，測試水體先分析 COD 值大小後，取 8 公升水樣加入 1000 mg Fe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 以濃度為 50%藥劑設定雙氧水加藥流量，並開始計時，分別於反應時間 t= 0～6.0 小時進行採樣分析，求得 COD 降解曲

線與 ABS 及 ADMI 變化之關係。實驗結果如圖 7 所示。



t (h) = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6

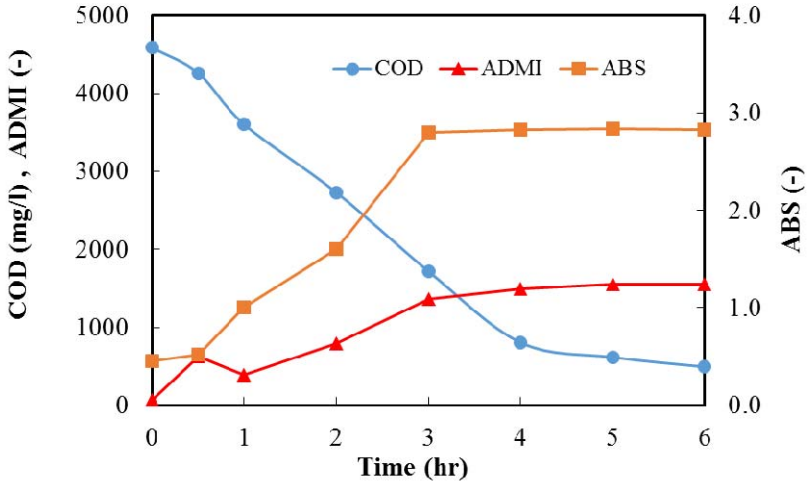


圖 7 葡萄糖廢水 Fered-Fenton 反應過程 ABS/ADMI 與 COD 降解曲線之關係

說明：

(1)水樣顏色：此類廢水反應過程，水樣顏色變化情形與烯醇類不同，並無明顯由深褐色轉為淺黃色，而是淡褐色與黃色間的系列變化。

(2) ADMI 曲線：雖反應過程顏色無明顯深、淺變化，但 COD 降解曲線趨於水平時，ADMI 曲線也幾乎同時間轉折上升並趨於水平。

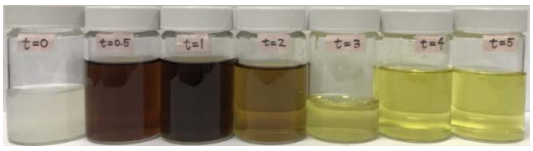
(3) ABS 曲線：ABS 曲線先上升後趨於水平，而 ABS 曲線趨於水平時間較 COD 降解曲線趨於水平時提前，發現 ABS 曲線與 COD 降解曲線無即時對應關係。

(4)實驗結果可知：以 ADMI 作為色度分析時，當廢水種類不同產生不同顏色變化時，其與 COD 降解曲線趨於水平時機仍有良好對應關係，優於 ABS 曲線。

3.實廠廢水：以案例 A 廠化工廢水為例

本實驗以 Bench 設備進行案例 A 廠實廠化工廢水 Fered-Fenton 批次處理，雙氧水依 H_2O_2/COD=2.5 比計算添加量，測試水體先分析 COD 值大小後，取 8 公升水樣加入 1,000 mg Fe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 以濃度為 50% 藥劑設定雙氧水加藥流量，並開始計時，分別於反應時間 t= 0～5 小時

進行採樣分析，求得 COD 降解曲線與 ABS 及 ADMI 變化之關係。實驗結果如圖 8 所示。



t (h) = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5

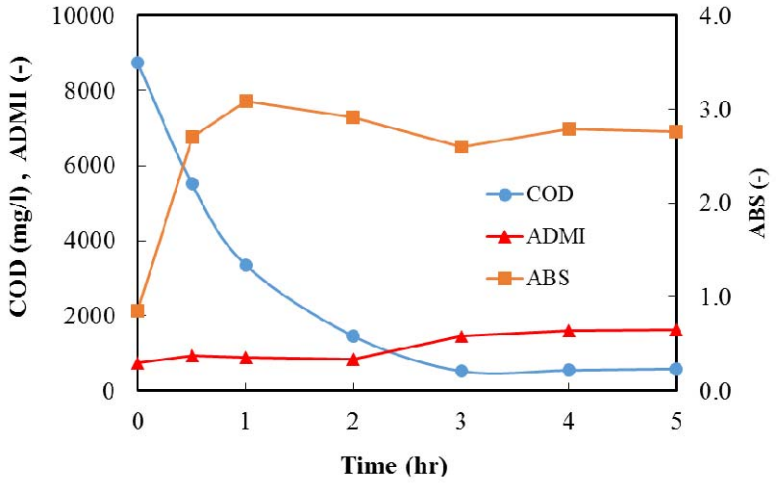


圖 8 實廠(化工廠)廢水 Fered-Fenton 反應過程 ABS/ADMI 與 COD 降解曲線之關係

說明：

(1)水樣顏色：COD 降解曲線趨於水平時，實驗水樣顏色由深色轉為淺黃色。

(2)ADMI 曲線：COD 降解曲線趨於水平時，ADMI 曲線也幾乎同時間轉折上升並趨於水平。

(3)ABS 曲線：此實廠廢水 ABS 曲線於 COD 降解曲線趨於水平時，並無明顯趨勢對應或曲線水平關係。

(4)實驗結果可知：此實廠廢水選擇以 ADMI 曲線作為色度分析指標優於 ABS 曲線。

4.實廠廢水：以案例 B 廠樹脂製程廢水為例

本實驗以 Bench 設備進行案例 B 廠實廠樹脂製程廢水 Fered-Fenton 批次處理，雙氧水依 H_2O_2/COD=2.5 比計算添加量，測試水體先分析 COD 值大小後，取 8 公升水樣加入 2,000 mg Fe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 以濃度為 50% 藥劑設定雙氧水加藥流量，並開始計時，分別於反應時間 t= 0～8 小時

進行採樣分析，求得 COD 降解曲線與 ABS 及 ADMI 變化之關係。實驗結果如圖 9 所示。



t (h) = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

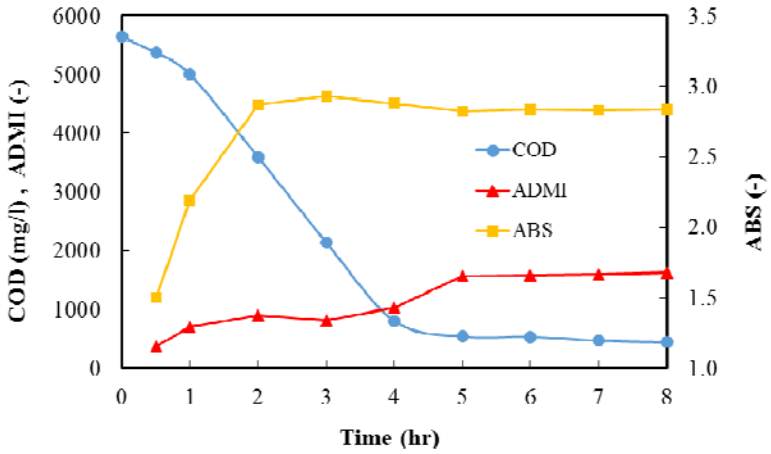


圖 9 實廠(樹脂廠)廢水 Fered-Fenton 反應過程 ABS/ADMI 與 COD 降解曲線之關係

說明：

(1)水樣顏色：COD 降解曲線趨於水平時，實驗水樣顏色由淺褐色轉褐色再轉為淺黃色。

(2)ADMI 曲線：當水樣顏色轉為淺黃色時，COD 降解曲線趨於水平，而 ADMI 曲線也幾乎同時間轉折上升並趨於水平。

(3)ABS 曲線：此實廠廢水 ABS 曲線趨於水平時間較 COD 降解曲線趨於水平時間提前，並無明顯趨勢對應關係。

(4)實驗結果可知：此實廠廢水選擇以 ADMI 曲線作為色度分析指標優於 ABS 曲線。

3.3 Fered-Fenton Bench 設備評估

Fered-Fenton 批式反應操作過程，依雙氧水添加方式可分為兩種：(一)隨原水 COD 濃度高低調整雙氧水加藥量大小，雙氧水加藥量依 H_2O_2/COD=2～2.5 比例添加。(二)每批次雙氧水加藥總量固定，即每批次反應不調整雙氧水加藥量大小，此方式主要反應實廠廢水操作現象，不會因每日水質變動而隨時調整加藥。依此二方式評估如下：

1.批次反應雙氧水依 H_2O_2/COD 固定比添加

本實驗以 Bench 設備進行批次反應，雙氧水依 H_2O_2/COD=2.5 比計算，添加量隨原水 COD 高、低而增、減，測試水體以去離子水配製之 PVA 廢水，先分析 COD 值大小後，分別進行原水 COD=9,584 mg/l 及 4,560 mg/l 兩組實驗，取 8 公升水樣加入 1,000 mg Fe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 以濃度 50%藥劑設定雙氧水加藥流量，並開始計時，分別於反應時間 t= 0～6 小時進行採樣分析，求得 COD 降解曲線與 ABS 及 ADMI 值變化之關係。實驗結果如圖 10 所示。

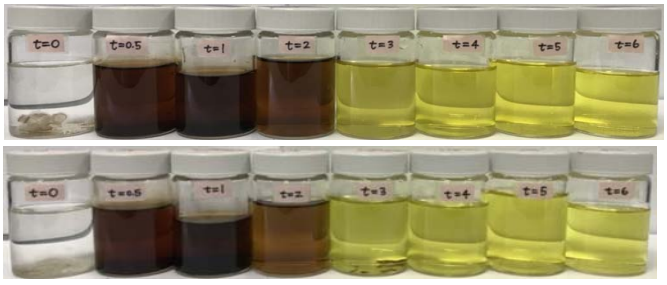
說明：

(1)水樣顏色：COD 降解曲線趨於水平時，兩組實驗水樣顏色皆由深色轉為淺黃色，變化時間相近。

(2)ADMI 曲線：COD 降解曲線趨於水平時，ADMI 曲線也幾乎同時間轉折上升並趨於水平。

(3)ABS 曲線：ABS 曲線雖有類似趨於水平現象，但 ABS 值變化幅度小，較 ADMI 曲線不明顯。

(4)實驗結果可知：相同 H2O2/COD 比，不同 COD 濃度下，兩 ADMI 上升曲線與 COD 降解曲線產生交叉，交叉點皆約在 t= 2.5 小時左右（如圖中箭頭所示）。



(1) COD0=9584

(2) COD0=4560

t (h) = 0 , 0.5, 1, 2 , 3, 4 , 5 , 6

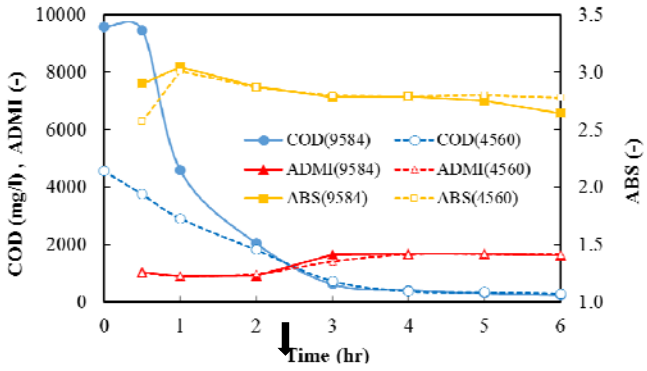


圖 10 批次反應雙氧水加量依 H_2O_2/COD 比添加下 ABS/ADMI 與 COD 降解曲線之關係

2.批次反應雙氧水加藥總量相同

本實驗模擬實廠操作時，雙氧水加藥量依設計值設定操作，不因水質變動而調整，即批次反應固定 H_2O_2 加藥總量之添加，主要了解不同 COD 進料時 COD 降解曲線與 ABS 及 ADMI 值變化之關係。本實驗以 Bench 設備進行批次反應，固定雙氧水加量約 10 g/批，測試水體以去離子水配製之 PVA 廢水，先分析 COD 值大小後，分別進行原水 COD=1,200、2,707 及 4,560 mg/l 三組實驗，取 8 公升水樣加入 1000 mg Fe^{2+}/l，並調整 pH=2 左右後倒入 Fered-Fenton 反應槽，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 藥劑以濃度 50%雙氧水設定加藥流量，開始計時後分別於反應時間 t= 0～6 小時進行採樣分析，求得 COD 降解曲線與 ABS 及 ADMI 值變化之關係。實驗結果如圖 11 所示。

(1) COD0=1,200

(2) COD0=2,704

t (h) = 0 , 0.25, 0.5, 0.75 , 1, 1.5, 2 , 3 , 4 , 5 , 6

(3) COD0=4,560

t (h) = 0 , 0.5 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6

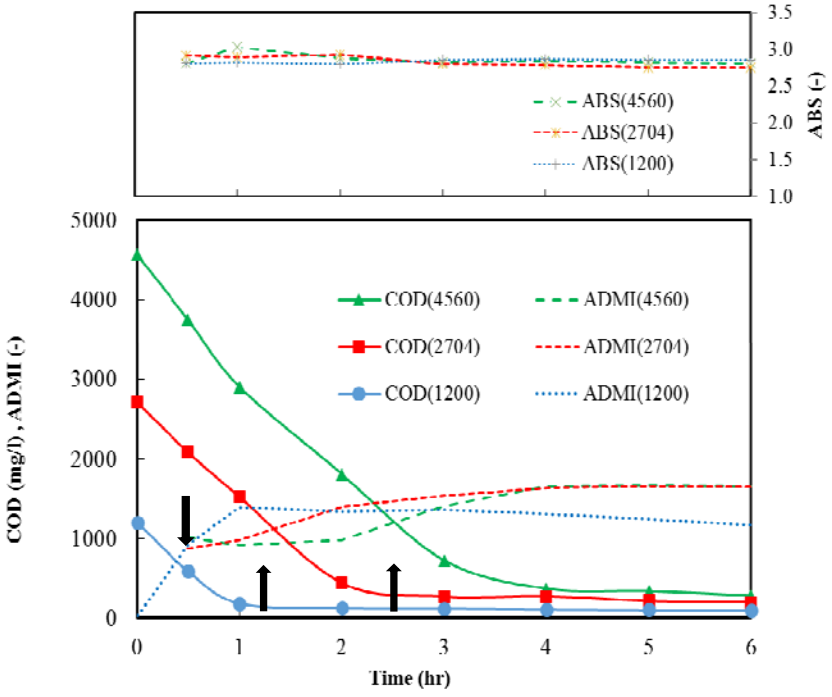


圖 11 批次反應固定 H_2O_2 加藥總量下 ABS/ADMI 與 COD 降解曲線之關係

說明：

(1)水樣顏色：批次反應雙氧水加藥總量相同時，水樣顏色由深色轉為淺黃色時間隨原水 COD 濃度增加而延後。

(2)ADMI 曲線：三組 COD 降解曲線趨於水平時，三組 ADMI 曲線也幾乎對應同時間轉折上升並趨於水平。

(3)ABS 曲線：ABS 曲線雖有類似趨於水平現象，但 ABS 值變化幅度小，較 ADMI 曲線不明顯。

(4)實驗結果可知：相同批次雙氧水加藥總量時，三組 ADMI 曲線與 COD 曲線交叉時間，隨原水 COD = 1,200、2,707 及 4,560 mg/l 濃度增加而延後，分別交叉於約 t= 0.5、1.5 及 2.5 小時左右（如圖中箭頭所示）。

(5)ADMI 曲線反應 COD 降解曲線趨於水平之特性可作為「COD 反應終點」指標，可因應實廠變動水質「智能化」判定，節省低濃度進水批次之加藥量，降低加藥成本。

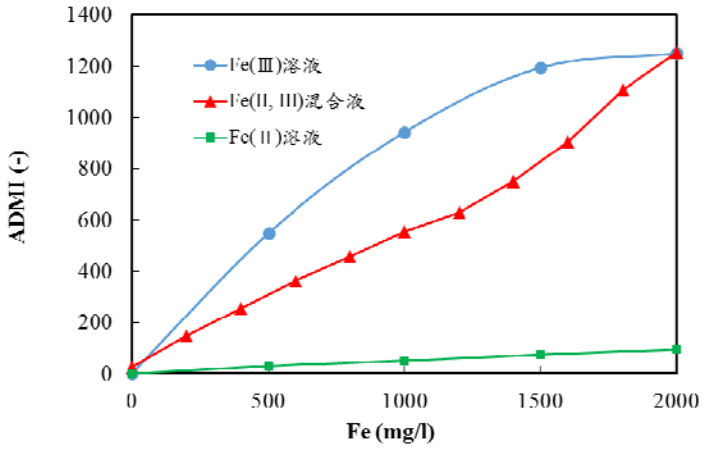
3.4 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)濃度變化與 ADMI 之探討

1. Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)溶液之 ADMI 值特性分析

本實驗配製 pH=2 左右及總 Fe 濃度約為 2,000 mg/l 之含 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)溶液及其不同配比混合液(如表 1 所示)，進行其真色色度分析，以了解含鐵溶液 ADMI 值背景特性，實驗結果如圖 12 所示。

表 1 含 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)溶液及其不同配比混合液濃度

Fe(Ⅲ) (mg/l)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Fe(Ⅱ) (mg/l)	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0



說明：Fe(Ⅱ、Ⅲ)混合液總Fe濃度為2000 mg/l，圖中曲線以Fe(Ⅲ)濃度為橫軸座標作圖。

圖 12 含 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)溶液及其不同配比混合液之 ADMI 值分析

說明：

(1)水樣顏色：由實驗可知純 Fe(Ⅱ)及 Fe (Ⅲ)溶液於酸性(pH=2 左右)條件下，水樣顏色為淡綠色及淡黃色。

(2)ADMI 值：Fe(Ⅱ)及 Fe (Ⅲ)溶液 ADMI 值分別為 25 及 1252，可知 Fe(Ⅱ、Ⅲ)混合溶液 ADMI 值主要由 Fe(Ⅲ)離子所貢獻，純 Fe(Ⅱ)溶液時貢獻之 ADMI 值很低。

2. Fered-Fenton 反應過程 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)濃度變化與 ADMI 之關係

本實驗以配製之 PVA 廢水 COD=4,560 mg/l 之降解曲線，進一步探討 COD 降解過程 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)濃度變化與 ADMI 之關係，實驗結果如圖 13 所示。



t (h) = 0 ， 0.5， 1 ， 2 ， 3 ， 4 ， 5 ， 6

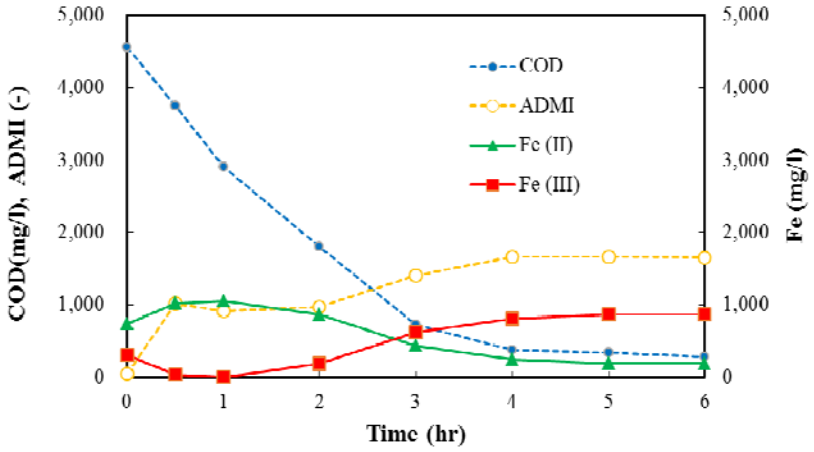


圖 13 Fered-Fenton 反應過程 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)濃度變化與 ADMI 之關係

說明：

(1)水樣顏色：Fered-Fenton 未反應前(t=0hr)，水樣顏色幾乎為透明無色，反應後顏色才轉為深褐色及淡黃色。

(2)ADMI 曲線：當 Fered-Fenton 反應開始 COD 降解初期(eg. t=0.5~2hr)，含 Fe(Ⅱ)離子與有機物形成錯合物時，水樣顏色成深褐色反應，ADMI 值達約 900～1,000 左右。當 COD 降解曲線趨於水平時，水樣顏色成淡黃色反應，ADMI 曲線轉折上升並趨於水平，此時水中 Fe 以 Fe (Ⅲ)離子型態為主，ADMI 值約達 1,660 左右。

(3)實驗結果可知：Fe (Ⅲ)曲線變化與 ADMI 曲線變化趨勢相近。但實際應

用上 Fe(Ⅲ)濃度無法快速的求得作為監測指標，需經由分析總 Fe 濃度 Fe(t)再扣除標定而得的 Fe(Ⅱ)濃度（即 Fe(Ⅲ)= Fe(t)-Fe(Ⅱ)），評估結果以 ADMI 作為 Fered-Fenton 反應終點監測指標應是簡易而可行的。

3.5 Fered-Fenton Pilot 設備實廠廢水案例應用可行性驗證

測試水體以案例 B 廠樹脂製程實廠廢水，先分析 COD 值大小後，取 200 公升水樣倒入 Fered-Fenton 反應槽，加入 3000 mgFe^{2+}/L 並調整 pH=2 左右後，開啟迴流泵及 H_2O_2 加藥機，H_2O_2 藥劑以濃度為 50%設定雙氧水加藥流量，並開始計時，分別於反應時間 t= 0～6 小時進行採樣。實驗結果如圖 14 所示，由圖可知當 COD 降解曲線趨於水平時，ADMI 曲線轉折上升並趨於水平之特性關係可得到驗證。

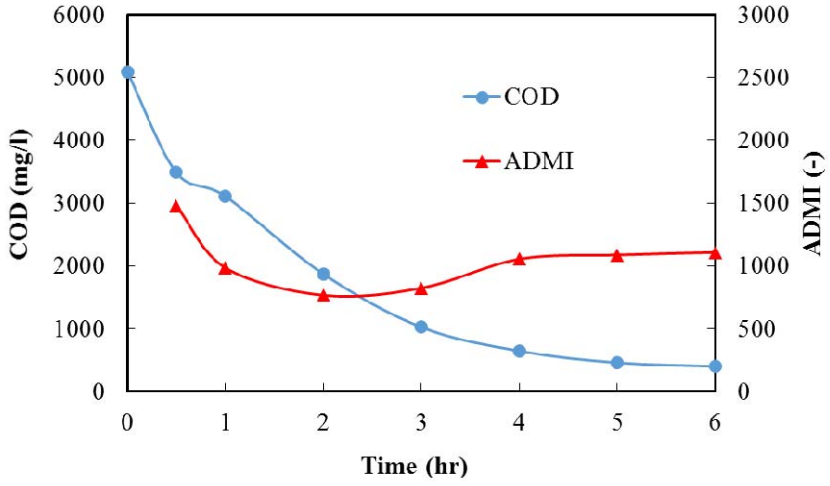


圖 14 Fered-Fenton Pilot 設備處理實廠廢水 ADMI 曲線與 COD 降解之關係

四、智能化應用與經濟評估

廢水處理單元因應製程廢水變動水質，常需以較高之原水 COD 作為設計依據，以確保穩定的符合處理水需求或放流水標準。對批式生產式的製程廢水，若無足夠的調勻池時，往往造成水質變異大之現象，採 Fered-Fenton 系統設計之操作流程，雙氧水加藥量依較大設計值設定操作，一般現場操作難以每日因應水質變動而即時調整加藥條件，即批次反應時會以固定 H_2O_2 加藥總量添加，如此造成當批次排入廢水為低 COD 濃度時，將浪費加藥成本。以 ADMI 作為 Fered-Fenton 系統監測指標操作流程案例如圖 15 所示，本計畫模擬以原水 COD= 5,000 mg/l 之設計參數，針對變動進水水質 COD=2,707 及 4,560 mg/l 經實際 Fered-Fenton 實驗評估，求得 COD 降解曲線趨於水平與 ADMI 曲線對應關係，進行系統智能化操作與傳統操作之加

藥成本比較。由評估結果發現，透過智能化系統操作可節省約 32～45 % 以上的加藥費用、能耗費用，更可因縮短批次操作時間，進而增加系統處理負荷，或降低昂貴的電極初設成本。實驗結果如表 2 所示。

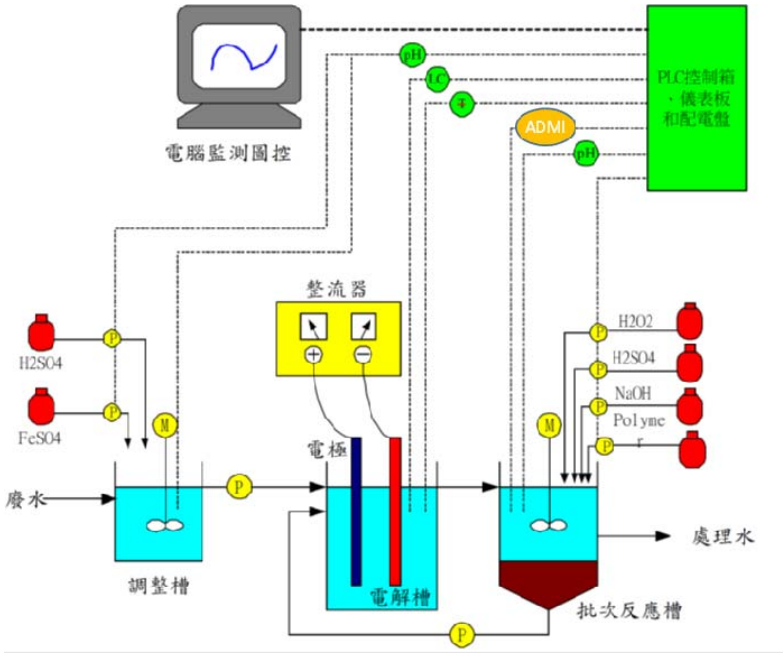


圖 15 以 ADMI 作為 Fered-Fenton 系統操作監測指標示意圖

表 2 Fered-Fenton 智能化系統操作效益之評估

項目	單位	設計水質規範	變動進水水質
處理方式	(-)	批次處理	批次處理
操作模式	(-)	傳統時間控制	智能化系統
原水 COD	(mg/l)	5000	4560～2704
原水 COD 變化率	(%)	-	8.8～45.9%
Fe(II)加藥量	(mg/l)	1000	1000
每批次設定 H_2O_2 加藥量	(g/m^3.批次)	102	102
每批次設定反應時間	(hr/批次)	6	6
ADMI 取樣分析頻率	(次/hr)	-	12
ADMI 曲線水平變化率範圍	(%)	-	5%
每批次傳統/智能反應時間*	(hr/批次)	6	4.1～3.3
每批次節省 H_2O_2 加藥百分比	(%)	0	31.9～45.0%

* 參照 3.3.2 章節批次反應雙氧水加藥總量相同之實驗計算

五、結論與建議

廢水處理廠智能化推動為實現智能化工廠生產流程重要一環，對於Fered-Fenton處理技術而言，已普遍應用在高濃度COD廢水處理的案例上，傳統操作時無法因應工廠變動的水質減少過多的加藥量，而浪費加藥成本，透過系統智能化的應用將可以得到改善。實驗結果發現：

(一) Fered-Fenton廢水處理評估過程，水樣顏色隨COD降解過程有深褐色或淺褐色轉淺黃色的規則性變化，ADMI曲線可即時反應COD降解趨於水平之時機，可有效作為「COD反應終點」監測指標。

(二) 隨廢水處理廠變動的水質特性，透過智能化系統操作，比傳統操作可節省約32～45 %以上的加藥費用、能耗費用，更可因縮短批次操作時間，進而增加系統處理負荷，或降低昂貴的電極初設成本。

(三) 以ADMI值為監測指標作為Fered-Feton處理法之智能化應用，為一操作簡單、節省成本之處理工藝，可以提供業界作為高濃度COD降解處理之參考。

六、參考文獻

1.黃耀輝、周珊珊、黃國豪， Fenton 家族廢水高級氧化處理技術，經濟部工業局，2001工程實務技術研討會論文集，2001 年 11 月。

2.黃耀輝、黃國豪、李勝男、林世民, 電解/氧化廢水處理法，美國發明專利第 6126838號，中華民國發明專利第 140824 號。

3.周珊珊、黃國豪、廖啟鐘、徐淑芳，“高濃度廢水處理技術實例探討-Fenton 家族”，http://bbs.shuigongye.com/upload/2009%5C09%5C02%5C5%5C100378709313770.pdf

4.Yao-Hui Huang, Cheng C. C, Huang G. H. and Chou S. S. (2000), Comparision of a Novel Electro-Fenton's Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater. 1st World Water Congress of the Internation Water Association (IWA), P317.

5.Po-Hsun Chang, Yao-Hui Huang, Chan-Li Hsueh, Ming-Chun Lu and Gaw-Hao Huang (2003), Treatment of Non-Biodegradable Wastewater by Electro-Fenton Method. AOP 3rd Congress (IWA), 415-421.

氣候變遷風險評估與調適行動計畫經濟效益分析－以南部某化學材料商為例

張銘城*、蔡易廷**、王登楷***

摘　要

氣候變遷近年來對人們威脅愈顯嚴重，不僅影響人員安全與財產保全，更影響企業生產運作、物料成品輸送，為現今企業永續經營所必須面對的課題。為降低氣候變遷所帶來衝擊，企業必須檢視所面對的氣候風險，評估其潛在危害，進而採取相對應的「調適」行動，提升受災與復原能力，以降低氣候變遷之威脅。

本研究以南部某化學材料商為例，協助廠商成立調適管理小組，建立調適管理程序進行風險辨識與分析，考量產業特性與地理區位後，評估主要潛在風險為「淹水」項目，且盤點出包含供水設備、冰水機等設施面臨高淹水風險，對此，廠商規劃多項調適行動計畫進行改善。本研究從經濟效益角度協助廠商評估行動計畫執行效益，以提高廠商改善誘因，協助廠商瞭解各項計畫之調適成本與調適效益，經分析後以「基座墊高」等三項調適行動計畫之益本比大於 1，淨現值為正值，有經濟誘因促使廠商採行。

【關鍵詞】風險分析、經濟效益分析、益本比、淨現值

---

*前財團法人台灣綠色生產力基金會　工程師

**財團法人台灣綠色生產力基金會　工程師

***財團法人台灣綠色生產力基金會　經理

一、前　言

全球氣候變遷造成各類損失逐年攀升，對人類生命與財產之威脅愈來愈嚴重，企業進行氣候變遷風險評估、針對高風險項目加以因應，擬訂相關調適行動計畫降低風險，以降低所面臨風險。然而，受限環境限制與資金壓力，如何從多項調適行動計畫中選定優先執行項目，為企業因應氣候變遷風險所關注議題。

本研究以台灣南部地區某化學材料商為評估對象，協助導入經濟效益評估工具，而能掌握各調適行動計畫經濟效益，利於管理階層進行最適決策。基於短時評估要求下，經濟效益工具不宜過於複雜，應將理論基礎化繁為簡，透過工具表單讓廠商易於理解操作，且能益於推廣應用。

二、執行方法

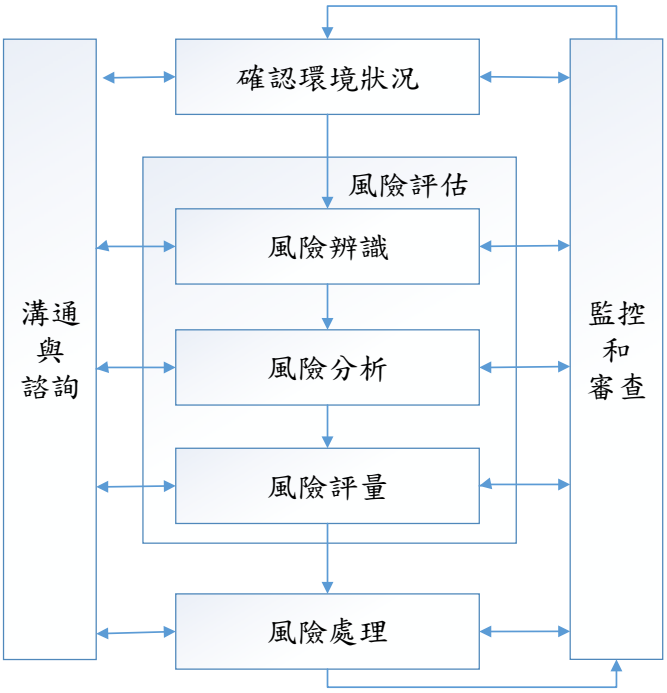
企業評估氣候變遷風險需先行瞭解各類氣候變遷風險發生機率與規模，評估對企業可能衝擊程度，藉由風險矩陣確認高風險項目，而能對此情境訂定對應的調適行動計畫，再透過經濟效益分析確認各調適行動計畫執行效益，作為執行優先順序之考量依據，流程如圖 1 所示。



圖 1　經濟效益評估流程

1.掌握氣候變遷高風險項目

本研究以台灣 TaiCCAT 支援決策系統為依據，並參酌 ISO 31000 風險管理系統之風險分析架構(彭金玉，2009)，建構本研究調適管理程序，如圖 2 所示。透過此調適管理程序協助企業鑑別企業造成影響之氣候因子，包含淹水、缺水、高溫、強風、雷擊及鹽霧害，透過危害度與脆弱度分析，評估災害發生機率以及災害發生規模，再以暴露度分析瞭解企業可能受災害影響之設備機台、廠房以及供應鏈中斷情形，並以 IPCC(2014)第五次評估報告對於風險定義，評估其受災害衝擊之影響程度，最後以風險矩陣呈現其風險程度。



資料來源：彭金玉(2009)

圖 2 風險管理流程

風險矩陣愈靠近右上角部分表示風險程度愈嚴重，愈左下角則愈輕微，依嚴重程度分為極低風險(VL)至極高風險(VH)五類，如圖 3 所示，各關鍵設備受氣候變遷衝擊之風險程度透過風險矩陣呈現，可讓廠商易於理解所面對之風險程度，並考量在有限資源下，針對高風險項目優先擬定調適行動計畫因應，各類風險程度所進行相關因應說明如表 1 所示。

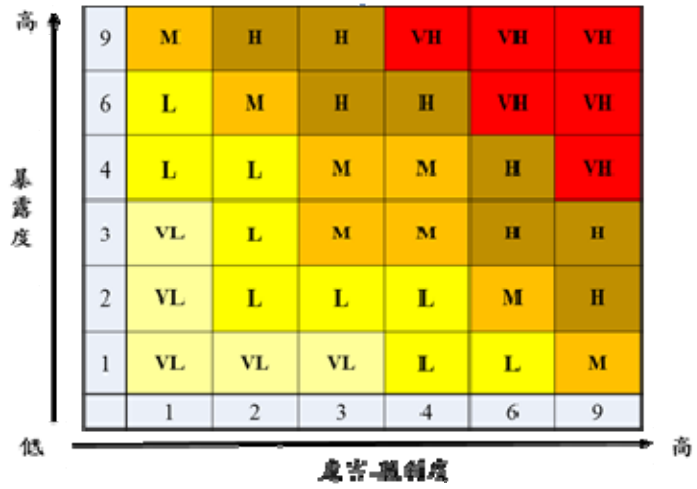


圖 3 風險矩陣圖

表 1 各類風險因應建議

風險程度	因應建議
極高 風險(VH)	❖發生機率極高且受損程度極大 ❖最優先處理，應立即投入資源進行改善
高度 風險(H)	❖發生機率高且受損程度大 ❖次優先處理，需訂定計畫安排改善
中度 風險(M)	❖發生機率中等且受損程度中等 ❖擬定相關行動計畫，基於預算等考量可逐步改善，並由相關部門持續監控
低度 風險(L)	❖發生機率與受損程度不高 ❖可暫不處理，但要確保現有防護措施之有效性
極低 風險(VL)	❖發生機率極低且受損程度極低 ❖可不處理，需定期確認評估環境是否有所變化

廠商在資源運用最大化考量下，可對極高風險與高度風險項目優先提出調適行動計畫因應，而所提出各項調適行動計畫，以「急迫性」、「衍生效益」、「經濟效益」、「技術可行性」及「制度可行性」等準則進行優先性分析，評估行動計畫執行優先順序，而「經濟效益」是企業最為在意但也是難以量化之項目。

2.經濟效益分析方法

針對氣候變遷高風險項目所提出的調適行動計畫，企業較能掌握資本支出部份，然而不易評估降低風險之效益，主要是不知如何量化效益，而無法確認調適行動計畫之經濟效益。本研究協助廠商評估調適行動計畫執行之優

先順序，瞭解廠商需求而規劃經濟效益之分析方法，讓廠商可量化氣候變遷一類的不確定風險，而能獲得改善效益以進行方案比較。

本研究所使用經濟效益評估方法為淨現值法與益本比法，又災害發生具不確定性，表示執行行動計畫能降低災害損失作為改善效益亦具不確定性，因此以期望值概念納入災害可能發生機率進行衡量。

淨現值法將投資方案的未來各期現金流量，全部折現成投資當期的價值，再將總成本與總收益扣抵，即為該投資的淨現金流量，或稱為淨現值。評估方式為 NPV>0 表示該投資可帶來獲利，若 NPV<0 表示該投資會有所減損，不建議投資。此方法優點為考量時間價值，可客觀評估方案的實質投資效益，此外，淨現值具相加性，若方案中有不同評估項目，可分別計算淨現值後進行加總，但缺點為計算複雜、不易取得適當的折現率與攤提年限。

淨現值法公式如下所示：

$$NPV = \sum_{t=0}^{n} \frac{(R_t \times p - C_t)}{(1+r)^t}$$

NPV:淨現值

Rt:第 t 期產出收益

Ct:第 t 期投入成本

p:災害於營運期間內至少發生 1 次機率

r:折現率

t:評估期間

益本比法係以總效益現值與總成本現值的比值作為分析依據，當益本比大於 1 表示該投資計畫整體效益大於整體成本，適於投資。由於益本比為相對值的概念，只能判斷方案是否具效益，面臨數個方案決策時，篩選出的結果其效益未必是最大的。

益本比法公式如下所示：

$$\frac{B}{C} = \frac{\sum_{t=0}^{n} \frac{R_t \times p}{(1+r)^t}}{\sum_{t=0}^{n} \frac{C_t}{(1+r)^t}}$$

B/C:益本比

Rt:第 t 期產出收益

Ct:第 t 期投入成本

p:災害於營運期間內至少發生 1 次機率

r:折現率

t:評估期間

以淨現值法與益本比法作為分析方法，再進一步確認其成本項目與效益項目，其架構如圖 4 所示，各項目說明如下:

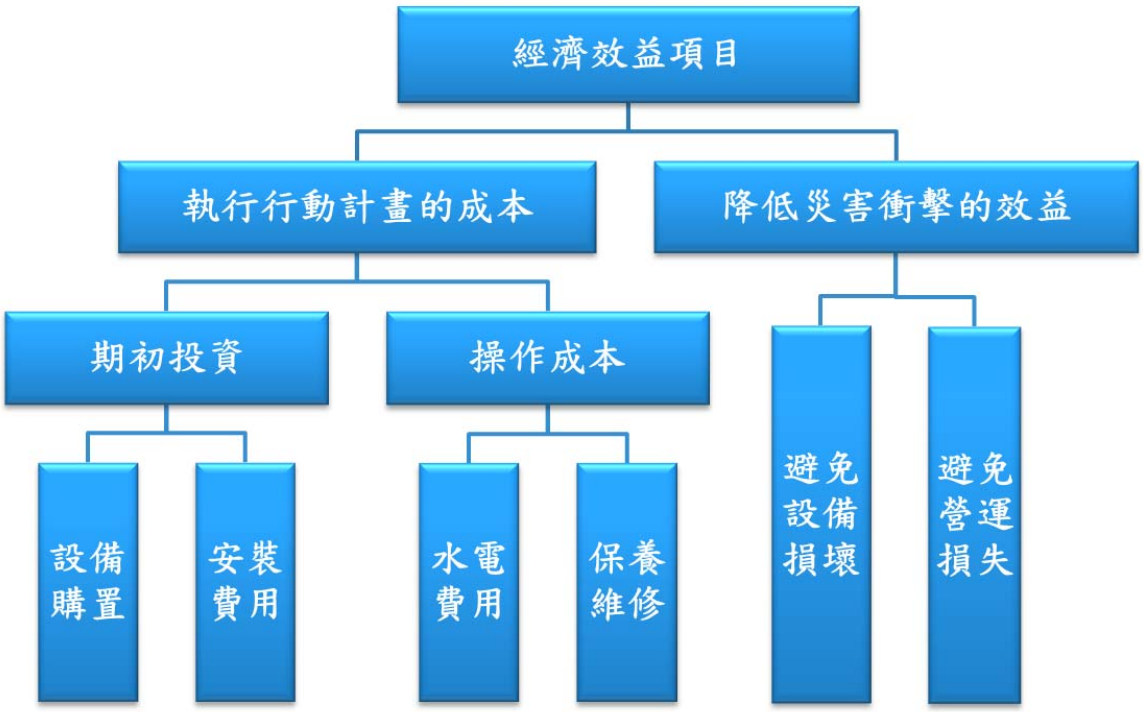


圖 4 經濟效益評估項目架構

(1)執行行動計畫的成本項目

A.期初投資：

執行調適行動計畫之購置設備支出與安裝費用，如採購抽水機、裝設防水閘門等設備支出，以及人工安裝費用，皆屬一次性支出，因此於評估期間為第一期發生，不需進行折現處理。

B.操作成本：

調適行動計畫於評估期間可能衍生的相關費用，如營運期間衍生水電費用或保養維修等等，在此假定於評估期間各期皆會發生且一致，因此後續評估需進行折現處理。

(2)降低災害衝擊的效益項目

A 避免設備損壞：

災害發生可能造成設備資產損壞，需購置新品或進行維修，執行調適行動計畫後可避免此衝擊發生，避免購置新品或進行維修之費用可視為執行此行動計畫之效益。

B.避免營運損失：

災害發生可能造成廠商營運中斷，如停工三天無法生產下，其營業損失視為此災害衝擊，若出貨延遲而有衍生罰款或失去訂單，皆可視為營運損失，而執行調適行動計畫後可避免此衝擊發生，則可視為執行此行動計畫之效益。

三、調適經濟效益評估設定

本研究協助廠商導入調適管理流程瞭解廠商需要簡明易懂之表單作為評估工具進行操作，因此本研究化繁為簡，設計 Excel 表單供廠商使用，規劃廠商能理解且易於蒐集之成本與效益項目，廠商不需瞭解其理論或公式，僅需完成參數輸入，即可得到分析結果，對廠商而言操作方便且易於應用。在化繁為簡過程中，本評估工具設計有幾點假設，並經專家諮詢會加以確認，其說明如下：

1.調適行動計畫評估期間設定

設定各調適行動計畫在同一期間進行效益比較，廠商表示企業永續是營運努力推動目標，但決策者欲瞭解此計畫近期效益，又員工在企業工作多為 20~25 年，因此以填寫者角度思考，設定為 20 年較為理想。但需注意調適計畫所添置設備之耐用年限若低於 20 年，成本面需考量設備購置之次數。

2.折現率設定

廠商可從會計單位取得「資金取得成本」之利率，自行填入表單中，但 部分不清楚「資金取得成本」之廠商，本研究採台灣銀行基本放款利率 4.756%供廠商參考。(基本放款利率=基準利率+2.14，2018 年 10 月 8 日查閱台銀基準利率為 2.616%)

3.災害發生機率定義設定為評估期間內至少發生一次機率

調適行動計畫於執行期間需發生災害才有效益可言，本研究衡量在發生 災害下，廠商執行調適計畫之效益為何，因此需掌握評估時間內發生災害機率。本研究所評估災害發生機率為評估時間內至少發生一次機率，計算公式是扣除評估期間內災害完全不會發生的機率，其中 1/T 為災害重現期倒數，視為單次災害發生機率，(1-1/T)為單次未發生災害機率。

$$1-\left(1-\frac{1}{T}\right)^{n}$$

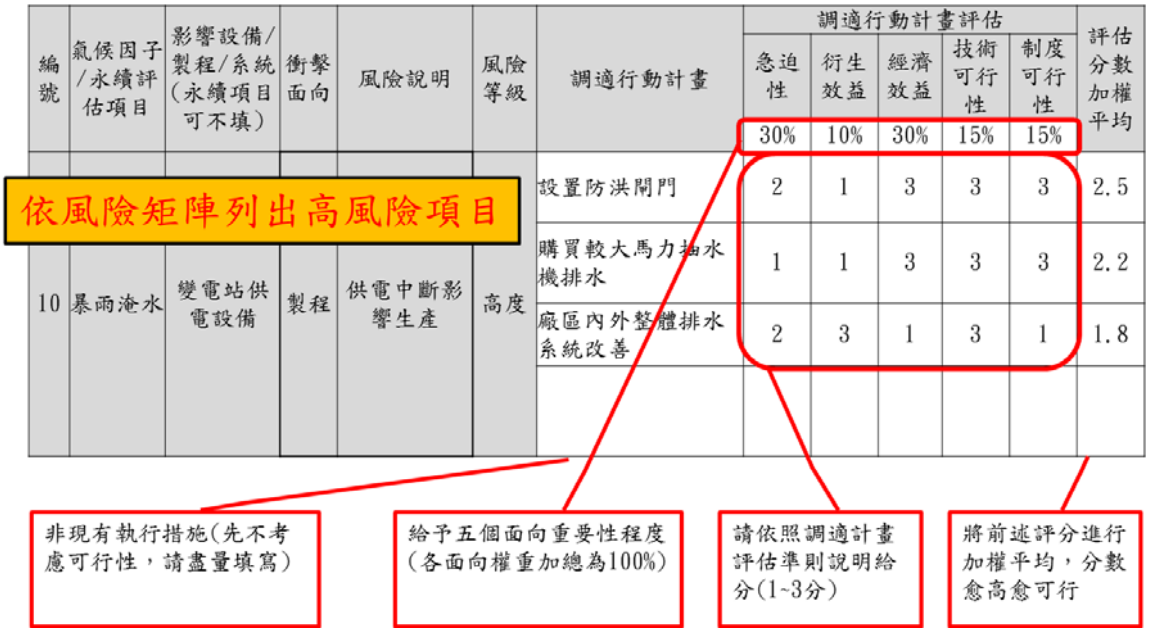
T:重現期

n:評估期間

4.效益區間設定

災害發生具不確定性，可能完成調適行動計畫後立即遭遇，或超過20年評估期間仍未發生，為讓管理階層體認調適行動計畫推動之效益，而非對未來30年或50年之成效進行泛泛之談，因此假定災害在20年內發生，以呈現推動行動計畫之減災效益。未來發生效益會以折現方式處理，為避免效益高估或低估，故採區間方式評估，將第1年發生災害設定為「效益高值」、於第20年發生作為「效益低值」。

本研究設計「調適行動計畫優先性評估」與「經濟效益評估」兩種表單。廠商從風險矩陣所列出高風險項目擬定調適行動計畫，對各項調適行動計畫以「急迫性」、「衍生效益」、「經濟效益」、「技術可行性」及「制度可行性」五個面向作為優先性準則進行評估，並讓使用者自行設定權重，經由加權平均分數進行排序，分數愈高者表示優先可行，如圖5所示。



註：衍生效益包含減碳量、提升企業社會形象等，為無形效益

經濟效益將投入成本與減緩損失以貨幣價值呈現，為有形效益。

圖5 調適行動計畫優先性評估表單(範例)

本研究對「經濟效益」部分另設計一表單供廠商填寫，廠商僅需對調適行動計畫之成本與效益項目逐一列出，即可得知益本比與淨現值，再依可行性評估準則給分，如圖6所示。

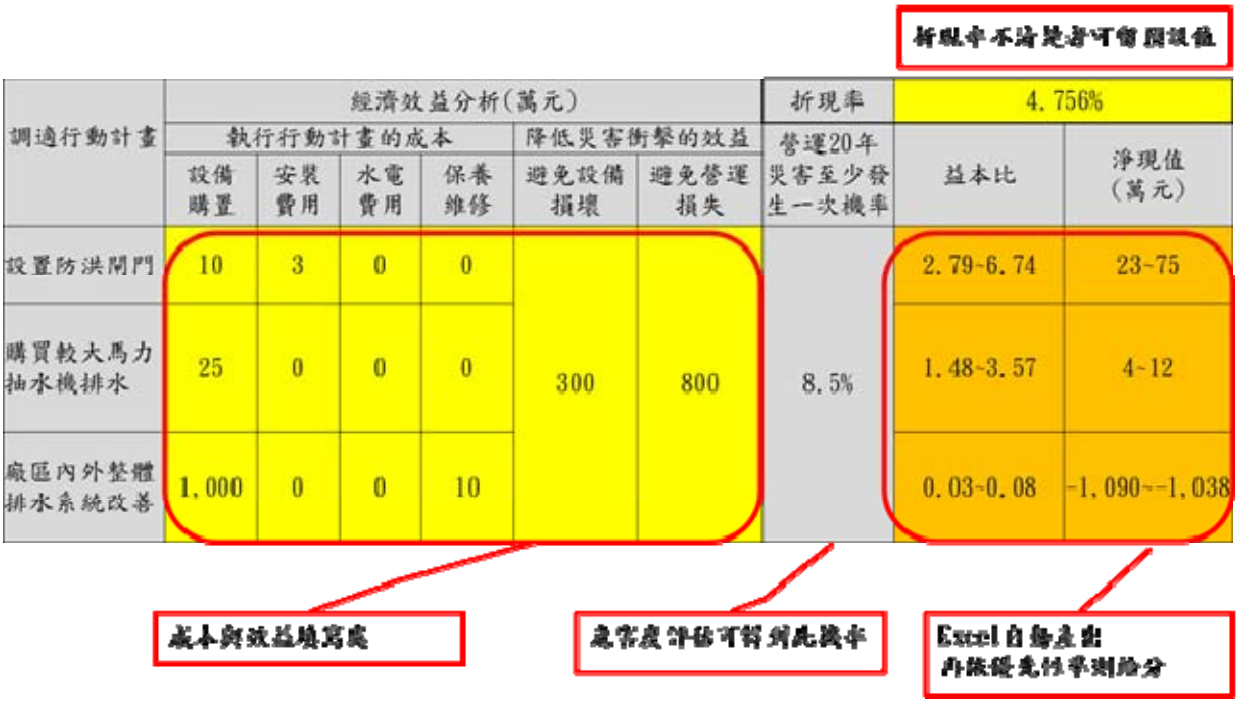
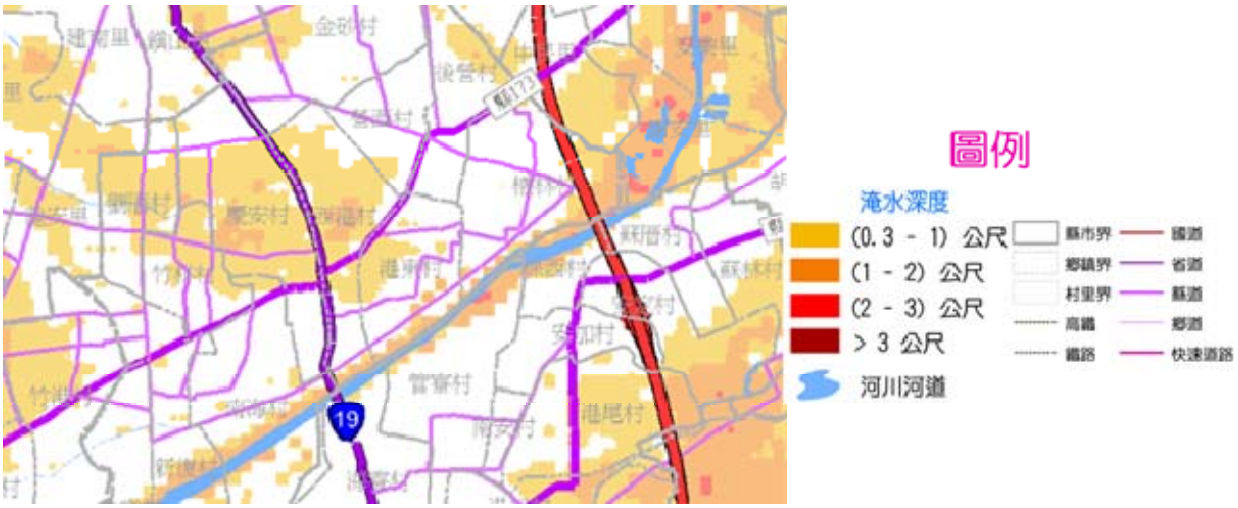


圖 6 調適行動計畫經濟效益評估表單(範例)

四、南部某化學材料商調適行動計畫經濟效益分析

本研究以台灣南部地區某化學材料商為對象進行評估，由於產品具高附加價值，為台灣第一大接著劑品牌，也是全世界前三大鞋用膠品牌，因此相當關注其營運風險，經完成本研究風險評估後，高度風險為淹水災害，其說明如下：

依水利署資料，台南西港地區在未來極端氣候且 200 年重現期下，一日暴雨量可達 527 毫米，此情境會產生 0.3 至 1 公尺的淹水高度，影響範圍如圖 7 所示，屆時廠區內外排水系統將無法負荷，以致廠區出現淹水情形，由重現期可推估 20 年內至少發生一次機率為 9.5%。



資料來源：經濟部水利署防災資訊服務網

圖 7 淹水潛勢圖

廠商規劃多項執行調適行動計畫以降低淹水風險，甚至可完全避免損害發生，因此原有可能風險損失即為執行調適行動計畫的效益。評估淹水衝擊相關損失，當廠區內外排水系統無法負荷，以致廠區出現淹水情形，製程與公用設備將無法正常運作，包含供水設備、冰水機等，損失至少 100 萬元，而生產中斷下，營運損失可達 2,100 萬元。

為降低淹水風險所執行調適行動計畫，廠商針對供水設備、冰水機提出「泵浦基座墊高」等六項調適行動計畫，利用經濟效益工具表單檢視其經濟效益，其中供水設備「泵浦基座墊高」、「設備遷移高處」與冰水機「冰水機設備基座墊高」益本比皆大於 1，淨現值皆呈現正值，具有經濟效益，廠商管理階層表示將會列為優先進行改善之方案。

其餘行動計畫不具經濟效益主因在於設備購置費用較高，相較未來可能損失，於評估期間內不具經濟效益，然而考量氣候變遷危害日益嚴峻，發生機率可能提高，需進一步評估執行必要性，列為後續規劃執行項目，以上評估內容整理於表 2。

表 2 調適行動計畫經濟效益分析

影響設備	調適行動計畫	執行行動計畫的成本(萬元)				降低災害衝擊的效益(萬元)		益本比	淨現值(萬元)
		設備購置	安裝費用	水電費用	保養維修	避免設備損壞	避免營運損失		
供水設備	泵浦基座墊高	10	10	0	2	100	2,100	1.82~4.39	37~154
	設備遷移高處	70	10	0	0			1.03~2.49	3~120
	改善廠區內排水系統	500	100	1	10			0.11~0.27	-657~-540
冰水機	冰水機設備基座墊高	50	20	0	0	300	2,100	1.29~3.11	20~148
	設備遷移高處	200	100	0	2			0.28~0.67	-235~-108
	改善廠區內排水系統	500	100	1	10			0.12~0.29	-650~-522

廠商表示工具表單易於瞭解，現場人員操作問題不大，對各調適行動計畫能有效率確認其經濟效益，而能協助管理階層判斷此計畫之可行性，對氣候風險評估與調適行動計畫推動相當有幫助。

五、結論與建議

企業經氣候變遷風險評估，針對高風險項目擬定多項調適行動計畫因應，然而受預算考量，考慮執行調適行動計畫之投資風險與財務穩健度，會將資金用於刀口上，本研究所規劃評估工具進行經濟效益評估，可協助企業初步掌握各行動計畫之經濟效益，可供管理階層評估執行之優先順序，因此具有相當實用性。

氣候變遷未來愈為嚴峻，企業存在營運上風險，為降低風險所提出的調適行動計畫不能僅考量經濟效益層面，另有產品良率，投資人關注、供應鏈要求、企業社會形象等因素考量，但這部份不易量化，而本工具可協助廠商在財務面進行量化分析，而能掌握其經濟效益，在投資決策上多一份判斷依據。因此，部分行動計畫短期雖無經濟效益，長期而言，可作為中長期計畫加以推動。

六、參考文獻

1.行政院經濟建設委員會(2012)。國家氣候變遷調適政策綱領。

2.行政院農委會(2014)。水土保持技術規範。

3.彭金玉(2009)。企業風險管理的指引-ISO 31000(風險管理系統)。環境與管理研究，10，1，19-31。

4.IPCC, (2012), Special Report-Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation (SREX).
5.IPCC, (2014), Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability, Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of theIntergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.
6.國家災害防救科技中心災害潛勢地圖網站
https://dmap.ncdr.nat.gov.tw/
7.經濟部水利署防災資訊服務網
http://fhy.wra.gov.tw/fhy/
8.臺灣氣候變遷調適科技知識平台
http://taiccat.ncu.edu.tw/intro/super_pages.php?ID=intro0

營運中公共污水處理廠溫室氣體排放量評估

胡芳瑜*、王郁萱**、李孟翰***、顏慧敏****

摘　要

因氣候變遷以及全球暖化對環境的嚴重衝擊，本研究啟動營運中污水處理廠溫室氣體排放量調查，掌握污水處理溫室氣體逸散機制及排放量能，並建立調查方法及逸散係數供污水處理營運管理單位參考。調查方法循 ISO/CNS 14064-1 辦理 1 座營運中污水處理廠組織型溫室氣體盤查 (以下簡稱 A 廠)，其中處理單元逸散係數參考聯合國教科文組織及國際水力發電協會「水庫溫室氣體量測指引」，以密閉式浮箱法實際量測污水及污泥處理單元中溫室氣體排放量，建立我國污水處理及污泥處理逸散係數。

調查結果，A 廠處理流程採用傳統活性污泥搭配污泥厭氧消化，105 年度組織型總溫室氣體排放量為 2,382.784 tonCO_{2e}，範疇一直接排放量 (含處理單元) 為 700.299 tonCO_{2e} (約占 29.4%)，範疇二能源間接排放量為 1,682.485 tonCO_{2e} (約占 70.6%)，另有污泥厭氧消化沼氣燃燒之排放量 533.887 tonCO_{2e}。以當年度處理水量換算，單位處理水量約產生 0.24 kg CO_{2e}；在處理單元逸散係數方面，污水單元移除每公斤 COD 產生之甲烷係數為 3.84×10^{-3} kg CH_4/kg CODrev，移除每公斤 TN 產生之氧化亞氮係數為 3.75×10^{-3} kg N_2O/kg TNrev。污水處理甲烷產生 95.3%來自於初沉池，氧化亞氮產生 99.0%來自於好氧活性污泥池。因 A 廠溫室氣體排放主要來自於用電設施所貢獻，初步建議後續應掌握用電設施之用電量概況，以評析是否尚有節能減碳之空間。

【關鍵詞】公共污水處理廠、溫室氣體、組織型碳盤查、污水處理逸散係數、污泥處理逸散係數

---

*財團法人中興工程顧問社環境工程研究中心 助理研究員

**財團法人中興工程顧問社環境工程研究中心 正研究員

***內政部營建署下水道工程處 幫工程司

****內政部營建署下水道工程處 課長

一、前　言

溫室氣體排放為全球暖化及氣候變遷之主因之一，近年越來越受國際各界關注，為對氣候變遷問題加以控制及改善，聯合國已於 1992 年通過「氣候變化綱要公約 (United Nations Framework Convention on Climate Chang, UNFCC)」，其中設定了大氣中溫室氣體濃度穩定之目標，另 1997 年京都議定書通過並設置京都彈性機制，要求已開發之附件一國家須於 2008-2012 年間，將其溫室氣體排放量降低至 1990 年之水準再減 5.2%。另為因應全球溫室氣體控制的趨勢下，104 年 7 月 1 日我國溫室氣體減量及管理法公布施行，其中要求我國能源、運輸、製造、住商及農業等部門應優先進行溫室氣體減量推動方案，惟廢棄物部門生活與住商污水的部分，關於已接管之污水，缺少國內營運中公共污水處理廠溫室氣體調查方法及排放資訊。為了未來針對污水下水道系統溫室氣體減量之推動，本研究啟動營運中污水處理廠之碳排放調查作業，希望初步進行組織型碳盤查方法學之建立，提供相關單位後續計畫或研究參考及依循。

二、文獻回顧

1. 營運中公共污水處理廠碳排放源

溫室氣體之排放可主要分為直接排放(範疇 1 內容)及能源間接排放（範疇 2 內容）兩種，營運中公共污水處理廠直接排放方面，包括車輛設備及發電機所使用汽柴油之燃燒排放、冷氣及冰箱等冷媒之逸散排放、厭氧及水體(即污水或污泥處理單元)之逸散排放等，間接排放方面則包括廠內各項設備使用電力所造成，另組織型碳盤查對於其他間接排放(範疇 3 內容)，即委外維護工程、廢棄物清運及處理等非屬公司所有權造成之碳排放，應予以定性描述而不需量化其排放量。典型污水處理廠組織型碳盤查範疇及排放源如圖 1 所示。

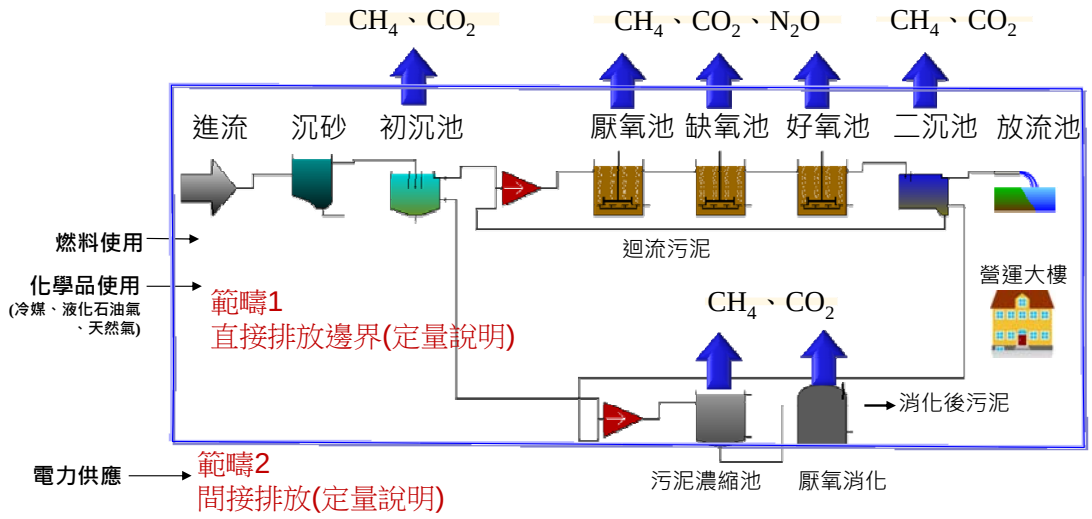


圖 1　典型營運中污水處理廠溫室氣體排放邊界及排放源示意圖

2. 國內外碳排放量調查標準

「ISO14064 溫室氣體盤查標準」係國際標準組織 (ISO) 於 2006 年針對溫室氣體(greenhouse gas, GHG)盤查作業的設計、發展、管理與報告原則所制訂之標準。依據 ISO 14064-1，溫室氣體是指自然與人為產生的大氣氣體成分中，具有可吸收與釋放由地球表面、大氣及雲層所釋放的紅外線輻射光譜範圍內特定波長輻射者。ISO 14064 標準制定之內容包括決定溫室氣體排放邊界、量化溫室氣體排放與移除，以及溫室氣體減量的特定計畫之要求事項。藉由針對溫室氣體一致性地進行定量、監控、報告與查證，使組織辨認並實行溫室氣體相關的管理責任，並增強碳排放權交易之信用可行性。ISO14064 系列規範可分為組織層級溫室氣體排放量計算標準(ISO14064-1)、計畫層級排放減量標準(ISO 14064-2) 及確認/驗證的規範與指南 (ISO 14064-3)。其中 ISO14064-1 中規定組織型溫室氣體盤查作業時，需將組織溫室氣體之排放歸納為範疇一(直接排放)、範疇二(能源間接排放)及範疇三(其他間接排放)。

繼 ISO 14064 於 2006 年公告之後，我國標檢局於 2006 年 7 月後陸續公告相對應之 CNS 標準，作為國內組織及計畫進行溫室氣體確認與查證之指引。環保署亦考量我國溫室氣體管制政策與國際標準制度的相容性，引用 ISO/CNS 14064-1 及溫室氣體盤查議定書等規範，在溫室氣體排放量盤查登錄管理辦法下，提出「溫室氣體排放量盤查登錄作業指引 (105 年 6 月)」，供國內執行溫室氣體盤查登錄工作之產業、輔導機構與查驗機構等單位遵循。以 ISO/CNS 14064-1 為基礎的「環保署溫室氣體排放量盤查登錄作業指

引」，增加部分細節，如增加基準年重新計算顯著性門檻為 3 %，當溫室氣體排放量累計變化量高於此門檻，則需要重新計算基準年溫室氣體排放量，另訂定了活動數據及排放係數的選用相關的優先序等規定，要求應進行溫室氣體盤查登錄工作之產業、輔導機構與查驗機構等各單位遵循執行。

三、調查方法

考量進流水質、水量及操作的穩定性將影響調查結果，本研究由已營運的公共污水處理廠中挑選進流率 (實際污水處理量/設計污水處理量) 達60%以上，且操作狀況穩定的 A 廠優先作為調查對象，廠家的基本資訊如表1。

表 1 營運中污水處理廠組織型溫室氣體盤查對象基本資料

基本資料	A 廠
設計平均日處理水量 (CMD)	28,000
實際平均日處理水量 (CMD)	29,681
污水/污泥處理程序	活性污泥法+污泥厭氧消化
初沉池水力停留時間 (hr)	3.2
初沉廢棄污泥量 (m^3/d)	185
SS 移除效能 (%)	68
生物單元水力停留時間 (hr)	9.0
生物單元曝氣模式	曝氣 20 小時，停機 4 小時
生物單元溶氧控制 (mg/L)	1.0~1.4
生物單元活性污泥濃度 (mg/L)	1,993
生物單元污泥停留時間 (day)	16.0

環保署溫室氣體排放量盤查登錄作業指引及 ISO/ CNS 14064-1 中所建立盤查作業流程如圖 2 所示，程序包含啟始會議、評估組織邊界界定、擬定基準年、碳排放源鑑別、碳排放活動數據蒐集、組織型碳排放係數選用、排碳計算、建立盤查清冊等，再進行數據品質管理及盤查報告書，建置相關文件及紀錄之程序化，並供後續內部或外部查證作業，以下說明本研究關鍵步驟：

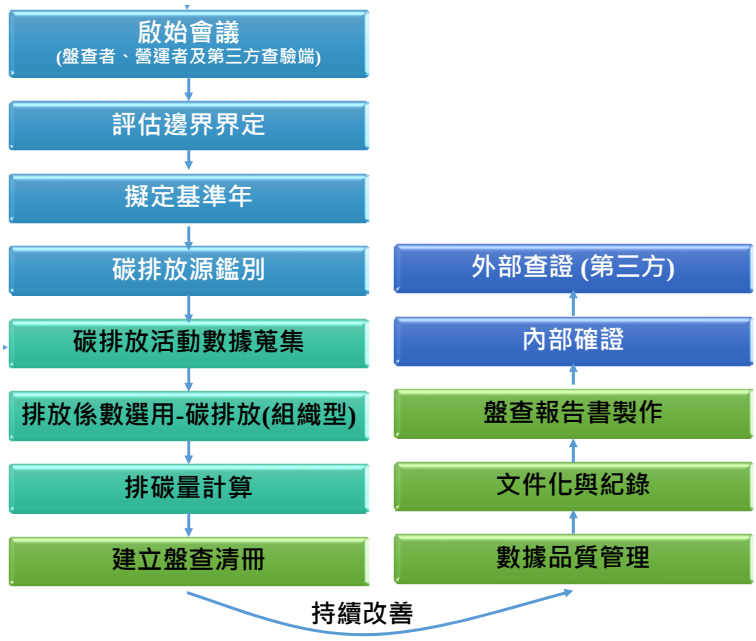


圖 2 組織型碳盤查作業流程

3.1 調查方法

1. 組織邊界及基準年設定

依我國溫室氣體排放量盤查登錄作業指引，組織型碳盤查應依據控制權設定範圍邊界，包含管理中心、污水處理流程所有設施、污泥處理流程所有設施、員工宿舍或廠區外的截流設施等區域。

基準年是為長時間碳排放量之比較有所基準，本研究選定首先盤查的年度 2016 年(民國 105 年)為 A 廠之組織型碳盤查基準年。

2. 排放源鑑別

營運中污水處理廠屬範疇一的直接排放源，可區分為水體及非水體排放　源，非水體部分包括冷氣、飲水機、冰箱、公務車冷氣的冷媒逸散，公務車、緊急發電機、堆高機等之汽柴油燃燒設備、水質實驗室所用原子吸收光譜儀之乙炔及厭氧消化系統加熱鍋爐燃燒生質沼氣，水體逸散部分包括污水及污泥處理單元；範疇二即廠內用電造成之能源間接排放；範疇三為其他間接排放的部分，包括委外維護工程、廢棄物清運及處理所造成之碳排放，根據 ISO14064-1 規範，範疇三可定性描述方式列出排放活動或設施，不用量化碳排放量。

3. 碳排放活動數據蒐集

本研究依據營運中污水處理廠之排放源建立各別之活動量填報表單如表 2 所示。

表 2 營運中污水處理廠碳排放活動量填報表

範疇別	活動設施	排放源	年活動量 (由污水處理廠營運單位填寫)	單位
範疇一	污水及污泥處理單元	污水處理逸散	(處理效能)	公噸 COD 移除量
		污水處理逸散	(處理效能)	公噸 TN 移除量
範疇一	冷氣	冷媒	(填充量)	公噸
範疇一	飲水機	冷媒	(填充量)	公噸
範疇一	冰箱	冷媒	(填充量)	公噸
範疇一	公務車	汽油	(加油量)	立方公尺
範疇一	緊急發電機	柴油	(加油量)	立方公尺
範疇一	堆高機	柴油	(加油量)	立方公尺
範疇一	實驗室原子吸收光譜儀燃料	乙炔	(使用量)	公斤
範疇二	用電設施	電力	(使用量)	仟度
範疇三	廢棄物清運及處理	污泥焚化	(污泥量)	公噸
範疇三	廢棄物清運及處理	汽油	(加油量)	立方公尺
-	加熱鍋爐	生質沼氣	(使用量)	立方公尺

4. 排放係數選用

依環保署溫室氣體排放量盤查登錄作業指引內容，本研究碳排放量計算選用環保署公告之溫室氣體排放係數管理表中係數(國家排放係數)為主，包括燃料、冷媒及用電等，惟污水處理單元的直接逸散排放源無排放係數，因此本研究自行量測建立係數 (方法詳 3.2 節)，另污泥所產甲烷燃燒及乙炔燃燒係數則用質量平衡計算，本研究使用的排放係數如表 3。

表 3 營運中污水處理廠碳排放源排放係數表

類型	排放源	溫室氣體排放係數總合		資料來源
		數值	單位	
固定源	汽油	2.2714212260	kg CO_2e/L	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
固定源	柴油	2.6149575650	kg CO_2e/L	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
固定源	乙炔	3.384615385	kg CO_2e/kg	質量平衡式計算
移動源	汽油	2.3613979050	kg CO_2e/L	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
移動源	柴油	2.6503343430	kg CO_2e/L	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
逸散源	水體逸散	待建立	kg CO_2e/kg COD	建立方法詳 3.2 節
逸散源	水體逸散	待建立	kg CO_2e/kg TN	建立方法詳 3.2 節
逸散源	污泥處理甲烷燃燒	2.7500000000	kg CO_2e/kg CH_4	質量平衡計算
逸散源	冷氣冷媒 R410a	62.640000000	kg CO_2e/kg	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
逸散源	冷氣冷媒 R407a	63.210000000	kg CO_2e/kg	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
逸散源	冷氣冷媒 R22	-	kg CO_2e/kg	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
逸散源	冰箱冷媒 R134a	4.290000000	kg CO_2e/kg	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)

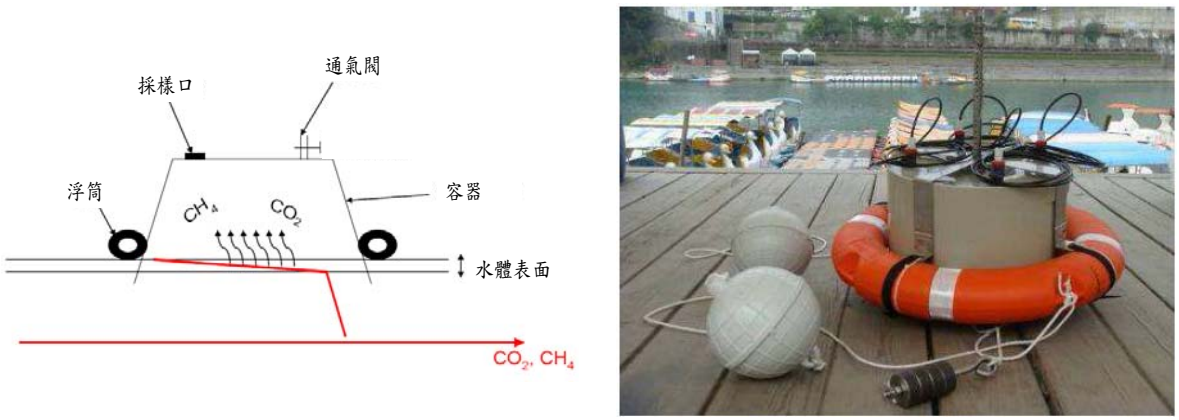
類型	排放源	溫室氣體排放係數總合		資料來源
		數值	單位	
逸散源	飲水機冷媒 R134a	4.290000000	kg CO_2e/kg	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
逸散源	公務車冷媒 R134a	286.000000000	kg CO_2e/kg	溫室氣體排放係數管理表 6.0.3 版(106.01)
固定源	台電電力	0.530	Kg CO_2e/度	能源局(2016)

5. 碳排放量計算

以排放係數法進行，計算公式為：碳排放量 = 活動數據 × 排放係數。以蒐集之各種碳排放活動數據 (原料、物料或燃料) 乘上對應的排放係數，得到各別排放源之碳排放量，將其加總即為本廠該年度組織型碳排放量。

3.2 建立污水處理單元碳排放係數方法

本研究污水處理單元水體逸散溫室氣體的量測方法，係採用聯合國教科文組織(UNESCO)及國際水力發電協會(IHA)「水庫溫室氣體量測指引」內建議之密閉式浮箱法採樣，搭配離線實驗室分析(如圖 3 所示)，量測一定時間穿過水-氣界面的溫室氣體濃度差異，據以計算氣液介面溫室氣體通量，此方法又稱為非穩定、非流通式浮箱法(non-steady state, no-through flow chamber)，量測污水處理廠處理單元之溫室氣體類型包括二氧化碳 (CO_2)、甲烷 (CH_4) 及氧化亞氮 (N_2O)。浮箱法的排放係數通量計算如式 1，取得通量後，水體溫室氣體總排放量的計算方法如式 2 所示，取得水體溫室氣體總排放量後，再搭配當日水質檢測結果及該廠當日水量數據，進行污水處理單元(即水體單元)單位污染物移除處理量的溫室氣體排放係數建立 (Emission factor, kg-CO_2/kg-COD_{rev}, kg-CH_4/kg-COD_{rev}、kg-N_2O/kg-TN_{rev})，計算公式如式 3 及式 4 所示。



(a) 示意圖　　(b) 實體照片

圖 3 密閉式浮箱採樣器示意圖

$$F_a = \left(\frac{V}{A}\right)\left(\frac{\Delta C}{\Delta T}\right)\left(\frac{P \times F1 \times F2}{R \times (273.15 + T)}\right) \quad \text{式 1}$$

其中，Fa = 水體溫室氣體排放通量(mg $CH_4/m^2/day$；mg $N_2O/m^2/day$)；

V = 採氣罩之體積(m^3)；

A = 採氣罩之截面積(m^2) ；

ΔC = 0 時間與 t 時間之溫室氣體濃度差(ppmv)；

ΔT= 二次採樣之時間差異(min)；

P = 當下環境的大氣壓力(kPa)；

F1 = 氣體分子量，二氧化碳為 44；氧化亞氮為 44；甲烷為 16 (g/mole)；

F2 = 時間轉換因子(1,440 min/day)；

R = 氣體常數(8.3144 JK-1mole-1)

273.15 = 溫度單位由攝氏(^oC)轉換為絕對溫度(K)之轉換因子

T = 環境當下溫度(^oC)

$$F_W = \sum A \times n \times F_a \quad \text{式 2}$$

其中，Fw =水體溫室氣體總排放量 (mg CH_4/day；mg N_2O/day)；

A = 處理單元開放水域面積 (m^2)；

n = 相同類型處理單元數量；

Fa = 溫室氣體排放通量 (mg $CH_4/m^2/day$；mg $N_2O/m^2/day$)

$$C_W = F_W \div COD_{rev} \quad \text{式 3}$$

其中，Cw=水體碳源之溫室氣體排放係數 (mg CH_4/ mg COD_{rev})；

Fw =水體溫室氣體總排放量 (mg CO_2/day；mg CH_4/day)；

COD_{rev} = (進流水 COD 濃度-出流水 COD 濃度)×當日水量處理水量×1000，(mg COD_{rev}/day)

$$N_W = F_W \div TN_{rev} \quad \text{式 3-4}$$

其中，Nw=水體氮源移除之氧化亞氮排放係數 (kg N_2O/ kg TN_{rev})；

Fw =水體溫室氣體總排放量 (mg N_2O/day)；

TN_{rev} = (進流水總氮濃度-出流水總氮濃度)×當日水量處理水量×1000，(mg TN_{rev}/day)

四、調查結果

4.1 污水處理單元碳排放係數建立成果

依本研究調查得排放通量換算各廠污水處理的水體逸散係數值，以 A 廠污水處理單元排放情形來看，甲烷產生量為 35.42 kg CH_4/day，其中 95.3%來自於排放來自於初沉池，在氧化亞氮方面，水體產生總量為 5.14 kg N_2O/day，其中 99.0%來自於好氧活性污泥池，各單元排放之溫室氣體依其全球暖化潛勢值(Global warming potential, GWP) 換算成二氧化碳當量之結果如圖 4 所示，其中活性污泥為水體逸散主要之排放源，每日排放 1,531 kg CO_{2e}/day，其中氧化亞氮為主要排放氣體，占比 99.1%，初沉池則為次要的水體逸散排放單元，每日排放量為 844 kg CO_{2e}/day，甲烷為主要排放氣體，占比約 100.0%。

污水處理單元甲烷的逸散結果，與文獻調查結果相似，因污水在管網輸送過程中產生甲烷，運送至廠站端時，水體受到劇烈擾動，使得溶解態的甲烷從水中逸散進入大氣 (Czpiel et al., 1993；Yan et al., 2014；Rodriguz-Caballero et al., 2014)，使得前處理或初沉單元處易觀察到大量的甲烷逸散情形；在氧化亞氮方面，則受各廠好氧活性污泥操作策略控制不同而有影響，據文獻生物硝化或脫硝的過程中皆有可能產生氧化亞氮的副產物，且生物單元的溶氧控制為最直接的影響因子，當溶氧有限的狀況下，硝化過程則會產生大量的氧化亞氮 (Tallec et al., 2008)，且溶氧不足的狀況下，可能存在脫硝兼氣菌，導致氧化亞氮的同步生成，此也說明 A 廠好氧活性單元的操作策略仍有調整與改善之空間。

以前述的數據換算排放係數，獲得 A 廠污水處理每公斤 COD 產生之甲烷量係數為 3.84×10^{-3} kg CH_4/kg COD_{rev}，每公斤 TN 產生之氧化亞氮係數為 3.75×10^{-3} kg CO_2e/kg TN_{rev} (如表 4)，其中甲烷之逸散係數與 2006 IPCC 指引，所述屬良善管理的好氧活性污泥之污水處理廠，其甲烷逸散量介於 0 ~ 0.025 kg CH_4/kg COD_{rev} 得結果相符。則本研究使用此係數進行組織型碳盤查之計算。

表 4 A 廠水體溫室氣體逸散係數建立結果

排放源	溫室氣體排放係數	單位
水體逸散-含碳污染物移除	3.84×10^{-3}	kg CO_2e/kg COD_{rev}
水體逸散-含氮污染物移除	3.75×10^{-3}	kg N_2Oe/kg TN_{rev}

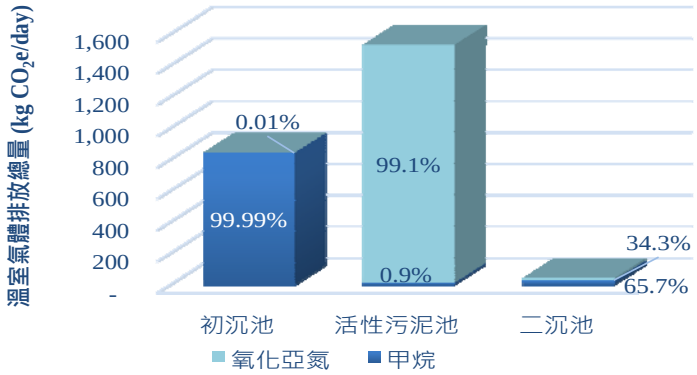


圖 4 A 廠污水處理單元溫室氣體排放概況

4.2 A 廠 2016 年(民國 105 年)組織型碳盤查結果

A 廠組織範圍包含管理大樓、污水處理及污泥處理等區域；主要排放活動 (或設施) 有緊急發電機、公務車、冷氣及飲水機冷媒、污水處理的水體逸散、污泥處理逸散量及外購電力等，105 年度組織型溫室氣體排放量為 2382.784 ton CO_2e，範疇一排放量為 700.299 ton CO_2e，範疇二的用電單元排放量為 1,682.485 ton CO_2e，範疇一與範疇二分別占總排放量比例為 29.4%與 70.6%，其中水體逸散排放量占範疇一的 97.2%，為廠內主要直接排放源。另因本廠污泥厭氧消化產生的沼氣已有捕集至燃氣鍋爐，並回用於厭氧消化槽的保溫加熱，剩餘沼氣亦有設置廢氣燃燒器，根據 ISO/CNS 14064-1 原則生質燃料產生的二氧化碳應獨立計算，不列入當年度組織型排放量中，2016 年本廠污泥厭氧消化沼氣燃燒的排放量為 533.8867 ton CO_2e。

前述調查結果顯示，A 廠主要排碳量仍以能源間接排放為主，占比介於 73 ~ 79%間，與 Hass 等人 (Hass et al., 2014) 調查結果相似，範疇二的間接排放主導多數污水處理廠的溫室氣體排放。A 廠 2016 年度組織型溫室氣體排放概況如表 5。

表 5 A 廠 2016 年組織型盤查溫室氣體排放調查結果

範疇別	活動/設施	排放源	活動數據			
			年用量	單位	碳排放量 (kg CO_2e)	碳排放量 (ton CO_2e)
範疇一	緊急發電機[註1]	柴油	1,160.45	公升	3,034.5163	3.0345
	山貓車[註1]	柴油	119.78	公升	317.4495	0.3174
	堆高機車[註1]	柴油	119.78	公升	317.4495	0.3174
	公務車	汽油	5,543.01	公升	13,089.2436	13.0892
	水體-含碳污染物移除	水體逸散	2,799,616	公斤 COD 移除量	268,951.4771	268.9515
	水體-含氮污染物移除	水體逸散	368,008	公斤 TN 移除量	411,525.1432	411.5251

範疇別	活動/設施	排放源	活動數據			
			年用量	單位	碳排放量 (kg CO_2e)	碳排放量 (ton CO_2e)
	飲水機 R-134a	冷媒種類：R-134a	0.73	公斤	3.1317	0.0031
	冷氣 R-410A	冷媒種類:R-410A	31.3	公斤	1,960.6320	1.9606
	冷氣 R22 註2	冷媒種類：R22	4.21	公斤	0.0000	0.0000
	冰箱 R-134a	冷媒種類：R-134a	0.902	公斤	3.8696	0.0039
	實驗室原子吸收光譜儀燃料	乙炔	2	公斤	6.7692	0.0068
	公務車冷媒	冷媒種類：R-134a	3.81	公斤	1,089.6600	1.0897
範疇二	用電設施-辦公室、處理單元	外購電力	3,174,500	度電	1,682,485.0000	1,682.4850
範疇三 註3	廢棄物產出	污泥清運車次	-			
	員工通勤	使用燃料	-			
—	厭氧污泥消化沼氣燃燒設施 註4	鍋爐及燃燒設備	194,140.6121	公斤甲烷	533,886.6832	533.8867
總計 (kg CO_2e/年、ton CO_2e/年)					2,382,784.3417	2,382.7842

註 1：2016 年度本廠柴油無法區分緊急發電機、山貓車及堆高機車個別用量，因此山貓車及堆高機車(移動源)以 108 年度 1-7 月份用油量進行推估再均分，緊急發電機(固定源)用油量則用 2016 年總柴油用量扣除總移動源柴油用量。

註 2：組織型碳盤查 R22、R12 不需量化。

註 3：組織型碳盤查範疇三不量化。

註 4：厭氧消化產生之沼氣屬生質能源，其燃燒產生溫室氣體另計。

五、結論與建議

A 廠為營運中污水處理廠，主要處理設施為活性污泥單元搭配污泥厭氧消化系統，2016 年組織型溫室氣體排放量為 2,382.784 ton CO_2e，範疇一排放量為 700.299 ton CO_2e，範疇二的用電單元排放量為 1,682.485 ton CO_2e，另污泥厭氧消化沼氣燃燒的排放量為 533.8867 ton CO_2e。

因目前國內缺乏營運中公共污水處理廠溫室氣體調查方法及排放資訊，本研究以密閉式浮箱法搭配實驗室離線分析的方式，量測 A 廠污水處理單元水體溫室氣體的逸散情形，建立水體逸散-含碳污染物移除之係數 3.84×10^{-3} kg CO_2e/kg COD_{rev} 及水體逸散-含氮污染物移除之係數 3.75×10^{-3} kg N_2Oe/kg TN_{rev}，未來污水處理廠可循此做法，並建議增加量測點位及次數，建立各廠適用的水體逸散係數。

進行溫室氣體排放量量化之後，由於用電間接排放占總排放量 70.6%，另 29.4%的直接排放中又以水體逸散為主(占 97.2%)，未來減碳策略可分為水體逸散及用電間接排放兩個方向，在水體逸散的減量上，針對初沉池的甲烷逸散，因甲烷來自沉積的底泥厭氧分解，應調整其排泥策略降低污泥停留時間，另針對活性污泥氧化亞氮的減量，可考量調整曝氣操作策略，避免兼氧環境促使氧化亞氮的生成，但增加曝氣的同時也會增加用電量，因此尚待整體評估，同時本廠傳統活性污泥池朝除氮功能之提升應納入考量，以因應未來放流水標準對於氨氮及總氮的管制趨勢。

在用電間接排放方面，建議優先考量主要耗電設施，如抽水(泥)泵及鼓風機等，應依需求配置適當容量的設備並可變頻彈性調整，另降低如阻塞造成壓損及能耗的損失等，並可參考營建署 100 年度污水處理廠節能計畫及 102 年水再生協會所發行的污水下水道溫室氣體減量及創能節能手冊資料，進行節能診斷，制訂本廠可執行的節電與減量目標及策略。

五、參考文獻

1. 水庫系統碳排放計算指引，經濟部水利署水利規劃試驗所，民國 102 年。
2. 內政部營建署，污水處理廠節能計畫，民國 100 年。
3. 水再生協會，污水下水道溫室氣體減量及創能節能實務手冊，民國 102 年。
4. Bani Shahabadi, M.B., Yerushalmi, L., Haghighat, F., 2009. Impact of process design on greenhouse gas (GHG) generation by wastewater treatment plants. Water Res. 43 (10), 2679–2687.
5. Climate Change 2007, the Fourth Assessment Report (AR4) of the United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change.
6. Czepiel, P., Crill, P., Harriss, R., 1993. Methane emissions from municipal wastewater treatment processes. Environ. Sci. Technol. 27, 2472–2477. doi:10.1021/es00048a025.
7. Daeseung Kyung, Minsun Kim, Jin Chang, Woojin Lee, 2015, Estimation of greenhouse gas emissions from a hybrid wastewater treatment plant, Journal of Cleaner Production 95, 117-123.
8. Goldenfum, J.A., 2010, “GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs,” Derived from: The UNESCO/IHA Greenhouse Gas Emissions from Freshwater Reservoirs Research Project, ISBN 978-0-9566228-0-8.
9. Haas, D.W.de, Pepperell, C., Foley, J., 2014. Perspectives on greenhouse

gas emission estimates based on Australian wastewater treatment plant operating data. Water Sci. Technol. 69, 451e463. https://doi.org/10.2166/wst.2013.572.

10. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2006, IPCC guidelines for National Greenhouse Gas Inventories。
11. Keller, J., Hartley, K., 2003. Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor. Water Sci. Technol. 47, 43-48.
12. Rodriguez-Caballero, A., Aymerich, I., Poch, M., Pijuan, M., 2014. Evaluation of process conditions triggering emissions of green-house gases from a biological wastewater treatment system. Sci. Total Environ. 493, 384–391. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.015.
13. Sahely, H.R., MacLean, H.L., Monteith, H.D., Bagley, D.M., 2006. Comparison of onsite and upstream greenhouse gas emissions from Canadian municipal wastewater treatment facilities. J. Environ. Eng. Sci. 5, 405-415.
14. Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., Gousailles, M., 2008. Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. Bioresour. Technol. 99, 2200–2209. doi:10.1016/j.biortech.2007.05.025
15. WRI/WBCSD (2004), Greenhouse Gas Protocol, Corporate Accounting and Reporting Standard (Revised Edition)
16. Yan, X., Li, L., Liu, J., 2014. Characteristics of greenhouse gas emission in three full-scale wastewater treatment processes. J. Environ. Sci. 26, 256–263. doi:10.1016/S1001- 0742(13)60429-5.

高效益瓦斯節能技術(運用專利陶瓷爐頭)

張宇君*

摘　要

以瓦斯(天然氣)為燃料的營業用快速爐與工業(工廠)加熱系統有以下缺點:(1)能源消耗大(2)燃燒效率低(3)設備老舊快(4)噴頭易阻塞，維護成本高。敝公司致力於開發新型燃具與陶瓷爐頭，改善了營業用快速爐與傳統銅製爐頭(燃燒加熱系統)的缺點。

經由實驗比較第一組:市售營業用快速爐與九鼎營業用快速爐的效能。第二組:比較九個傳統銅製爐頭與九個不鏽鋼專利陶瓷爐頭的效能。運用實驗室(財團法人台灣燃氣器具研發中心燃氣器具檢驗實驗室)量測 1.燃氣消耗量 2.燃氣熱效率 3.燃氣廢棄(CO%)等數據，可得知兩組爐具及爐頭效能的差異。

實驗結果第一組:九鼎營業用快速爐與市售品牌比較(1)燃氣消耗量降低 48.98%(2)燃氣熱效率提升 125.26% (3)燃氣廢棄(CO%)增加 41.9%。實驗結果第二組:九鼎不鏽鋼陶瓷爐頭與傳統銅製爐頭比較(1)燃氣消耗量降低 50.85% (2)燃氣熱效率提升 38.2% (3)燃氣廢棄(CO%)數據為 22ppm。再經由食品加工機器(烘焙機)設計對照組實機測試，(1)節能效益為 29.18%(2)生產效率提升 14.14%。換算成節能專案計算回收期，約 18 個月到 24 個月可回收投資節能專案成本。若以租賃方案(ESCO 專案)導入高效益瓦斯節能技術，配合五年保固方案，預估廠家每月可得到節能紅利 15%到 18%。相當於每年可分配到兩個月瓦斯費的現金回饋連續五年。

【關鍵詞】高效益、瓦斯節能、陶瓷爐頭、燃氣消耗量、燃氣熱效率、ESCO 專案、回收期、節能紅利

---

*九鼎國際事業有限公司 總經理

一、前　言

敝公司致力於開發新型燃具，以改善營業用快速爐與傳統銅製爐頭(燃燒加熱系統)的缺點。綜合幾個研究得知影響燃具熱效率有幾個重要因子:1.一次空氣量 2.焰孔孔深 3.單位焰孔面積 4.燃燒室大小 5.焰孔型式 6.燃具焰孔與鍋底之間距 7.鍋子形狀。本技術開發嵌式瓦斯爐頭結構，係由瓦斯爐頭與陶瓷板組合而成，陶瓷板全面貫穿有密集之蜂巢狀燃燒噴孔，該噴孔能使瓦斯加快流速，並使火勢集中、溫度升高，減少一氧化碳形成與縮短燃燒時間，以節省瓦斯能源。敝公司運用陶瓷爐頭取代快速爐及工業用燃燒加熱系統的傳統銅製爐頭，並在財團法人台灣燃氣器具研發中心多次試驗，以了解其燃燒效率的差異。

二、以瓦斯為燃料的營業用快速爐與工業(工廠)用加熱系統執行現況

(一)營業用快速爐以市售常見品牌為例(圖一) ，經財團法人台灣燃氣器具研發中心試驗報告數據如下：

1. 燃氣消耗量為 25.52kw
2. 燃氣熱效率為 14.45%



圖一

(二)工業(工廠)用加熱系統(以九個傳統銅製爐頭，井字型排列為例，(附圖二) ，經財團法人台灣燃氣器具研發中心試驗報告數據如下：

1. 燃氣消耗量為 29.3kw
2. 燃氣熱效率為 20.81%





圖二

三、以瓦斯為燃料的營業用快速爐與工業(工廠)用加熱系統常見缺失

長久以來，以瓦斯為燃料的營業用快速爐與工業(工廠)用加熱系統有以下缺點：

1. 能源消耗量大。
2. 燃燒效率低。
3. 設備老舊快。
4. 噴頭易阻塞，增加維護成本。

四、結　論

(一)九鼎營業用快速爐，經財團法人台灣燃氣器具研發中心試驗報告數據如下：

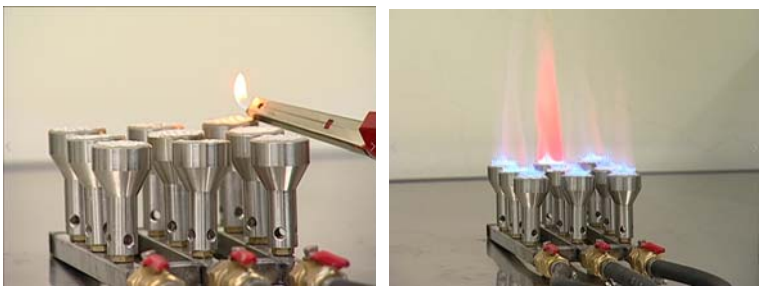
1. 燃氣消耗量為 13.02kw 與市售品牌比較降低 48.98%
2. 燃氣熱效率為 32.55% 與市售品牌比較提升 125.26%



圖三

(二)工業(工廠)用加熱系統(以九個不鏽鋼陶瓷爐頭為井字型排列為例)，經人台灣燃氣器具研發中心試驗報告數據如下：

1. 燃氣消耗量為 14.40kw，與傳統銅製爐頭比較降低 50.85%
2. 燃氣熱效率為 28.76%，與傳統銅製爐頭比較提升 38.2%



圖四

(三)熱影像顯示燃燒溫度高於傳統銅製爐頭 203.4℃

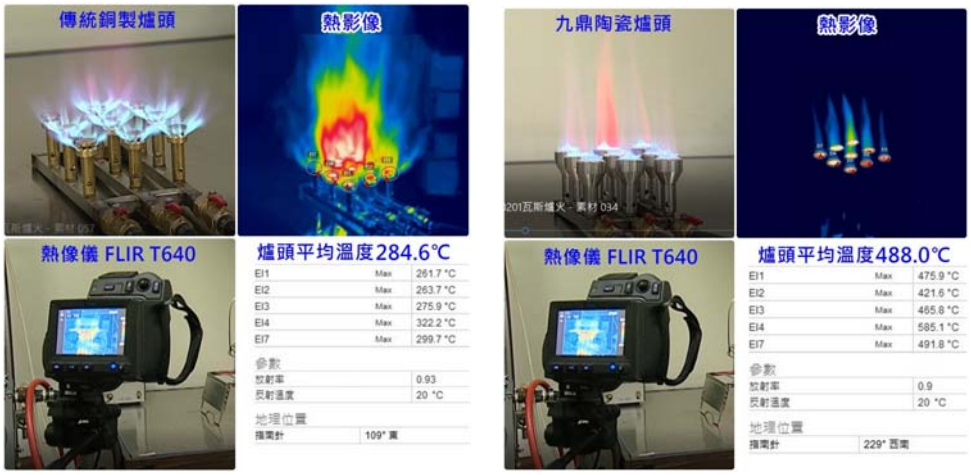


圖 五

(四)大型肉鬆工廠實機測試

1.節能效益 29.18%

2.生產效率提升 14.14%

瓦斯表實測紀錄(節省能源計算)

	改善後	改善前	改善後	改善前
2月8日	2號肉鬆機(0.4kg/cm平方)	3號肉鬆機(0.35kg/cm平方)	4號肉鬆機(0.99kg/cm平方)	5號肉鬆機(0.52kg/cm平方)
換算係數	3.26	3.14	4.58	3.54
	2月08日09:18	2月08日09:26	2月08日09:20	
	2月08日10:00	2月08日10:21	2月08日10:08	
	0.534 立方米*3.26=1.74kg 42分	0.926 立方米*3.14=2.91kg 55分	0.383 立方米*4.58=1.75kg 48分	
	2月08日10:27	2月08日10:39	2月08日10:41	2月08日10:50
	2月08日11:10	2月08日11:28	2月08日11:26	2月08日11:44
	0.569 立方米*3.26=1.86kg 43分	0.837 立方米*3.14=2.63kg 59分	0.387 立方米*4.58=1.77kg 45分	0.693 立方米*3.54=2.45kg 54分
3月13日	2號肉鬆機(0.4kg/cm平方)	3號肉鬆機(0.33kg/cm平方)	4號肉鬆機(1.03kg/cm平方)	5號肉鬆機(0.52kg/cm平方)
換算係數	3.26	3.09	4.675	3.54
	3月13日11:22	3月13日11:22	3月13日11:23	3月13日11:23
	3月13日12:14	3月13日12:10	3月13日12:13	3月13日12:16
	0.578 立方米*3.26=1.88kg 52分	0.833 立方米*3.09=2.57kg 48分	0.412 立方米*4.675=1.93kg 50分	0.747 立方米*3.54=2.64kg 53分
	3月13日12:33	3月13日12:33	3月13日12:32	3月13日12:32
	3月13日13:17	3月13日13:19	3月13日13:21	3月13日13:24
	0.574 立方米*3.26=1.87kg 44分	0.799 立方米*3.09=2.47kg 80分	0.462 立方米*4.675=2.16kg 49分	0.738 立方米*3.54=2.61kg 52分
	3月13日13:36	3月13日13:20	3月13日13:21	3月13日13:24
	3月13日14:14	3月13日14:05	3月13日14:05	3月13日14:15
	0.481 立方米*3.26=1.57kg 38分	0.776 立方米*3.09=2.40kg 45分	0.373 立方米*4.675=1.74kg 44分	0.734 立方米*3.54=2.60kg 51分

改善前 3號機 2.91;2.63;2.57;2.47;2.40 5號機 2.45;2.64;2.61;2.60 平均 2.57公斤

改善後 2號機 1.74;1.86;1.88;1.87;1.57 4號機 1.75;1.77;1.93;2.16;1.74 平均 1.82公斤

(2.57-1.82)/2.57*100%=29.18%

PS: 1.平均法使用「裁剪平均數」,掐頭去尾之後才平均.

圖 六

綜合以上，改善了以瓦斯為燃料的營業用快速爐與工業(工廠)用燃燒加熱系統原有的缺點：

1. 能源消耗量降低。
2. 燃燒效率提高。
3. 設備使用壽命延長。
4. 噴頭不易阻塞，降低維護成本。

五、參考文獻

1. 提升液化天然氣瓦斯爐熱效率之研究，程頂嘉，1994，國立中興大學機械工程學研究所碩士論文。
2. 瓦斯爐頭參數對爐具之影響分析，蕭世恭，1998，國立中興大學機械工程學研究所碩士論文。
3. 天然氣瓦斯爐燃燒器良好燃燒範圍與熱效率之研究，鍾佑政，1997，國立中興大學機械工程學研究所碩士論文。

節汽系統的蒸汽節能技術

官政明*

摘要

蒸汽昂貴，每噸成本新台幣 1,000~2,000 元，壓力越高成本越貴。2 噸/時的鍋爐每年蒸汽費用至少 1,600 萬元，節能 10~20%年省 160 萬~320 萬元，效益可觀。蒸汽節能大多由改善鍋爐效率著手；本節能技術由蒸汽管路入手，透由可客製化背壓的節汽系統祛水器儘量搾取蒸汽熱能、不洩漏蒸汽、不積水、自身堅固耐用達到蒸汽節能 15±5%。

蒸汽系統不是高科技、行之有年，但不怎麼完美。現場常有些困擾存在，除非影響到生產，不然大多勉與同行。蒸汽洩漏為顯性，隱性問題如積水，同樣浪費能源。依據本司經驗，許多蒸汽系統因陋就簡，沒有安裝蒸汽流量計、壓力計或溫度計等、或是故障，操作人員經驗不足，以致沒有發覺問題，或是難以處置。本文介紹的診斷技簡易實用，操作人員極易上手。

成功的蒸汽節能改善專案，必須以數據為基礎；蒸汽系統必須安裝蒸汽流量計、壓力計或溫度計等以便規劃。花小錢省大錢，應為明智之舉。

原廠自 1995 年起經過廿餘年市場驗證，在台灣已有許多大廠實績。有些客戶由於蒸汽達到設計溫度，節能之餘，甚至產能提高，蛻變為吃得少，跑得快的蒸汽駿馬！內文的案例，節能 11.5%, 22.8%，提升生產效能 8.5%, 24.2%, 46~51%和一般的觀念相反，蒸汽節能有相當的空間！

【關鍵詞】節能減碳、蒸汽節能、節汽系統、祛水器

---

*力名國際有限公司 總經理

一、前言

蒸汽製程普遍使用於加熱、乾燥、消毒等，化工業、鋼鐵業、輪胎業、釀酒業、食品業、醫院、大飯店等都用得到。由於蒸汽溫度和壓力成正比，控制壓力即可控制溫度，蒸汽控溫簡單易行。一般工業製程大都使用飽和蒸汽，屬於濕蒸汽含有未蒸發的微小水滴，管路運輸及製程熱交換時由於熱幅射及傳導損失會形成冷凝水，必須排除，否則會降低蒸汽溫度。蒸汽的乾度越高，品質越好。

使用蒸汽的基本概念為蒸汽消耗熱量變成冷凝水排出。所以蒸汽消耗量等於冷凝水量，冷凝水量少代表蒸汽使用效率高。理想的蒸汽管路：

(一) 管路無積水

(二) 沒有洩漏蒸汽

(三) 堅固耐用的祛水器

(四) 冷凝水回收為鍋爐給水

前三項為節汽系統的節能特點。給水溫度每增加 6°C，約增加鍋爐效率 1%。冷凝水的溫度一般>80°C，回收再利用為補給水攸關節能，而且省水，省水處理費用。台塑集團表示排放>60°C 水都是浪費[1]！。

蒸汽昂貴，每噸成本新台幣 1,000~2,000 元，壓力越高成本越貴。2 噸/時的鍋爐每年蒸汽費用至少 1,600 萬元，節能 10~20%年省 160 萬~320 萬元，效益可觀。通常工業節能的方向為節電，蒸汽節能不是顯學；或大多由改善鍋爐效率著手。節汽系統為唯一由蒸汽管路的祛水器入手的蒸汽節能技術

環保署「鍋爐空氣污染物排放標準」[2]預計所有鍋爐將不分燃料別、不分規模均須於 109 年 7 月 1 日符合該標準，以減緩鍋爐空氣污染物排放對區域性空氣品質之影響，加速降低空氣污染達紅色警戒日數。同時，經濟部由空污及石油基金分攤 15.31 億元，補助合法工廠用煤或重油為燃料的 2,090 座工業鍋爐在 108 年底前改用天然氣，每座最高補助 70 萬元[3]。

這二年的天然氣價格因國際原油價上揚看漲，中美貿易戰可能間接影響企業競爭力，蒸汽節能將是傳統產業必須重視的基本功。

二、祛水器背壓控制的優點

傳統祛水器沒有背壓控制，蒸汽壓力低時，也許可以利用大部份的蒸汽能量；蒸汽壓力高時，只能利用部份能量，一定要使用閃沸槽繼續利用二次蒸汽。惟二次蒸汽含水率高，品質較差，容易積水。閃沸槽為壓力容器，造

價昂貴、佔用廠房、每年定期檢驗，所費不貲又浪費人力。

圖 1 為使用節汽系統的蒸汽系統示意圖，完全使用原生蒸汽，毋需閃沸槽。蒸汽通過祛水器的壓差越大，蒸汽被榨取的熱量越多。節汽系統可以客製化背壓，若蒸汽壓力為 15 bar，背壓設計為 0 bar，壓差為 15 bar，蒸汽熱能完全利用，無須閃沸槽利用二次蒸汽。若背壓為 0.1 bar，壓差為 14.9 bar，蒸汽熱能幾乎完全利用；0.1 bar 的背壓可將冷凝水平行推送 100 米或垂直推送 1 米到冷凝水槽，不必利用重力或高溫水泵。

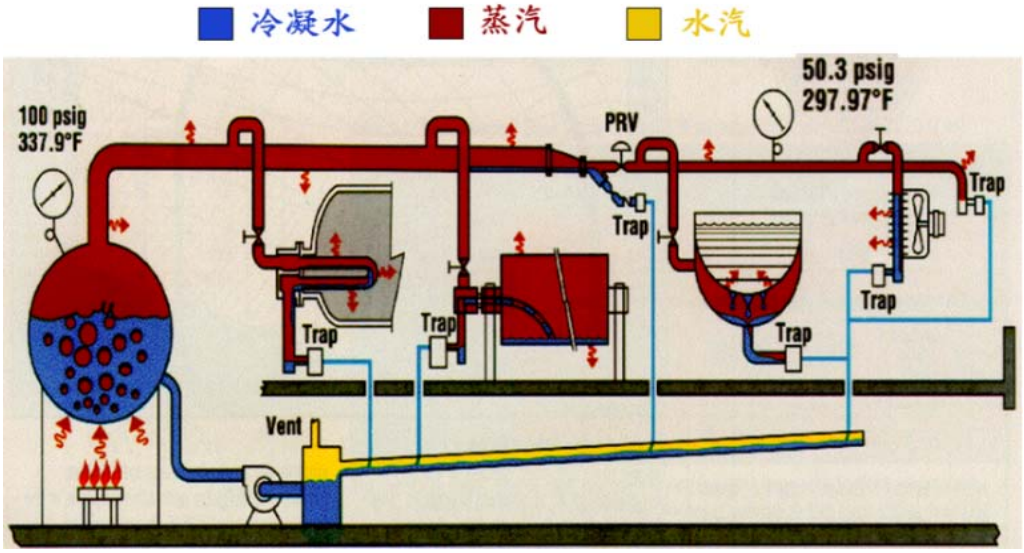


圖 1　蒸汽系統示意圖－節汽系統

三、節汽系統介紹

圖 2 為節汽系統剖面圖，含 Y 型過濾器及 304 (或 316) 不鏽鋼祛水器本體；祛水器一體成型，沒有移動零件。蒸汽與冷凝水的密度相差約 1,000 倍，冷凝水流動速度比蒸汽緩慢很多。進入節汽系統中的狹長孔道時，因孔道空間的急遽縮小造成相互推擠，冷凝水將流動速度快但密度小的蒸汽擋在孔道前，形成阻礙現象 (Choking Effect)。在蒸汽壓力不斷推擠下，冷凝水便不斷由孔道向外排出，而蒸汽則被冷凝水阻礙，保留在節汽系統的孔道前。由於冷凝水連續排放沒有積存，蒸汽保持乾燥狀態，大為提高能源的使用效率。

節汽系統特點如下[4, 5]：

(一) 客製化背壓—核心技術

(二) 不洩漏蒸汽

(三) 連續排放冷凝水，排水量大

(四) 不會造成水鎚，不怕水鎚

(五) 安裝容易，沒有方向性

(六) 10 年保固

(七) 規格：1/2，3/4，1 英吋

改變節汽系統內部孔徑的大小比例可以客製出口背壓;排水量隨壓力變化自動調整，對不穩定之冷凝水排放量容忍度高。因為排水量大，可以取代較大尺寸的傳統祛水器，如圖 3。

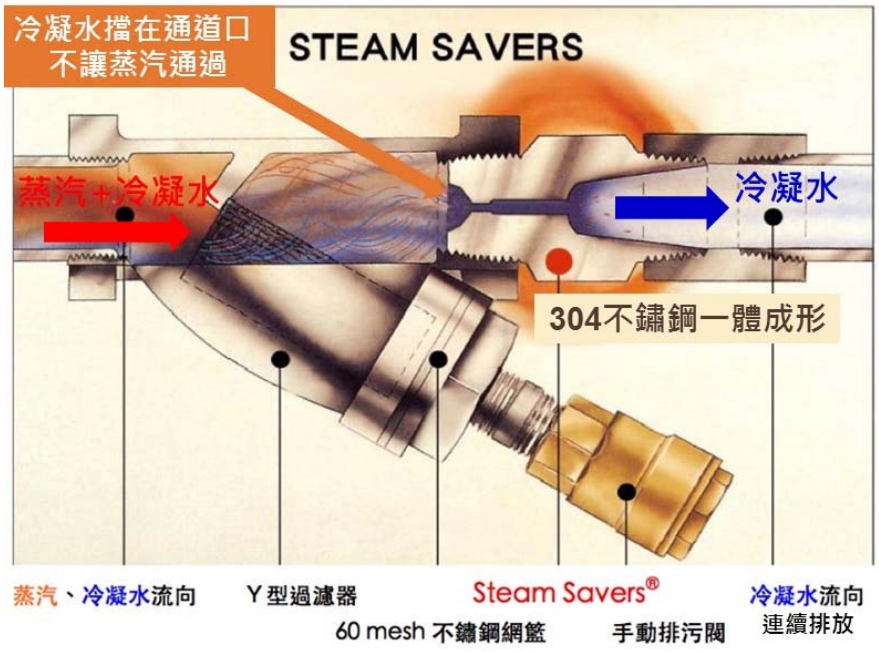


圖 2　節汽系統剖面圖



圖 3　1 吋節汽系統取代 4 吋傳統祛水器

四、傳統祛水器

傳統祛水器大多為批次式循環操作：累積冷凝水、排放冷凝水。因為開關頻繁，移動零件容易磨損，導致蒸汽洩漏影響生產；經常需要巡檢、維修或更換。蒸汽洩漏案例極多[6, 7]，甚至有工廠以蒸汽冷凝液收集槽取代傳統祛水器，每年節省 4,020 公噸蒸汽用量[8]。

傳統祛水器容易有積水現象，使得蒸汽達不到設計溫度，又可能導致水鎚損壞設備或祛水器。於是開啟旁通排掉積水，進一步浪費蒸汽和水。秋冬或陰雨天時，積水更明顯。積水是蒸汽系統常見的問題，由於難以有效改善，現場工程師通常提高壓力因應，習以為常後視為當然，不知不覺中浪費能源。下文節能案例即有 3 個積水案例。

浮球式及倒桶式祛水器體積大、必須水平安裝，熱損大，偶爾不易安裝；熱動式祛水器體積小，但有現場垂直安裝的錯誤案例

五、蒸汽洩漏成本 — 顯性的能源浪費

依據美國能源部資料，若蒸汽系統的祛水器 3~5 年沒有妥善維護，約有 15~30%的祛水器故障，蒸汽洩入冷凝水管路。若按時保養，洩漏祛水器數目通常<5%。

假設蒸汽成本每噸新台幣 1,000 元，蒸汽壓力 10.55 kgf/cm2；由表 1，一顆 1/8”開孔卡住的祛水器蒸汽洩漏量 34.38 公斤/小時，一年因此損失的蒸汽成本為 275,040 元！蒸汽主管壓力大，蒸汽洩漏成本高，必須特別防治。

1,000 元/噸×34.38 公斤/小時×8,000 小時/年= 275,040 元

表 1　故障祛水器洩漏蒸汽估算表[9]

祛水器開孔直徑英吋	蒸汽洩漏量，公斤/小時*			
	蒸汽壓力			
	15 psig ($1.05\ kgf/cm^2$)	100 psig ($7.03\ kgf/cm^2$)	150 psig ($10.55\ kgf/cm^2$)	300 psig ($21.09\ kgf/cm^2$)
1/32	0.39	1.50	2.18	—
1/16	1.54	5.99	8.57	16.42
1/8	6.21	23.95	34.38	65.77
3/16	13.93	53.98	77.11	147.87
1/4	24.81	95.71	137.44	262.63

3/8	55.79	215.46	309.35	591.03

*原文：磅/小時，lb/hr，換算為公斤/小時

六、積水 — 隱性的能源浪費

蒸汽洩漏，無論到環境或冷凝水系統皆容易查覺、修復，好比顯性的能源浪費。積水則為隱性的能源浪費，設備似乎正常運作，但是積水導致的壓力上升或溫度降低同樣浪費能源或降低生產力！業界相當多的蒸汽管路沒有安裝壓力計或溫度計，平時也沒有想到積水可能性，以致積水成為隱形的能源殺手。

有案例使用傳統式祛水器的溫度 130°C (=1.7 kgf/cm^2)，切換到節汽系統溫度迅速上升>148°C (=3.5 kgf/cm^2)。原因是系統平時積水，控制閥必須調升壓力以達到預設溫度；切換到節汽系統時積水被快速排除，所以溫度馬上升高到實際的蒸汽壓力。由於該熱交換設備採溫控，沒有安裝壓力計，無法觀察壓力變化，實際操作的蒸汽壓力為 3.5，而不是 1.7 kgf/cm^2，能源浪費極多。

七、實用的簡易診斷技巧

(一) 管路積水—見圖 4a & 4b

祛水器入口溫度與蒸汽控制閥後溫度相近，代表管路無積存冷凝水。蒸汽控制閥後的溫度即是設計的操作溫度，如表壓 1、5、10 bar 的溫度分別為 120、159、184°C，若小於對應的溫度為積水徵象。

由於實務碰到許多積水案例，即使操作上沒有問題，務必測試確認。

(二) 祛水器洩漏蒸汽—見圖 4c

祛水器出口溫度若大於對應的飽和蒸汽壓力，顯示蒸汽洩漏；若祛水器出口為大氣，量測溫度不應高於 100°C

(三) 由冷凝水量估算蒸汽用量

基於物質不滅定律，蒸汽用量等於冷凝水量。若冷凝水量不大，系統沒有積水，可以桶槽收集冷凝水估算蒸汽用量；收集時須注意安全。倘若祛水器無法完全排出冷凝水，造成系統積水，不宜以冷凝水量估算蒸汽用量。



a. 蒸汽控制閥後溫度 147°C



b. 節汽系統入口溫度 148°C



c. 節汽系統出口溫度 97°C

圖 4　蒸汽系統實用的診斷技巧

八、成功的蒸汽節能專案

節汽系統的節能專案，業主必須提供以下資訊以便規劃：

(一) 蒸汽用量 (蒸汽流量計，瞬間/累積)

(二) 各熱交換設備的操作壓力及背壓 (壓力計)

(三) 壓力及/或溫度數據

(四) 各熱交換設備操控策略：壓控、溫控等

實務上，許多蒸汽系統因陋就簡沒有安裝蒸汽流量計；或是多條生產線共用一個鍋爐時，往往只有一個鍋爐端的主蒸汽流量計，有的系統甚至沒有壓力計或溫度計。曾有業主估算單一熱交換設備的蒸汽用量為 100 kg/hr，實際量測僅有 20 kg/hr。預期改善效益：

(一) 節能 15±5%

(二) 提高蒸汽溫度

(三) 冷凝水量等比例減少

(四) 管路不積水、沒有水錘

(五) 節省維修人力

九、節能案例

採用節汽系統的動機都是因為傳統式祛水器容易洩漏蒸汽、管路積水或達不到設計溫度影響生產等問題。台化麥寮廠位於麥寮靠海，長時間風沙吹襲，一般傳統式祛水器為鑄鐵或鑄鋼，壽命不到一年。以下案例改用節汽系統後不僅解決上述問題，而且節能、提高生產效率。

(一)、彰化順豐食品

- 操作溫度提高 12℃，增加產能約 8.5%

- 改善前系統有積水現象

表 2　順豐食品節汽系統與倒桶式祛水器溫度比較表

祛水器	倒桶式	節汽系統	差異
祛水器入口溫度	133℃	145℃	+12℃
祛水器出口溫度	120℃ *	120℃ *	0℃

*背壓 1kg

(二)、台北榮民總醫院

- 蒸汽節能 11.5%
- 蒸汽溫度提高，升溫效率提升 24.2%
- 改善前系統有積水現象

表 3　榮民總醫院節汽系統與倒桶式祛水器效能比較表

	祛水器	入水溫	熱水爐溫度	加熱時間	蒸汽用量
改善前	倒桶式	20℃	51℃	33 分鐘	1,366 Kg
改善後	節汽系統	20℃	51℃	25 分鐘	1,209 Kg

操作壓力 5kg

(三)、桃園高紗紡織

- 蒸汽溫度拉高，提升生產速度 46~51%
- 平均產速可達 50 碼/分鐘，但全機會震動

表 4　高紗紡織節汽系統與浮球式祛水器生產速度比較表

	生產速度，碼/分鐘		改善
	浮球式	節汽系統	
布種 1	28	41	+46%
布種 2	33	50	+51%

布種 3	30	45	+50%

(四)、台化麥寮廠，芳香烴一廠

- 每噸原料節省蒸汽用量：0.4075 噸= 22.8%
- 蒸汽溫度上升 16°C，冷凝水溫度下降 10°C；蒸汽利用效率顯著提高
- 改善前系統有積水現象

表 5　台化麥寮芳香烴一廠節汽系統與浮球式祛水器節能比較表

祛水器	浮球式	節汽系統	差異
入口溫度	235°C	251°C	+16°C
出口溫度	108°C	98°C	-10°C
月份	2000 改善前	2001 改善後	
	蒸汽平均用量 MT/MT	蒸汽平均用量 MT/MT	
三月	1.907	1.633*	
四月	1.829	1.558*	
五月	1.772	1.347	
六月	1.746	1.298	
七月	1.940	1.284	
八月	1.709	1.259	
九月	1.550	1.165	
十月	1.607	1.224	
總量	14.06	10.798	
平均	1.7575	1.35	-0.4075

*2001 年 3 月和 4 月 BY-PASS 蒸汽外洩，改善後蒸汽平均用量明顯下降

十、結論

蒸汽昂貴，每噸成本新台幣1,000~2,000元。2噸/時的鍋爐節能10~20%，可年省160萬~320萬元，效益可觀。可是由於儀表不足，雖顯性的蒸汽洩漏較易被發覺，隱性的積水問題則常被忽略；即使發現問題，有時受限於傳統祛水器的功能及難以避免故障的特性，不容易找到著力點或是一勞永逸的節能方案。節汽系統的蒸汽節能技術解決蒸汽系統的上述問題，從而根絕由此產生的浪費，達到節能目的。

節汽系統祛水器的客製化背壓設計及連續式大排水量，可完全搾取蒸汽熱能，確保蒸汽溫度達到設計值、無蒸汽洩漏，沒有水錘，減少開啟旁通的需要，節能效益15±5%。本文的案例，節能11.5%, 22.8%，提升效能8.5%，24.2%，46~51%！蒸汽節能的空間頗為可觀

節能必須有量測工具，以便探討節能潛力。除了鍋爐端的主蒸汽流量計，各個分支生產線也必須安裝蒸汽流量計、壓力計及溫度計等，便於規劃成功的節能改善案。

十一、參考文獻

1. 台塑企業麥寮園區循環經濟執行成果發表會，雲林科技大學，2017年5月11日
2. 環保署「鍋爐空氣污染物排放標準」，環署空字第 1070074601 號令訂定發布，2018年9月19日
3. 經濟部補助直轄市縣市政府辦理工業鍋爐改善作業要點，經濟部經工字第10703806490號令訂定發布，2018年4月19日
4. 官政明、黃義裕，「節汽系統的蒸汽節能實務」，漿紙技術第21卷第3期，中華製漿造紙技術協會編印，2017年9月
5. 官政明，「蒸汽節能10%實務」，造紙業能源效率提升技術研討會，國立中興大學，2017年8月23日
6. 工業局「產業節能減碳資訊網」溫室氣體減量技術及案例，第63項 節能技術-石化業，節能技術案例彙編－石化業，案例4：節汽系統增設
7. 「蒸汽使用管理與查核」，經濟部節約能源績優獎節能案例彙編(1-1)，案例編號：UT-10031，經濟部能源局，2011年12月
8. 「傳統式蒸汽祛水器(Steam trap)改善」，經濟部節約能源績優獎節能案

例彙編(1-1)，案例編號：UT-10001，經濟部能源局，2011 年 12 月
9. 美國能源部 US Department of Energy, Steam Tip Sheet #1 DOE/GO-102012-3401 • January 2012

我國工業用水區域水資源整合再利用推動策略與案例

徐秀鳳*、蔡人傑**、魏名軍***

摘　要

水資源為國家經濟發展重要基礎，面對氣候變遷的挑戰及產業發展需求，如何穩定供應工業用水及提升產業用水效率是國內產業永續發展重要關鍵。因應 104 年 12 月 31 日頒訂之”再生水資源發展條例”規定，強制要求新設工廠或擴廠後總用水量>3,000 CMD 廠商須使用一定比例再生水，趨使廠商須尋覓再生水源。為此，經濟部工業局於民國 92 年起即積極推動產業節水輔導，並於民國 103 年起推動「區域水資源整合再利用」工作，盤點工業區內廠商水資源，評析特定產業聚落、水質特性及鄰近廠商水質需求等，依供水端廠商放流水水質水量，媒合其排放水回收給他廠再利用。推動迄今已獲顯著成效，成功媒合 13 案例，媒合水量高達 7,560 CMD，潛勢年節水量可達 276 萬 m^3。並說明工業局轄管工業區內成功案例，包括雲林離島基礎工業區、林園工業區及芳苑工業區等區域水資源整合之經濟效益，供產業參考。期能持續推動廠商水資源整合工作，亦將規劃於高風險缺水工業區推動工業區污水廠放流水回收再利用，以就近提供給區內大用水戶使用，為國內水資源整合開啟另一個里程碑。

【關鍵詞】工業用水、產業永續發展、區域水資源整合再利用

---

*財團法人環境與發展基金會　經理

**財團法人環境與發展基金會　技術總監

***財團法人環境與發展基金會　副研究員

一、前言

臺灣年平均降雨量約世界平均降雨值的 2.5 倍，卻受限降雨集中及地形等因素，使得臺灣每人平均可用水量僅達世界平均值 1/5；且近 10 年來因氣候變遷影響加劇，豐水期及枯旱期之更難依以往經驗預估，除 104 年出現的嚴重旱象外，106 年於 8 月底後全台降雨量均在歷年平均降雨量 7 成左右以下，故於 106 年 10 月初即啟動抗旱整備作業，新竹、苗栗及台南地區接續進入綠燈及黃燈警示，即進行夜間減壓供水等因應措施，所幸於 107 年 1 月北部地區難得降下整週豐沛的雨量，稍減新竹及苗栗地區供水壓力；惟 5 月梅雨不如預期，再次讓台南、高雄及桃園地區進入抗旱警備狀態，遲至 6 月 21 日一波鋒面降雨，方才解決水資源缺乏的旱象，再次顯示氣候變遷已嚴重影響台灣地區穩定供水的需求。故為使水資源有效再利用，「節水三法」包括「再生水資源發展條例」、「自來水法」及「水利法」修正案相繼通過，擬定促使產業朝向節水、循環、效率用水等方向執行節水之主要方針，亦水資源循環經濟永續方向發展[1]。

「再生水資源發展條例」公布後，明定「水源供應短缺之虞地區者，開發單位應使用一定比率之系統再生水」，經濟部水利署目前已研擬「水源供應短缺之虞地區使用再生水辦法」草案，除訂定使用系統再生水之比例，剩餘部分廠商應自覓非屬該地區自來水系統之水源外，如開發單位所在地或其毗鄰之下水道系統，如無足夠之廢(污)水或放流水可供處理為再生水，得以海水、半鹹水或淡化水、取自他人之非系統再生水、其他外部供應水源(包含以科技方式造水、地下水或其他水源等)等替代部分或全部水量。本計畫所推動之廠商水資源整合工作，即屬非系統再生水之利用，此項工作之推動，除可有效紓解水源不足的問題，亦可降低廠商取水費、耗水費及排放水處理費用。

本文係摘要近年執行「區域水資源整合再利用」工作之推動經驗與成功案例，在投資效益及相關環保法規之規定，做一綜合分析，作為產業未來執行之參考，期能加速產業水資源整合工作之推動。

二、區域水資源整合現況與案例

再生水資源發展條例公告實施後(104.12.31)，強制新設廠或擴廠後總用水量>3,000 CMD 廠商須使用一定比例再生水，趨使廠商須尋覓再生水源，故規劃整合該區域內廠商之水資源，將特定產業聚落地、水質特性相近者及需水品質要求，評估作為需水廠商之再利用，即可達成區域水資源整合再利用之目標。

(一) 產業區域水資源整合型態[2]

產業區域水資源整合主要以工業區內大用水戶為優先考量，盤點潛勢供水端廠商之放流水水質、水量，規劃及評估其排放水回收供給他廠利用，盤點鄰近潛勢需水端，進而媒合並促成雙方合作進行水資源整合，例如將製程產出水供給他廠次級用水、區域性廢污水經處理後再生利用等，以降低工業區內原水取水量產業區域水資源整合方式有下列兩種型態(詳圖 1 所示)：

(1) Case1：A 廠放流水提供 B 廠使用，有效減少 A 廠排放水量及 B 廠之取水量

(2) Case2：工業區相似性質之廢污水分類分流收集，並集中處理及回收，提供鄰近廠商使用。

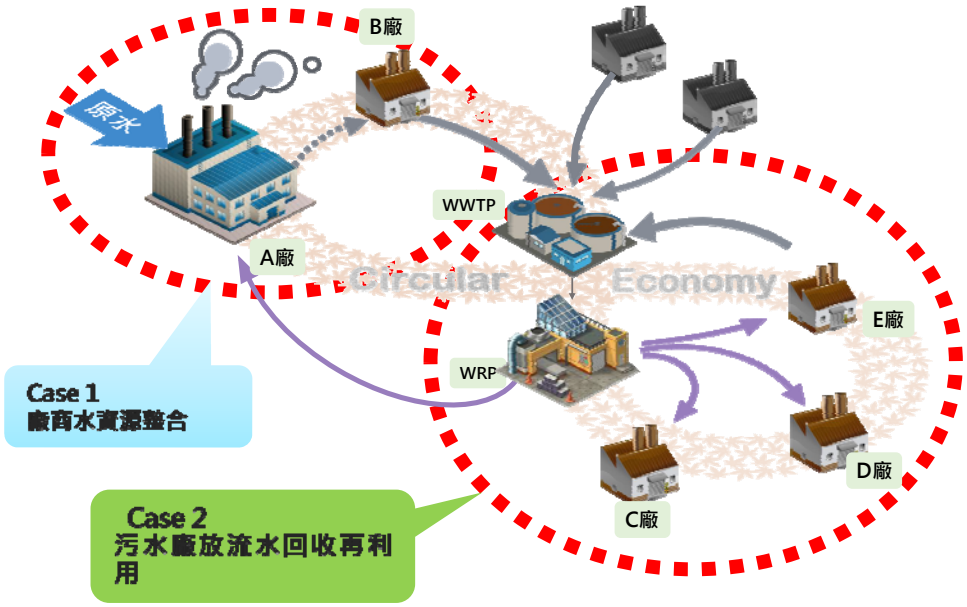


圖 1 區域水資源整合型態示意圖

(二) 歷年產業區域水資源整合方案模式[2]

本計畫近年盤點工業區內廠商水資源，評析特定產業聚落、水質特性及鄰近廠商水質需求等，依供水端廠商放流水水質水量，媒合其排放水回收給他廠再利用。推動迄今已獲顯著成效，成功媒合 13 案例，媒合水量高達 7,560 CMD，潛勢年節水量可達 276 萬 m^3/年。

彙整歷年案例媒合成功機率較高之行業別特性 (包括供水端及需水端)及整合模式 (詳如表 1 所示)，分析如下：

(1) 優先媒合之供水端：彙整歷年整合案例顯示供水端包括食品、飲料、紡織業、冷卻水大戶及工業區污水處理廠，說明如下：

A. 食品及飲料業排放水：該產業排放水主要來自大量清洗水，其中污染物質以有機物及懸浮固體物為主，因廠內製程礙於法令，無法使用再生水，故以生物處理及 UV 後，為最佳供水來源。

B. 石化產業冷卻排放水：石化產業為典型冷卻用水大戶，高溫製程使冷卻水中鹽類及固體物質易於濃縮，故每日排放水量居高不下，且其中污染物質單純，以 SS 及鹽類為主，經砂濾等處理後再處理後可回收使用或作為水資源整合之供水端提供水源。

C. 紡織業排放水：該產業與染整業具有群聚特性，排放水經混凝沉澱後，其有機物質及懸浮固體物低，鄰近染整業為高耗水產業，染整清洗水需求高為主要媒合對象。

D. 產業園區污水處理廠排放水：轄管工業區部分污水廠排放水經處理後有機物含量及 SS 含量低，若水質導電度<6,000 uS/cm，加上水量大且穩定為主要優勢，進一步以脫鹽技術處理後之回收水即為可再利用之新興水資源。

(2) 優先媒合之需水端：彙整歷年整合案例顯示需水端包括金屬製品、汽車零件製造業、染整業、冷卻用水大戶及洗滌用水大戶等，且依耗水單元不同所需水質需求不同。以染整業為例，若需水單元為製程清洗水及染色單元所需水質及較要求則不同，供水端所需以更高級處理單元(如 UF+RO 等級)處理後水質才能達需水端之需求；冷卻用水之水質需求則略低；洗滌用水之水質需求則為最低。水利署針對更耗水單元參考鳳山溪、永康及安平再生水廠及國外再生水水質資料亦訂定「再生水用於工業用途水質基礎建議值」[3] (如表 2 所示)，提供產業使用再生水供需媒合協商之參考基礎。

表 1　歷年產業區域水資源整合輔導模式[2]

模式		產業別	供/需水標的	效益
模式一	供水端	冷卻用水大戶	冷卻水經砂濾等處理後回收	減少排放水量及納管費用 增加過濾處理費用
	需水端	洗滌用水大戶	經砂濾處理後供洗提塔使用	減少自來水用量及耗水費徵收
模式二	供水端	紡織業	經化混及浮除等處理之回收水	減少排放水量及納管費用 增加過濾及軟水費用
	需水端	染整業	經過濾及軟水系統後供染整清洗使用	減少自來水用量及耗水費徵收
模式三	供水端	食品/飲料業	規劃經生物處理(MBR)及 UV 處理後之放流水	增加生物處理(MBR)及 UV 處理費用 減少排放水量及納管費用
	需水端	染整業 金屬製品業 汽車零組件業	經過濾、軟水系統後供製程清洗或冷卻使用	增加過濾及軟水費用 減少自來水用量及耗水費徵收
模式四	供水端	食品/飲料業	規劃經生物處理(MBR)及 UV 處理後之放流水	增加生物處理(MBR)及 UV 處理費用 減少排放水量及納管費用
	需水端	冷卻用水大戶	經過濾、軟水系統後供冷卻水使用	增加過濾及軟水費用 減少自來水用量及耗水費徵收

表 2　再生水用於工業用途水質基礎建議值[3]

項目	單位	建議最大容許量		
		製程用水	鍋爐用水	冷卻用水
pH	-	6.0~8.5	7.0~9.0	6.0~8.5
濁度	NTU	2		4
總有機碳(TOC)	mg/L	5		10
總溶解固體(TDS)	mg/L	150		500
導電度	μS/cm	250		800
總硬度	mg/L as $CaCO_3$	50		400
氯鹽	mg/L	20		-
硫酸鹽	mg/L	50		250
氨氮	mg/L	2		10
硝酸鹽氮	mg/L	10		-
二氧化矽	mg/L	-		25

備註：

1. 本基礎建議值之擬訂，係以供製程及鍋爐用水之原水，並近似自來水水質為原則。
2. 本建議值所列水質項目與數值僅作為再生水供需媒合協商之參考基礎，不限於此，若使用者另有特殊處理程序、水質項目與數值之需求，應另行協商制定之。
3. 本基礎建議值所指各類工業用水用途，其定義係參照經濟部經授水字第 10620211140 號令，「用水計畫書件內容及格式」之附件四、用水平衡圖繪製說明，說明如下：
   (1) 製程用水：指作為原料的水或製造過程中原料或半成品進行化學反應或物理作用所需的水。同時亦包括作為原料、半成品與成品、機具、設備等與生產有關之清洗用水等，均可歸納為製程用水。
   (2) 鍋爐用水：指提供生產、加熱或發電所需蒸氣，在鍋爐內進行汽化所使用的水稱之，包括鍋爐給水與鍋爐水處理用水等。
   (3) 冷卻用水：指吸收或轉移生產設備、製品多餘熱量，或維持正常溫度下工作所用之水。可區分為：直接冷卻用水係指被冷卻物表面直接與水接觸達到冷卻效果；間接冷卻用水係指經過熱交換器而間接達到冷卻效果。另外空調用水係指工作場所或製程中所需溫、濕度控制調節之用水，亦歸類為間接冷卻用水的一種。
4. 本建議值僅作為各項工業用水用途之原水水質參考，使用者取得此原水後，應依據各類用水單元水質需求，另行預處理之，如製程用水可再經純化處理，鍋爐用水則需經軟化處理，並符合 CNS 10231 B1312 鍋爐規章（鍋爐給水與鍋爐水水質標準）。
5. 再生水用於冷卻水用水用途，若冷卻水塔採開放式系統且可能產生飛濺噴沫者，建議可增加大腸桿菌群或總菌落數等水質項目，其基礎值可參考「再生水質標準及使用遵循辦法」。

三、產業區域水資源整合成功案例及效益分析

以下就已成功通水案例，說明其水資源整合用水供需及經濟效益分析：

1. 冷卻用水大戶排放水與鄰近廠洗滌塔/冷卻水用水之水資源整合案例[4,5]

化學材料業屬高耗水產業，主要用水單元包括冷卻用水、製程用水及排煙脫硫洗滌塔用水，因排煙脫硫洗滌塔用水所需用水水質為次級用水，故為區域水資源整合主要用水標的及對象。就轄管 2 個工業區內成功案例說明如下：

(1) 雲林離島式基礎工業區：本工業區位於雲林縣，全區用水量達 27 萬 CMD 屬缺水風險高之區域，區內廠商以高耗水石油及煤原料製造業或化學材料製造業為主，故長期致力於環境保護的工作，水資源再利用之節水工作，自 100 年至 106 年共實施 288 項節水措施，合計約節省 1,000 萬噸水資源，並成功推動區域水資源整合，投資 600 萬元設備及管線，將某化學材料製造廠(A 廠)之冷卻水塔排放廢水，經處理後作為 B 廠排煙脫硫洗滌塔用水，區域水資源整合水量達 2,705 CMD，B 廠減少自來水水費達 94.6 萬元/月，回收年限約 6.5 個月。

(2) 林園工業區：林園工業區位於高雄市，全區用水量達 15 萬 CMD，又鄰近高雄臨海工業區(全區用水量達萬 CMD)，亦屬缺水風險高之區域，區內廠商亦以高耗水石油及煤原料製造業或化學材料製造業為主。區內成功推動區域水資源整合廠商供水端 A 廠為某化學材料製造廠，投資 1,200 萬元設備及管線，將其排放廢水回收處理後作為鄰近 B 廠之冷

卻水塔用水，區域水資源整合水量達2,000 CMD，減少B廠自來水水費達75萬元/月，回收年限僅9個月。

表 2　產業區域水資源整合成功案例及效益分析[4,5,6]

工業區	實施方案	水資源整合用水 CMD 量	經濟效益		
			節省金額（萬元/月）	投資金額（萬元）	回收年限（月）
雲林離島式基礎工業區	A廠冷卻水塔排放廢水當B廠排煙脫硫洗滌水	2,705	94.6	600	6.5
林園工業區	A廠排放廢水回收處理後當B廠冷卻水塔用水	2,000	75	600	9
芳苑工業區	A廠放流水回收處理後當B廠製程清洗水	400	13	200	17

2. 紡織業與染整業水資源整合成功案例分析[6]

輔導團隊於 103 年輔導彰化縣芳苑工業區某紡織廠與染整廠兩家廠商進行水媒合。紡織廠排放水量約 520 CMD，經輔導團隊洽詢鄰近用水端廠商，同時考量其所需之水質水量後進行媒合，建議由紡織廠進行放流水再生處理後產水 400 CMD，提供給鄰近的染整廠作為製程清洗用水使用，二廠之放流口與取水口相距僅約 500 公尺，管線成本相對較低，經濟可行性高。

經估算供水端紡織廠商每月可節省約 30 萬元的納管費，而用水端染整廠每月則可節省 13 萬元的自來水費。本案向彰化縣環保局申請變更水污染防治措施許可，已於 105 年 11 月正式取得環保局變更許可，為工業局轄下工業區區域水資源整合成功案例。

四、產業區域水資源整合成功推動之關鍵因素

產業區域水資源整合推動，能成功推動之關鍵因素說明如下：

1. 經濟面: 就成本考量，供水端將排放水處理符合需水端再利用單元水質需求不同需有不同處理設備，以次級用水水質需求較低如冷卻水塔用水或洗滌塔用水或後段清洗水等，評估使用活性碳吸附、離子交換系統、砂濾等低處理成本案件，較易推動。
   (1) 供水端：其廢水處理費與水回收再利用處理費相當或更高，但可減少納管費(20~50 元/噸不等)，就案例分析回收年限大都在 5 年以下。
   (2) 需水端：依用水單元水質需求可能須進一步處理至較高水質或需裝設確保水質設備(線上監測控制設備等)相關成本，但在風險考量(旱災水車成本可能高達 200~400 元/噸)、耗水費減徵及有助於提升企

業形象(有利於取得國際訂單)等效益。

2. 技術面: 就技術考量，國內再生水產業在水再生技術包括上游中下游連結均相當純熟，雖部分高階處理設備關鍵技術掌握歐美國家，但技術引進及應用都相當成功，且以次級用水為主之活性碳吸附、離子交換系統、砂濾等技術均可由國內設備商設置，技術推動上並無阻礙。

3. 法規面：就環保法規規定 AB 兩廠需進行水污染防治措施變更許可，及相關規定如下：

(1) 供水端：請變更增加回收水處理設施、回收水貯留設施、回收水計量設施及敘明回收水使用端及回收水水量，經許可後方可進行相關工程，相關工程完成後，須取得環保單位現勘許可後方能正式通水使用。

(2) 需水端：申請變更敘明取水來源及水量之變更。

五、未來展望

104 年級 107 年初乾旱產生產業具缺水危機之意識抬頭，將帶領產業更重視水資源之風險評估，使海水淡化、放流水回收再利用等相關技術、設備、及產水供水服務產業蓬勃發展。再生水資源發展條例通過後，可由現階段「鼓勵使用」再生水，轉變成「強制使用」再生水，同時授權相關子法修正，以達立法目標包括：1. 工業用水優先使用再生水，提高整體供水穩定度。2. 作為水源供應短缺之虞地區，產業持續發展之解方。不僅可提升再生水產業的商機，促使國內業者投入水回收新技術及相關設備研發，同時減少以往仰賴進口之情況，進而降低再生水產水成本。

區域水資源整合工作之推動，能整合工業區內廠商之水資源循環再利用，創造新興水源有效紓解水源不足的問題，鳳山水資源中心啟用於 107 年 9 月 22 日，每天 2.5 萬噸再生水供中鋼公司製程使用，及雲林離島基礎工業區、林園工業區及芳苑工業區水資源整合成功案例的推廣及宣傳，近年來媒合成功廠商之評估及相關的變更程序持續進行中，期能持續推動區域水資源整合工作，亦將規劃於高風險缺水工業區推動工業區污水廠放流水回收再利用，以就近提供給區內大用水戶使用，為國內水資源整合開啟另一個里程碑。

致謝

感謝經濟部工業局「產業用水效能提升計畫」提供經費支持，並感謝財團法人環境發展基金會執行節水計畫同仁的協助與支援，使本計畫得以順利完成。

參考文獻

1. 產業穩定供水行動方案，經濟部水利署，107 年 5 月。
2. 產業用水效能提升計畫期末執行成果報告，經濟部工業局，106 年度。
3. 再生水用於工業用途水質基礎建議值，經濟部公告，107 年 6 月 28 日經授水字第 10720208640 號公告。
4. 2008 年節水績優廠商資料，經濟部水利署，97 年。
5. 產業用水效能提升計畫期中執行成果報告，經濟部工業局，107 年度。
6. 產業用水效能提升計畫期末執行成果報告，經濟部工業局，103 年度。

我國再生水產業鏈發展與產銷現況

蔡家茗*、徐秀鳳**、蔡人傑***

摘　要

為解決國內工業用水缺水的危機，政府從法規面制定節水三法之外，亦積極推動產業節水及再生水等相關政策。為配合相關措施之推動，扶植國內水再生產業發展，建立完善之產業鏈已刻不容緩。為此，經濟部工業局近年積極調查國內水再生利用產業現況，盤點國內廠商可提供之設備元件、系統整合能力以及技術研發能量。調查結果顯示我國水再生產業鏈之上游廠商以機械元件(如閥件、管件、泵及水質監測系統等)及薄膜(如 MF、UF 及 MBR 等) 研發及製造為主；中游廠商主力為系統整合、套裝模組及客製模組；下游廠商則以系統施作、維護及代操作為主。其中，國內產業界採用水再生系統以 UF+RO 及 MBR+RO 等高級處理為主流，關鍵性材料之膜料來源以國外品牌為主，國內雖有少數廠商自行研發及推廣自有品牌之膜料(如 MBR)，但囿限國內資金、市場及缺乏大型實場實績等困境，侷限了研發新穎技術與設備能力；國內系統整合廠商已具備設計、規劃、組裝及操作水處理系統能力，並已趨向純熟化與普遍化；在液體流量計、液面計等水量水質監測儀器及污泥濃縮機等，國內研發製造技術亦已純熟化。

國內水再生產業在高級處理技術及薄膜研發及生產階段於人力、資金、能力及缺乏萬噸級實績的現實情況下，仍待產、官、學及研等各界共同投入相關資源以建立完整之產業鏈。

【關鍵詞】水再生利用設備產業鏈、上游元件製造、中游系統整合、下游系統施作及維護

---

*財團法人環境與發展基金會　副研究員

**財團法人環境與發展基金會　經理

***財團法人環境與發展基金會　技術總監

一、前言

全球人口成長、新興國家經濟發展、水資源有限及氣候變遷因素影響下，水資源穩定供應需求，加速水創新技術之應用與市場之發展，造就新興水資源處理市場的商機，依據全球水資源市場及規模調查與預估[1] (如表 1)，2020 年全球水資源市場及規模將成長至 6,252 億美元，較 2010 年 4,336 億美元，年成長率(CAGR)達 3.9%，以”海水淡化”、”半鹹水/其他脫鹽”、”生活污水再生”及”工業廢水處理與再生”等新興市場，具有高年成長率；又以”生活污水再生”市場預估由 2010 年 50 億美元，至 2020 年上升至 108 億美元(年成長率(CAGR)達 8.0%)，”工業廢水處理與再生”市場預估由 2010 年 167 億美元，至 2020 年上升至 357 億美元(年成長率(CAGR)達 7.8%)最具發展性。

我國「再生水資源發展條例」於 104 年 12 月 30 日公布施行，開啟台灣多元水資源新氣象，藉由再生水源法制化，確保產業界整體供水穩定度、落實智慧水資源管理及活絡區域再生水關聯產業。再生水資源成為重要的新興水源之一，將低濃度廢水經過適當處理後回收至次級用水單元使用，以取代自來水、地下水等用水量，符合源頭減量意義；健全再生水產業關聯網，需靠使用端、供給端及良善智慧管理共同組成，及經具經濟效益之水處理設施回收再利用，包括軟體與硬體面向等方向，故工業局於 106 年調查近 2 年國內水再生產業鏈之產銷及分佈，以掌握產業現況，並納入經濟部環保設備產業名錄，除協助產業發展外，並期能藉廣泛推廣與應用，有助於降低產業設置水回收再生處理設備之成本。

表 1　全球水資源市場規模[1](億美元)

市場區隔	2010	2020	年成長率(CAGR)%
半鹹水/其他脫鹽	41	89	8.1
海水淡化	69	151	8.2
生活污水再生	50	108	8.0
工業廢水處理與再生	167	357	7.9
工業用水處理	112	192	5.5
其他公共用水等*	3,897	5,355	3.2
合計	4,336	6,252	3.9

*其他公共用水包括自來水操作成本(34%)及初設成本(23%)、生活污水操作成本(22%)及初設成本(21%)

二、水再生產業供應鏈

根據經濟部水利署之水利產業資訊網之水再生利用產業鏈如圖 1 所示[2]，包括水源供給端、水再生處理廠及再生水需求端，水再生處理廠鏈結水再生利用設備關聯產業及水再生利用技術關聯產業；水再生利用技術關聯產業以環境檢驗服務業、廢污水處理技術研究機構、智慧管理硬軟體製造業及廢污水代操及處理業等所組成；水再生利用設備關聯產業則包括取水、送水、配水設備、量測儀器及控制設備製造業、污染防治設備製造修配業及通訊機械器材製造業等產業。關鍵性產業為水再生利用設備關聯產業之水再生利用處理設備為主要產業，主要包括過濾設備(砂濾、纖維快濾)、離子交換設備(2B3T、混床)、薄膜設備(MF、UF、NF)、生物處理/薄膜生物處理(bioNET、MBR)及脫鹽設備(RO、EDR、EDI)為關鍵[3,4]。

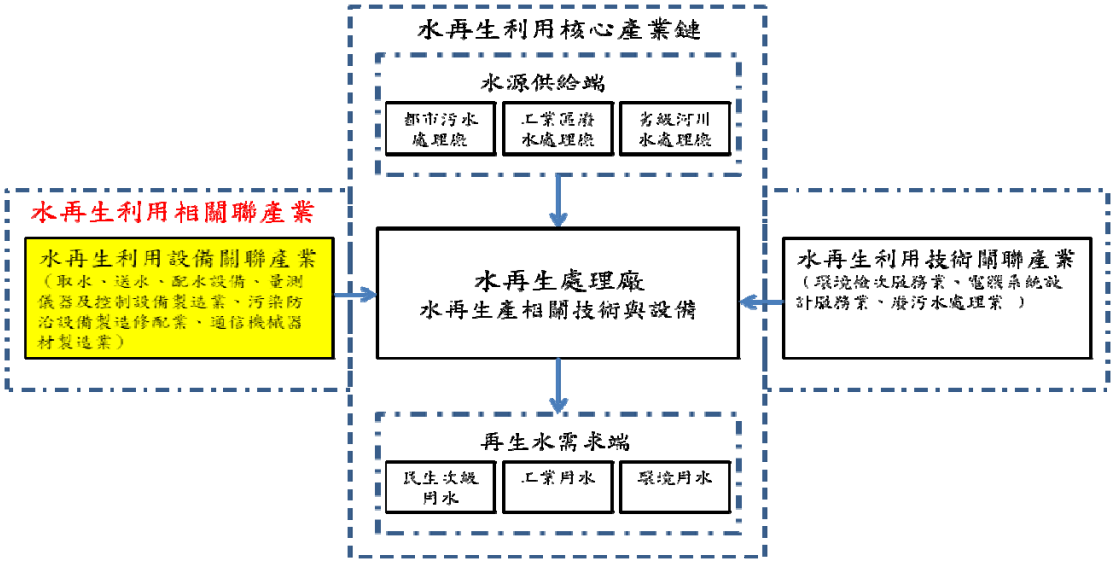


圖 1　水再生利用產業鏈之架構圖

三、我國水再生產業供應鏈現況[5]

依據工業局 106 年調查成果，我國內水再生利用設備產業鏈如圖 2 所示，產業鏈(一)上游產業: 機械元件製造與開發產業，包括之機械元件、機能元件、模組整合及設備整合產業，(二)中游產業：包括系統整合、套裝模組及客製模組產業，(三)下游產業：包括系統施作、維護及代操作產業，分析如下:

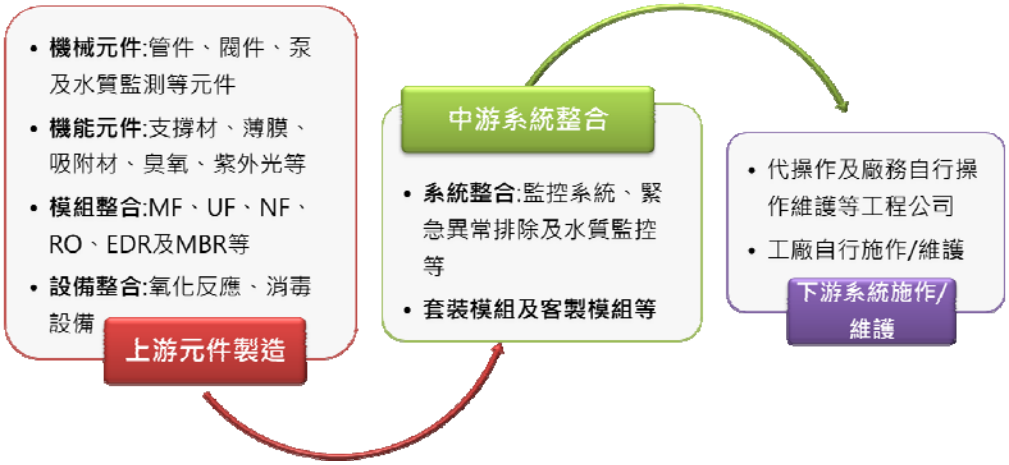


圖 2　我國水再生利用設備產業鏈

(一) 上游產業：依調查成果顯示，機械元件製造與開發產業之主要機能元件-薄膜市場，仍以國外品牌為主，如：

1. RO 膜：包括日本 Hydrannautics、Nitto、Toray、Dicen；美國 Filmtec、DOW、GE；新加坡 Memstar 等品牌為主。
2. UF 膜：以歐美日等國之 GE、DOW、XFLOW 或 KOCH 等品牌為主。
3. MBR 膜：以 Kubota、GE 或 Burkert 等品牌為主。

國外水再生設備代理商包括 GE、Toray、三菱(數○)、Kubota (富○業)、KOCH(金○科○)等為主，國內亦有廠商投入關鍵元件 EDR 膜、MBR 膜及 UF 膜之研發或製造，如：

1. EDR 平板膜與離子交換膜：工研院自行研發比率占 50%。
2. MBR 膜：○喬公司自行研發與生產比率占 80%；集○(ZISECO)、○長○化工高雄廠(LCYMBR)及○旺○源公司(KME) 自行研發與生產比率皆為 100%。
3. UF 膜：○旺○源公司(KME) 100%研發與生產。
4. 顯示國內廠商積極研發及販售自有品牌之薄膜料，惟仍未能普遍於市場使用。

(二) 國內水回收實績中，使用膜料元件仍以國外品牌為主，雖然有少數廠商研發及生產膜料，但回收水用途以較低階用水等級為主流，多數高階回收水用途之廠商仍採國外廠牌為主。常見之 UF、MF 及 RO 膜料及耗材，均以歐、美及日本品牌為主，於國內加工組裝成模組

後，串聯其他處理設備組成水回收處理系統。薄膜元件 MBR 及 EDR 離子交換膜之市場，國外與國內品牌則各佔 50%。

(三) 國內工程公司具備設計、規劃、組裝及操作水處理系統能力，並已趨向純熟化與普遍化，包括砂濾、MF、MMF、MBR、ACF、SAC、IRF、BAC、臭氧、EDR 及 Fenton 等，為產業界常見之高級處裡設備。工程公司會針對廢(污)水特性及再生水水質要求，排列組合成客製化系統，少數使用高級處理設備如 Bionet、FBC 及電混凝設備，因建設費用昂貴、需較高操作技術人才及實廠經驗量尚不足，僅有少數大廠運用；除此之外國內學術界也持續研發更節能、有效攔截特定污染物之高級處理設備，如 FO、MD 及 CDI 等設備。

(四) 水回收設備、零件及耗材國內研發比例與產銷產值：國內研發液體流量計、液面計、液面開關、液位傳送器等廢水相關元件、污泥壓濾機及乾燥機、沉水式污水泵、PSF 中空纖維膜、MBR 中空纖維膜及生物反應器等比率已達到 100%，其次為研發離子交換膜、PVDF 中空纖維膜、污泥旋風乾燥機，研發比率為 50~80%，少數研發 RO 與活性碳，研發比例為 15~20%。調查結果顯示，國內研發近 2 年平均產值約 13 億元左右。

(五) 調查結果顯示，近 2 年包括廢污水處理系統與水回收再利用系統產銷之總產值逾 56 億元，主要水再生技術系統市場佔比如表 2[5]所示，以 MBR/MBR+RO/活性污泥+MBR 系統產值占比最高(達 18.2%)，其次 UF/RO/UF+RO/MF+RO 系統(產值占比達 13.9%)，國內研發比例較高的脫鹽技術(EDR 系統)產值占比約 5.6%，顯示仍有成長的空間。

(六) 根據 IEK 產業分析[6]指出 UF、RO 及 FO 設備所需之水處理膜為未來十大潛力材料之一，產業調查顯示於 2015 年水處理膜市場為 45.2 億美元，預估其市場成長率為 10.7%，2019 年市場規模預估可達到 68.0 億美元，主要應用市場 RO 膜(逆滲透膜)包括海水淡化、工業處理；UF(Ultra Filtration)膜則以飲用水、都市化淨水與廢水處理工程為主；FO 膜則包括海水淡化、急難救助、廢水處理與發電等應用。

表 2　近 2 年國內主要水再生技術系統產銷占比

項次	近 2 年水再生技術系統	各系統產值佔總產值比(%)
1	UASB+Bionet、Fered-fenton+Bionet	0.2%
2	UF+RO/UF/RO/MF+RO	13.9%
3	MBR/MBR+RO/活性污泥+MBR	18.2%
4	UF+EDR/EDR/ED/化混+過濾+EDR	5.6%
5	其他(包括纖維過濾、ACF、SAC、IRF、Anammox、RO 等單元之排列組合之系統)	62.1%
	合計	100.0%

四、我國水再生產業供應鏈 SWOT 分析

為使再生水策略推動順利，本團隊以 S(Strengths)、W(Weakness)、O(Opportunities)及 T(Threats)四種觀點，分析我國水再生產業供應鏈現況，綜合歸納如表 3，說明如下：

表 3　國內水再生產業供應鏈 SWOT 分析彙整表

	優勢(Strengths)	劣勢(Weakness)
內部(組織)	1. 水再生相關系統整合純熟:國內顧問公司或工程公司具備水再生系統整合、套裝模組及客製模組的純熟能力，不亞於歐美日等先進國家。 2. 設備及相關元件耗材價錢取勝歐美日:國內生產的薄膜過濾相關產品及設備品質雖較歐美日略差，但更勝於中國大陸，價值亦落在歐美日與中國大陸品牌之間。 3. 國內水再生領域經濟發展具潛力:透過政府政策走向(如「再生水資源發展條例」及其子法「水源供應短缺之虞地區使用再生水辦法」公告、水利法-耗水費開徵在即等)，水再生相關產業鏈經濟發展深具潛力。	1. 產業缺乏經濟誘因: 未全面強制限抽地下水及自來水取得容易，自來水價格便宜(約 12.5 元/噸)且水質又較再生水佳；再生水以高級處理設備及膜耗材以歐美日國家品牌為主，造成再生水處理系統之建設及維護成本高，多數廠商因為缺乏經濟誘因使水回收措施礙難執行。 2. 缺乏大型案例實績:國內已有少數廠商研發製造 EDR 離子交換膜、MF、UF、NF 及 MBR，廠商資本額大多為 2 億以下，在人力、資金、囿限國內市場小及缺乏大型案例實績，侷限了研發新穎技術與設備能力。
	機會(Opportunities)	威脅(Threats)
外部(環境)	1. 新南向趨勢:隨著台灣電子業及染整業等製造業轉移至東南亞，水處理製造廠商也擴展業務至東南亞，帶動產業發展。	1. 國內競爭者多:多數水再生利用廠商是由廢水處理工程公司藉由技術提升而轉型而來，轉型門檻不高，廠商技術差異性不大，故競爭者激烈且技術差距性低。 2. 大陸設備及耗材廠商低價策略，增加台灣出口的競爭壓力。

S 優勢：台灣產業屬中小企業居多，產業特性分歧且複雜，造就國內顧問公司或工程公司水再生相關系統整合技術純熟；設備及相關元件耗材價錢取勝歐美日，且品質優於中國大陸；及再生水相關法規之建立及修正後，國內水再生領域產業發展具一定潛力。

W 劣勢：未全面強制限抽地下水、自來水取得容易，水價格便宜(約 12.5 元/噸)且水質又較再生水佳；再生水使用高級處理設備及膜耗材以歐美日國家品牌為主，造成再生水單價(介 16~30 元/噸不等)高於自來水價，缺乏經濟誘因，降低廠商使用再生水意願。本土設備及膜耗材產業缺乏大型實場實績，侷限研發新穎技術與設備能力。

O 機會：新南向政策推動，促使台灣電子業及染整業等製造業轉移至東南亞，水處理及再生業製造廠商亦擴展業務至東南亞，帶動產業發展。

T 威脅：多數水再生利用廠商是由廢水處理工程公司藉由技術提升而轉型而來，轉型門檻不高，廠商技術差異性不大，故競爭者激烈且技術差距性低；大陸設備及耗材廠商低價策略，加大了台灣出口的競爭壓力。

五、結論與建議

由於節水三法到位及再生水相關法令漸趨完善，原水用水大戶有條件地使用再生水為必然趨勢，國內再生水普及化所共同面臨的挑戰，包括經濟效益、產業界接受度(含水質及水價)及供水穩定度等，均有待一一克服，故建議再生水產業推動主軸為

(一) 積極推動本土關鍵膜材料及設備開發：在既有產業積極關鍵產品及設備扶植，以技術的創新、高品質產品的開發及營運模式的改善等，發展本土品牌產品，協助水再生產業在質與量上全面升級。

(二) WASCO 創新服務產業加速推動：WASCO 創新服務產業透過跨領域發展方式，提高整體產業之產值，朝製造業服務化方向，讓水再生產業的產能更加擴大。

(三) 新興產業推動：近年來國內出現薄膜清洗與再生的新興服務型態服務業，故朝人才培訓、技術創新、營運管理等方向加值，以提高產業加值服務。

藉此推廣本土膜料品牌、水處理設備、各式泵及水質監測控制儀器等產業興起，促進我國再生水產業鏈發展。

參考文獻

1. 張廣智，再生水產業發展新機會簡報資料，106 年 8 月。
2. 水利產業資訊網之水利產業價值鏈系統服務，經濟部水利署。
3. 經濟部水利署，下水道系統再生水利用技術參考手冊，105 年。
4. 張添晉總主編，水再生利用實務手冊，台灣水環境再生協會，99 年。
5. 產業用水效能提升計畫期末報告，經濟部工業局，106 年。
6. 蘇孟宗，未來趨勢下十大潛力材料，工研院產業經濟與趨勢研究中心(IEK)，106 年 1 月。

可調變頻率之智慧吸音板專家系統

邱銘杰*

摘　要

高音能噪音會對人體及心理造成傷害，此外在密閉機器廠房內常見寬頻音夾雜具有高峰音量之多重單音，此夾雜的多重單音會嚴重傷害人們的聽覺。為了有效降低高峰單音的迴音，因此以 Helmholtz 共鳴型吸音器貼附在廠房內壁並進行共鳴型吸音器最佳化之設計，便成為減噪的必要方法。研究人員長期以 Helmholtz 共鳴型吸音器進行單頻音之控制，然而對於同時處理及寬頻音之研究則甚少。

本文將提出 2 種混合型吸音板(吸音板 A: 沖孔板+吸音材+空氣層+1 個 Helmholtz 共鳴吸音器; 吸音板 B: 沖孔板+吸音材+空氣層+2 個 Helmholtz 共鳴吸音器)之可調變頻率之智慧吸音板專家系統設計，並針對 2 種噪音處理之案例進行探討(案例 I: 寬頻音夾雜 1 個單音；案例 II: 寬頻音夾雜 2 個單音)。

本文介紹之 2 種智慧吸音板專家系統之分析案例係以表單式介面進行專家引導式設計，可展現專家系統軟體之強大計算功能，期望能提供室內噪音防制工作者簡便且有效的降噪方法。

【關鍵詞】Helmholtz、共鳴吸音器、降噪、聽覺

---

*中州科技大學　正教授

一、前　言

1970 年的 OSHA(the Occupational Safety and Health Act)指出，高噪音會對勞工造成生理及心裡雙重傷害，有關降低工廠噪音之研究，Lan 與 Chiu[1]提出在空曠的廠域調整最佳的設備位置以降低噪音衝擊之方法，Chiu[2]接著提出在空曠的廠區，調整最佳的設備位置及最佳的工廠周界隔音牆外型以降低噪音的方法，再者，Sanders [3]介紹一種複合式隔音板以降低設備的直傳音量，然而，在密閉空間的機器廠房而言，音場是混雜著直傳音與反射音，以調整設備位置及隔音牆外型二種方法來降低直傳音的方式，均無法解決廠房內部迴響之噪音，因此，將吸音板貼附在廠房內壁以降低殘響音(reverberant sound)變蔚為主流，而有關吸音板之研究已有很長一段之時日[4, 5, 6, 7]，然而，在密閉空間的廠房內，考慮設備之操作與維修需求[8]，可使用吸音板貼附的空間(厚度)將受限，為了使在有限空間(厚度)下吸音板能夠有效降低廠內的寬頻噪音，Chang et al.[9, 10, 11] 及 Chiu [12]等人便以多層吸收式吸音板結合數學梯度演算法、模擬退火法、遺傳演算法進行最佳化吸音板設計，而對於多見於工廠之具有寬頻噪音夾雜多重單音的密閉廠房環境而言，其高音量之單頻純音對人耳聽力之傷害甚大，為了有效降低上述具有寬頻噪音夾雜多重單音的噪音波，故必須設計一同時具有寬頻吸音及單頻吸音之吸音板結構設計，因此本文將提出 2 種混合型吸音板(吸音板 A: 沖孔板+吸音材+空氣層+1 個 Helmholtz 共鳴吸音器; 吸音板 B: 沖孔板+吸音材+空氣層+2 個 Helmholtz 共鳴吸音器)之可調變頻率之智慧吸音板，為了讓噪音工程師方便進行廠房內部之減音設計，本研究開發一表單式介面之專家系統，結合上述 2 種混合型吸音板之吸音率計算，使用者可以輸入不同的吸音板形狀參數與目標單頻音(廠房內部的單頻噪音)，專家系統將可算出混合型吸音板所需隔板的尺寸與相應寬頻音及單頻純音之吸音率，提供給使用者做廠房內部之吸音板設計之參考。

二、數學理論推導

2 種混合型吸音板(圖 1~圖 2)的數學理論吸音率推導如下[13, 14, 15, 16, 17]:

1. 吸音板 A(沖孔板+吸音材+空氣層+1 個 Helmholtz 共鳴吸音器)

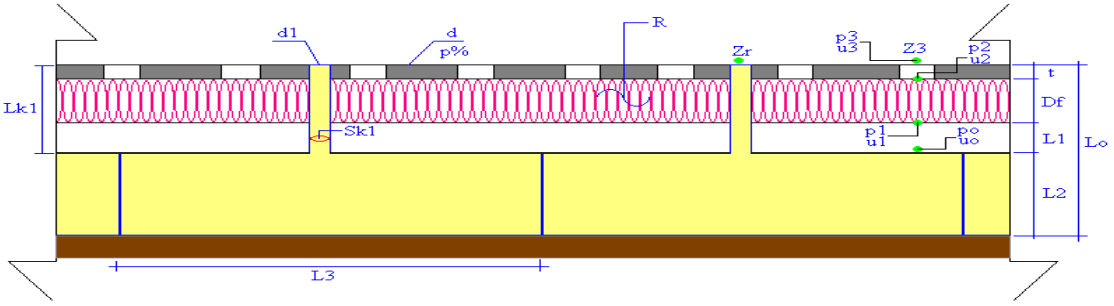


圖 1 吸音板 A 之吸音結構

吸音板 A 之吸音結構如圖 1，係由單層寬頻吸音板(沖孔板+吸音材+空氣層)與 1 個 Helmholtz 共鳴吸音器所組成。

(1)單層寬頻吸音板

單層寬頻吸音板的吸音率推導如下[13, 14, 15, 16, 17]:

節點 0 與節點 1 之間的四埠矩陣關係如下:

$$\begin{pmatrix} p_1 \\ u_1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\omega L_1 / c_o) & j\rho_o c_o \sin(\omega L_1 / c_o) \\ j\dfrac{\sin(\omega L_1 / c_o)}{\rho_o c_o} & \cos(\omega L_1 / c_o) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p_o \\ u_o \end{pmatrix} \tag{1}$$

展開公式(1)並化簡，得

$$Z_1 = -j\rho_o c_o \cot(\frac{\omega L_1}{c_o}) \tag{2}$$

節點 1 與節點 2 之間的四埠矩陣關係如下:

$$\begin{pmatrix} p_2 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(k_{fiber} D_f) & jZ_{fiber} \sin(k_{fiber} D_f) \\ j\dfrac{1}{Z_{fiber}} \sin(k_{fiber} D_f) & \cos(k_{fiber} D_f) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ u_1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

展開公式(3)並化簡，得

$$Z_2 \left(= \frac{p_2}{u_2} \right) = Z_{fiber} \frac{Z_1 \cos[k_{fiber} D_f] + jZ_{fiber} \sin[k_{fiber} D_f]}{Z_1 \sin[k_{fiber} D_f] + Z_{fiber} \cos[k_{fiber} D_f]} \tag{4}$$

其中，採用 Delany & Bazley[4]之特殊正向阻抗如下:

$$Z_2 = (R_{fiber} + jX_{fiber}) \frac{Z_1 \begin{bmatrix} \cos(k_1 D_f)\cosh(k_2 D_f) \\ -j\sin(k_1 D_f)\sinh(k_2 D_f) \end{bmatrix} + \begin{Bmatrix} -\begin{bmatrix} X_{fiber}\sin(k_1 D_f)\cosh(k_2 D_f) \\ +R_{fiber}\sinh(k_2 D_f)\cos(k_1 D_f) \end{bmatrix} \\ +j\begin{bmatrix} R_{fiber}\sin(k_1 D_f)\cosh(k_2 D_f) \\ -X_{fiber}\sinh(k_2 D_f)\cos(k_1 D_f) \end{bmatrix} \end{Bmatrix}}{Z_1 \begin{bmatrix} -\sinh(k_2 D_f)\cos(k_1 D_f) \\ +j\sin(k_1 D_f)\cosh(k_2 D_f) \end{bmatrix} + (R_{fiber} + jX_{fiber}) \begin{bmatrix} \cos(k_1 D_f)\cosh(k_2 D_f) \\ -j\sin(k_1 D_f)\sinh(k_2 D_f) \end{bmatrix}} \tag{5a}$$

$$k_1 = \frac{\omega}{c_o}[1 + c_1(\frac{\rho_o f}{R})^{c_2}]; k_2 = \frac{\omega}{c_o}[c_3(\frac{\rho_o f}{R})^{c_4}]; R_{fiber} = \rho_o c_o[1 + c_5(\frac{\rho_o f}{R})^{c_6}];$$

$$X_{fiber} = \rho_o c_o[c_7(\frac{\rho_o f}{R})^{c_8}] \quad (5b)$$

依聲音粒子速度在沖孔板口之連續性特性，得 [9, 10, 11, 12]

$$u_2 = u_3 \quad (6)$$

依聲音阻抗定義，得

$$p_3 = Z_p u_2 + p_2 \quad (7)$$

結合公式(6)與(7) ，得

$$\begin{pmatrix} p_3 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & Z_p \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p_2 \\ u_2 \end{pmatrix} \quad (8)$$

展開公式(8) ，得

$$Z_3 = Z_2 + Z_p \quad (9)$$

採用 Beranek & Ver [6]之沖孔板特殊正向阻抗 Zp 於公式(9) ，此沖孔板特殊正向阻抗公式如下:

$$Z_p = \frac{\rho_o}{\varepsilon}\sqrt{8v\omega}\left(1 + \frac{t}{2d}\right) + j\frac{\omega\rho_o}{\varepsilon}\left[\sqrt{\frac{8v}{\omega}}\left(1 + \frac{t}{2d}\right) + t + \delta\right] \quad (10a)$$

$$\delta = 0.85(2d)\left(1 - 1.47\sqrt{\varepsilon} + 0.47\sqrt{\varepsilon^3}\right) \quad (10b)$$

依下列之正向音波入射之吸音率公式[18, 19] ，得

$$\alpha_1(f, \varepsilon, d, R, t, D_f, L_1)$$

$$= 1 - \left|\frac{Z_3 - \rho_o c_o}{Z_3 + \rho_o c_o}\right|^2 \quad (11a)$$

$$= \alpha_1(f, p\%, d, R, t, D_f, L_1)$$

其中 $p\% = \varepsilon * 100;$ (11b)

考慮吸收式與反射式吸音板的比例，得寬頻吸音板(吸收式) 之平均吸音率如下:

$$\alpha_{1(avg.)}(f,p\%,d,R,t,D_f,L_1)=\alpha_1\cdot\left(1-\frac{\pi d_1^2}{4*L_3^2}\right) \quad (12)$$

(2) Helmholtz 共鳴吸音器

調音共鳴單元之結構如圖 3，針對標準型赫姆赫茲(Helmholtz)共鳴體(HR)吸音器，假設共鳴體吸音器特性尺寸小於聲波波長，則空氣入射於共鳴體吸音器之頸部可視為塊狀質點，在此共鳴過程，空氣絕熱擠壓可視為一彈簧，考慮內部與外部之音場端點效應(end correction)參數(ℓ_2與ℓ_2)，將之加入模態，以計算頸部流體運動的慣性效應，此外，在頸部開口小於共鳴體吸音器之斷面的前提下，在有法蘭相接之端點處，其音場端點效應參數(ℓ_1與ℓ_2)為 [20]

$$\ell_1=\ell_2=\frac{8r_k}{3\pi}=0.849r_k \quad (13)$$

對於簡化的赫姆赫茲共鳴體(HR)之塊狀模式中，其共鳴頻率 f_{res} 為

$$f_{res}=\frac{c_o}{2\pi}\sqrt{\frac{S_k}{V_c(L_k+\ell_T)}} \quad (14)$$

其中，c_o 為聲音速度，S_k 為共鳴體頸部之斷面積，L_k 為共鳴體頸部之長度，V_c 為共鳴體之體積，ℓ_T 為共鳴體管對主管之總音場端點效應參數。

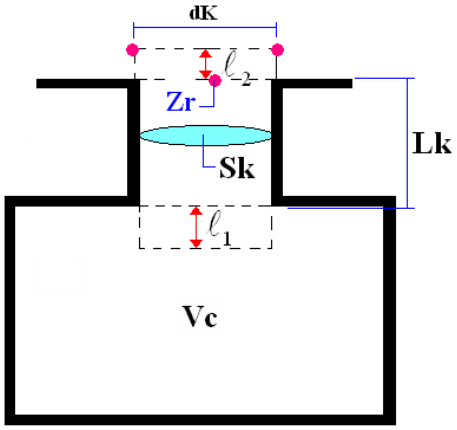


圖 2　Helmholtz 共鳴腔結構

共鳴體頸部之總音場端點效應參數 ℓ_T 為

$$\ell_T=\ell_1+\ell_2=1.698r_k \quad (15)$$

音響阻抗 $Z_{(h)}$ 為

$$Z_{(h)}=R_{res}+j\omega L_{res}+\frac{1}{j\omega C_{res}} \quad (16a)$$

且

$$L_{res}=\frac{\rho_o(L_k+\ell_T)}{S_k};C_{res}=\frac{V_c}{\rho_o c_o^2} \quad (16b)$$

其中，R_{res} 為音響之電阻阻抗(the acoustic resistance)，L_{res} 為音響之電感阻抗(the acoustic

inertia), and C_{res} is 為音響之電容阻抗(the acoustic compliance)。

依據 Munjail[18]之推導，共鳴體的頸部半徑為 r_k，其音響之電阻阻抗 R_{res} 為

$$R_{res} = Y_o\left\{1-\frac{2J_1(2k_or_k)}{2k_od_k}\right\} = Y_o\left\{\frac{(2k_or_k)^2}{2\cdot 4}-\frac{(2k_or_k)^4}{2\cdot 4^2\cdot 6}+\frac{(2k_or_k)^6}{2\cdot 4^2\cdot 6^2\cdot 8}-\ldots\right\} \quad (17)$$

其中，波常數(wave number) $k_o=\frac{\omega}{c_o}$，特性阻抗(characteristic impedance) $Y_o=\rho_o\frac{c_o}{S_k}$，

當 $k_or_k<0.5$ 時，此音波為低頻聲波(平面波)，故忽略高階波可得

$$R_{res} = Y_o\left\{\frac{(k_or_k)^2}{2}\right\} = \frac{\rho_o\omega^2}{2\pi c_o} \quad (18)$$

最後，

$$Z_{(h)} = R_{res} + j\omega L_{res} + \frac{1}{j\omega C_{res}} \quad (19a)$$

其中，$R_{res}=\frac{\rho_o\omega^2}{2\pi c_o}; L_{res}=\frac{\rho_o(L_k+1.698r_k)}{S_k}; C_{res}=\frac{V_c}{\rho_o c_o^2}$ (19b)

對於正向入射音波而言，其 HR 吸音體正向吸音率 α_{HR} 為

$$\alpha_{HR}(f,d_k,L_k,V_c)=1-\left|\frac{Z_r-\rho_oc_o}{Z_r+\rho_oc_o}\right| \quad (20)$$

(3)系統平均吸音率

依圖 4 並結合式(12)與式(20)，系統平均吸音率為

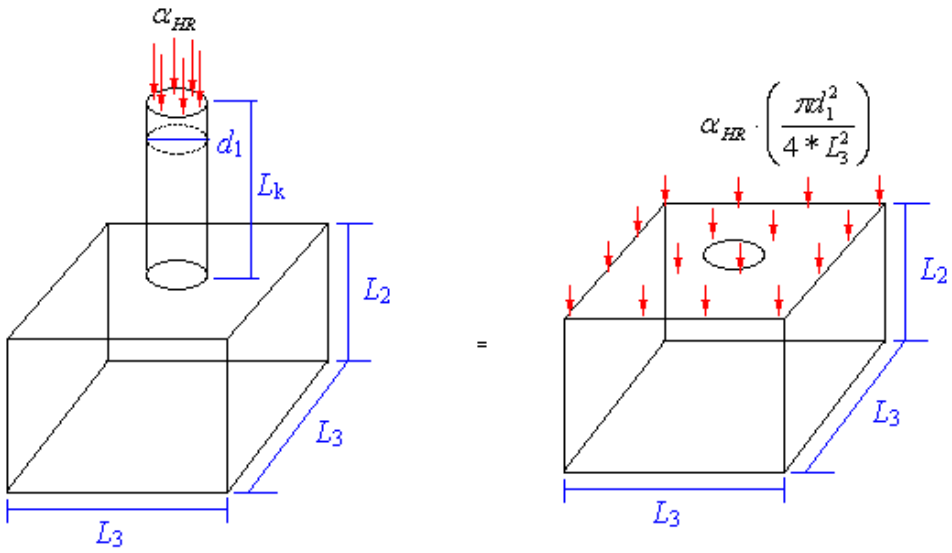


圖 3 Helmholtz 共鳴腔之等效吸音率

$$\alpha_A(RT_1^*, RT_2^*, RT_3^*, RT_4^*, RT_5^*, RT_6^*, RT_7^*)$$
$$= \alpha_1 + \alpha_{HR} \qquad (21a)$$

其中，

$$RT_1^* = d\,; RT_2^* = p\,; RT_3^* = R\,; RT_4^* = t\,; RT_5^* = D_f\,; RT_6^* = L_2\,; RT_7^* = d_2\,;$$
$$L_1 = L_o - t - D_f - L_2\,; L_{k1} = t + D_f + L_1\,; V_{c1} = L_3 * L_3 * L_2\,; \qquad (21b)$$

2. 吸音板 B 之吸音率

吸音板 B(如圖 5)包括吸收式單元(沖孔板+吸音棉+空氣層)與 **Helmholtz** 共鳴型單元(2 層 Helmholtz 吸音器)二部分，如 2.1 節之類似推導，可得系統平均吸音率為

$$\alpha_B(RT_1^{**}, RT_2^{**}, RT_3^{**}, RT_4^{**}, RT_5^{**}, RT_6^{**}, RT_7^{**}, RT_8^{**}, RT_9^{**})$$
$$= \alpha_1 + \alpha_{HR1} + \alpha_{HR2} \qquad (22a)$$

其中，

$$RT_1^{**} = d\,; RT_2^{**} = p\,; RT_3^{**} = R\,; RT_4^{**} = t\,; RT_5^{**} = D_f\,; RT_6^{**} = L_6\,; RT_7^{**} = L_2 / L_6\,; RT_8^{**} = d_2$$
$$;\, RT_9^{**} = d_3\,;$$
$$L_1 = L_o - t - D_f - L_6\,; L_3 = L_6 - L_2\,; L_{k1} = t + D_f + L_1\,; L_{k2} = t + D_f + L_1 + L_2\,;$$
$$V_{c1} = L_4 * L_4 * L_2\,; V_{c2} = L_5 * L_5 * L_3\,; \qquad (22b)$$

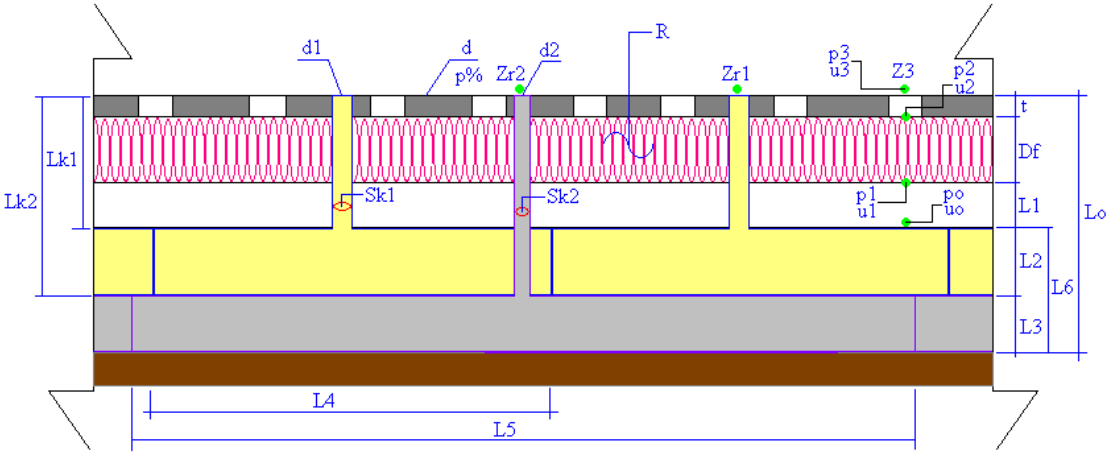


圖 4 吸音板 B 之吸音結構

三、數學模式之精確度驗證

先前之研究已進行有關吸收式單元(由(1)堅硬背板;(2) L_1 厚之空氣層;(3) D_f 厚之吸音棉;與(3) t 厚之沖孔面板所構成)之驗證[10]，而有關 Helmholtz 調音共鳴單元(1 層)之驗證如圖 5 所示，圖 6 是相關之量測設備，如圖 6 所示，實驗與理論是相對一致。

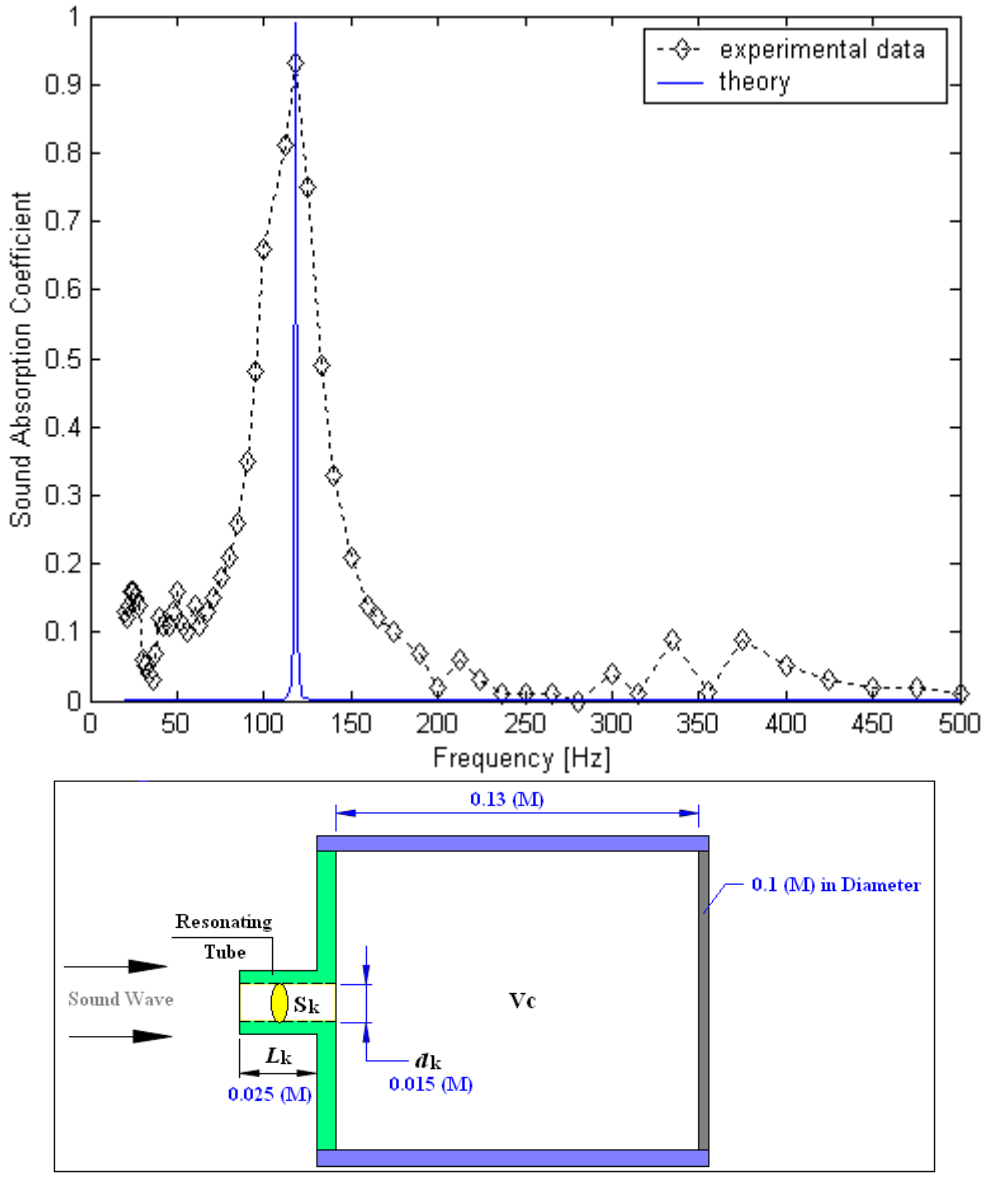


圖 6 調音式共鳴腔吸音率之實驗與理論比較

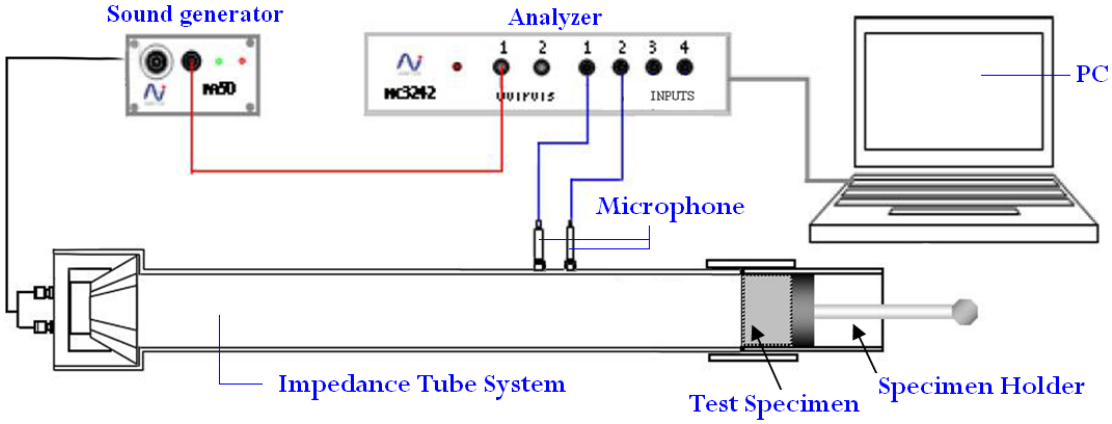


圖 5 Helmholtz 共鳴腔吸音率測試之實驗設施

四、範例應用與說明

本文提出 2 種混合型吸音板(吸音板 A: 沖孔板+吸音材+空氣層+1 個 Helmholtz 共鳴吸音器; 吸音板 B: 沖孔板+吸音材+空氣層+2 個 Helmholtz 共鳴吸音器)之可調變頻率之智慧吸音板專家系統設計[21]，並針對 2 種噪音處理之案例進行探討，相關說明如下:

1.範例 1-吸音板 A: 沖孔板+吸音材+空氣層+1 個 Helmholtz 共鳴吸音器

欲進行混合型雙層 Helmholtz 吸音板設計，沖孔面板為鐵板，欲消除 300Hz 之單音，設計資料如下，試計算吸音板的平均正向吸音率為若干?

A. 輸入資料準備

R1=12000 rayls/m

t=0.001 m

Df1=0.05 m

L1=0.01 m

d1=0.003 m

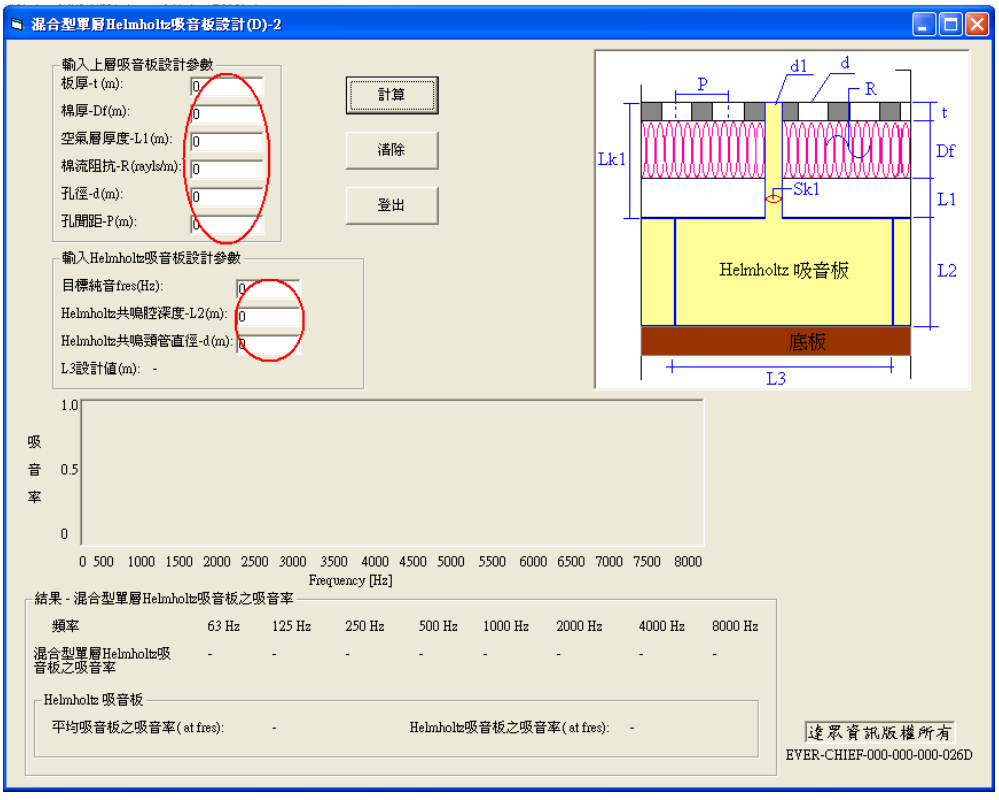
p1=0.006 m

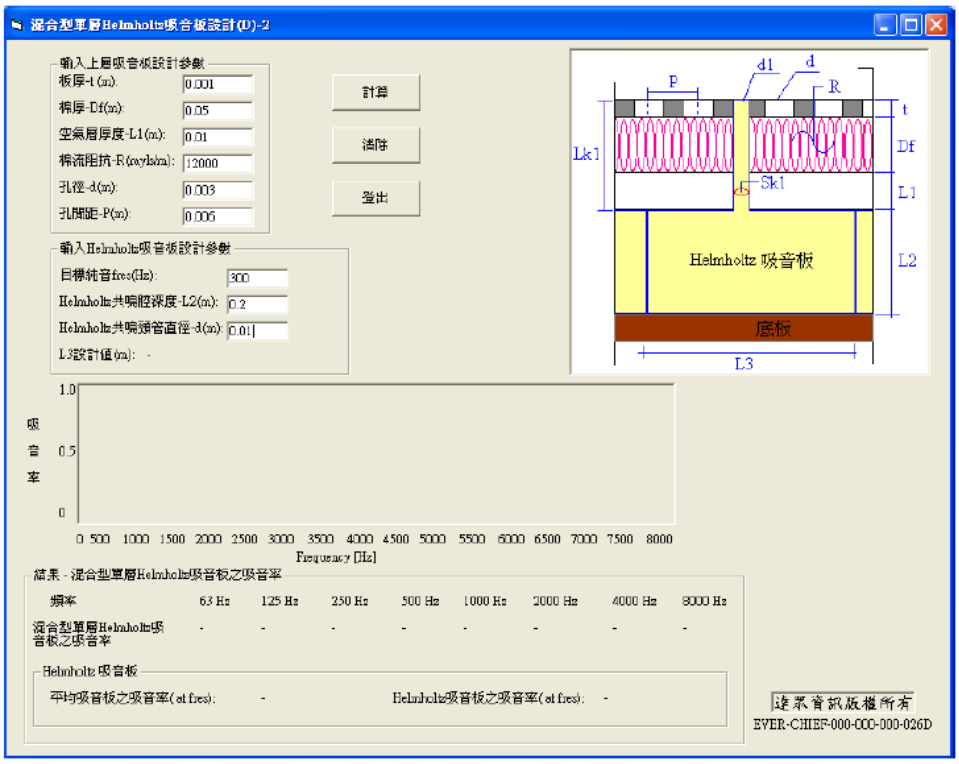
目標純音音頻: 300 Hz

共鳴頸管直徑(d): 0.01 m

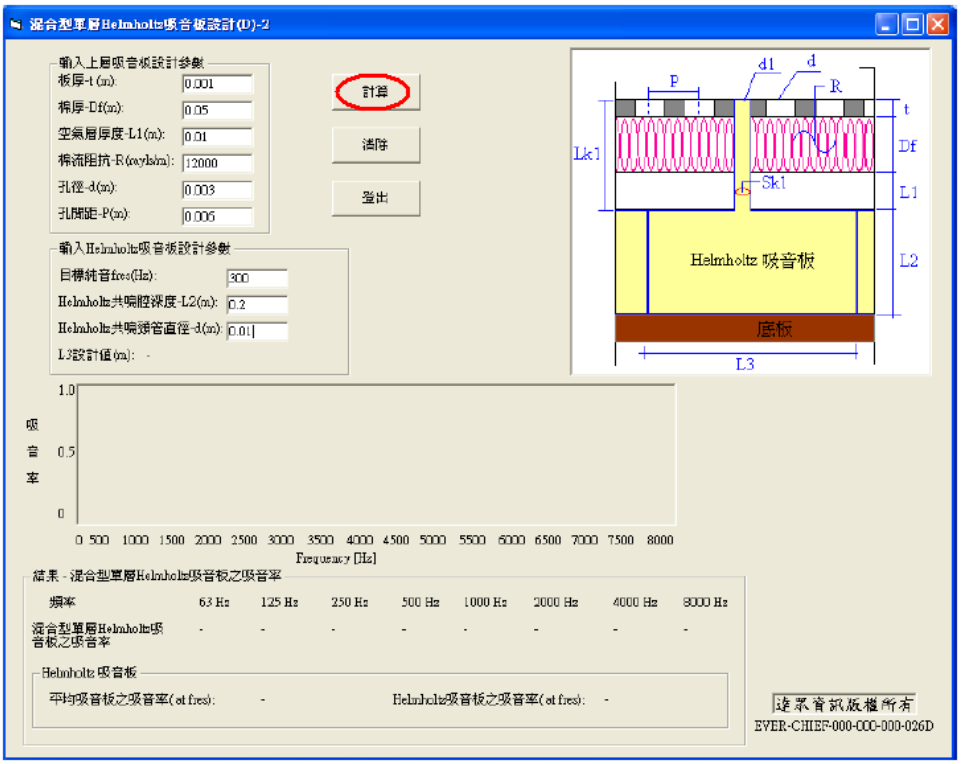
共鳴腔深度(L2): 0.2 m

B: 啟動程式，輸入資料

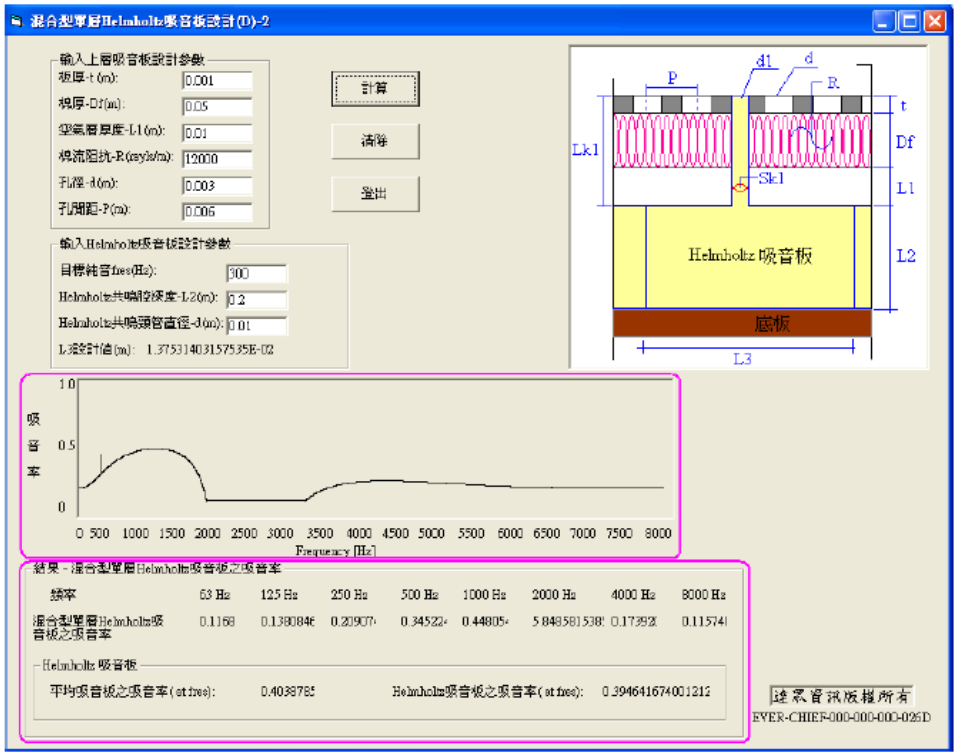



混合型單層Helmholtz吸音板設計(D)-2
輸入上層吸音板設計參數
板厚-t (m): 0.001
棉厚-Df(m): 0.05
空氣層厚度-L1(m): 0.01
棉流阻抗-R(rayls/m): 12000
孔徑-d(m): 0.003
孔開距-P(m): 0.006
計算
清除
登出
輸入Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres(Hz): 300
Helmholtz共鳴腔深度-L2(m): 0.2
Helmholtz共鳴頸管直徑-d(m): 0.01
L3設計值(m): -
P
d1
d
R
t
Df
Lk1
Sk1
L1
L2
Helmholtz 吸音板
底板
L3
吸音率
1.0
0.5
0
0 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500 5000 5500 6000 6500 7000 7500 8000
Frequency [Hz]
結果 - 混合型單層Helmholtz吸音板之吸音率
頻率 63 Hz 125 Hz 250 Hz 500 Hz 1000 Hz 2000 Hz 4000 Hz 8000 Hz
混合型單層Helmholtz吸音板之吸音率 - - - - - - - -
Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres): -
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres): -
違眾資訊版權所有
EVER-CHIEF-000-000-000-026D

C: 按”計算”


混合型單層Helmholtz吸音板設計(D)-2
輸入上層吸音板設計參數
板厚-t (m): 0.001
棉厚-Df(m): 0.05
空氣層厚度-L1(m): 0.01
棉流阻抗-R(rayls/m): 12000
孔徑-d(m): 0.003
孔開距-P(m): 0.006
計算
清除
登出
輸入Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres(Hz): 300
Helmholtz共鳴腔深度-L2(m): 0.2
Helmholtz共鳴頸管直徑-d(m): 0.01
L3設計值(m): -
P
d1
d
R
t
Df
Lk1
Sk1
L1
L2
Helmholtz 吸音板
底板
L3
吸音率
1.0
0.5
0
0 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500 5000 5500 6000 6500 7000 7500 8000
Frequency [Hz]
結果 - 混合型單層Helmholtz吸音板之吸音率
頻率 63 Hz 125 Hz 250 Hz 500 Hz 1000 Hz 2000 Hz 4000 Hz 8000 Hz
混合型單層Helmholtz吸音板之吸音率 - - - - - - - -
Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres): -
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres): -
違眾資訊版權所有
EVER-CHIEF-000-000-000-026D

D: 結果



2.範例 2-吸音板 B: 沖孔板+吸音材+空氣層+2 個 Helmholtz 共鳴吸音器

欲進行混合型雙層 Helmholtz 吸音板設計，沖孔面板為鐵板，欲消除 100Hz 及 300Hz 之單音，設計資料如下，試計算吸音板的平均正向吸音率為若干?

A. 輸入資料準備

R1=12000 rayls/m

t=0.001 m

Df1=0.05 m

L1=0.01 m

d1=0.003 m

p1=0.006 m

第 1 目標純音音頻: 100 Hz

第 1 共鳴頸管直徑(d1): 0.01 m

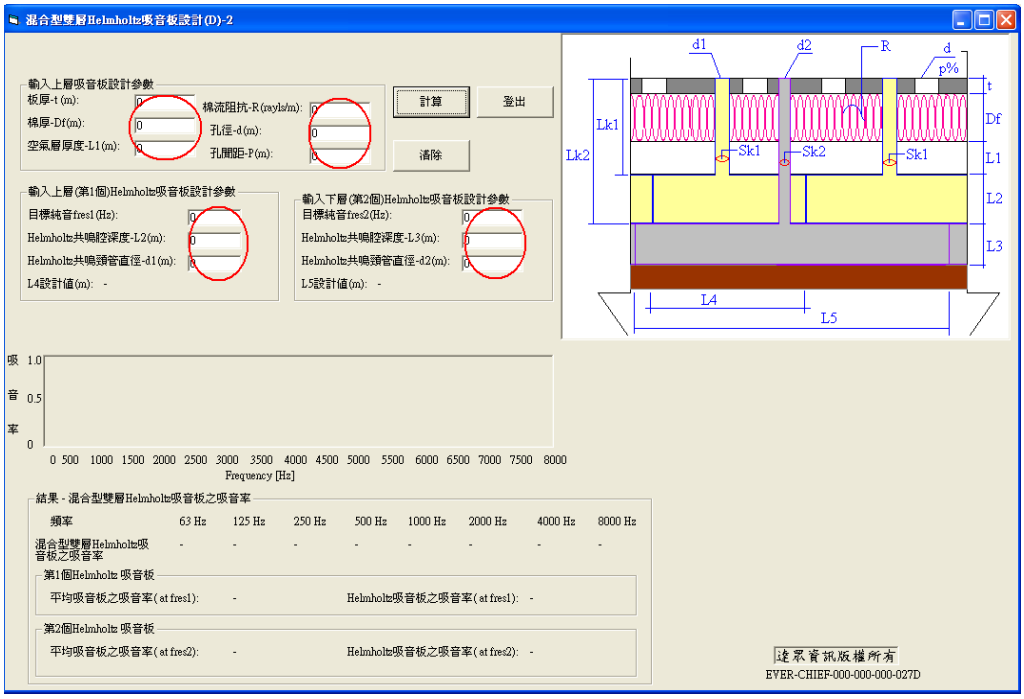
第 1 共鳴腔深度(L2): 0.3 m

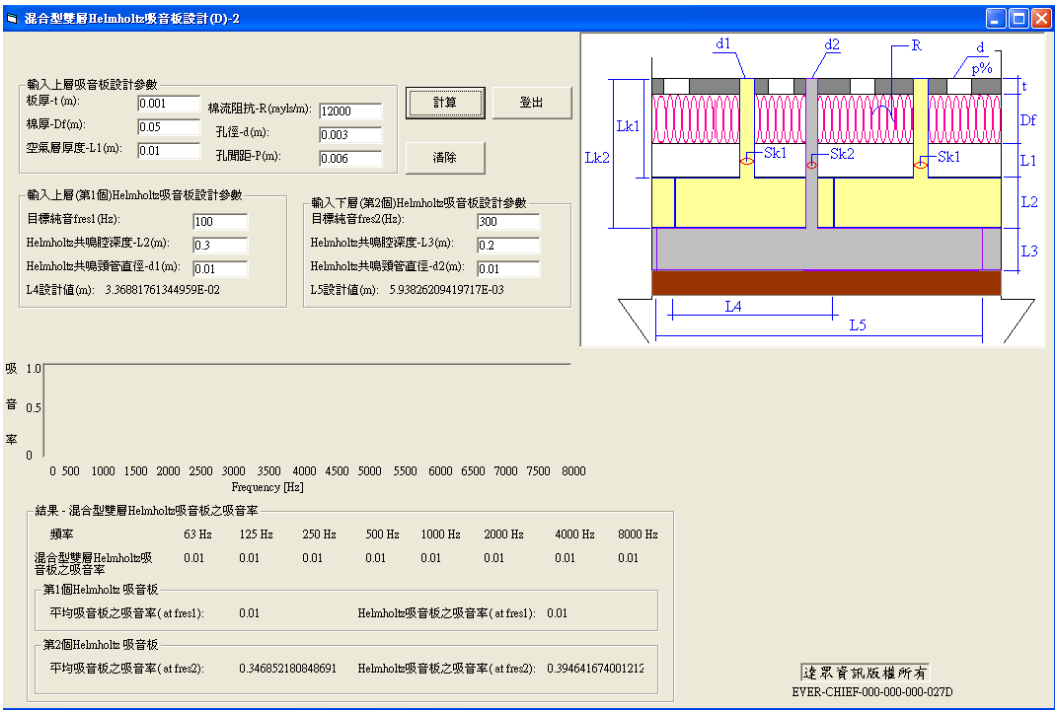
第 2 目標純音音頻: 300 Hz

第 2 共鳴頸管直徑(d2): 0.01 m

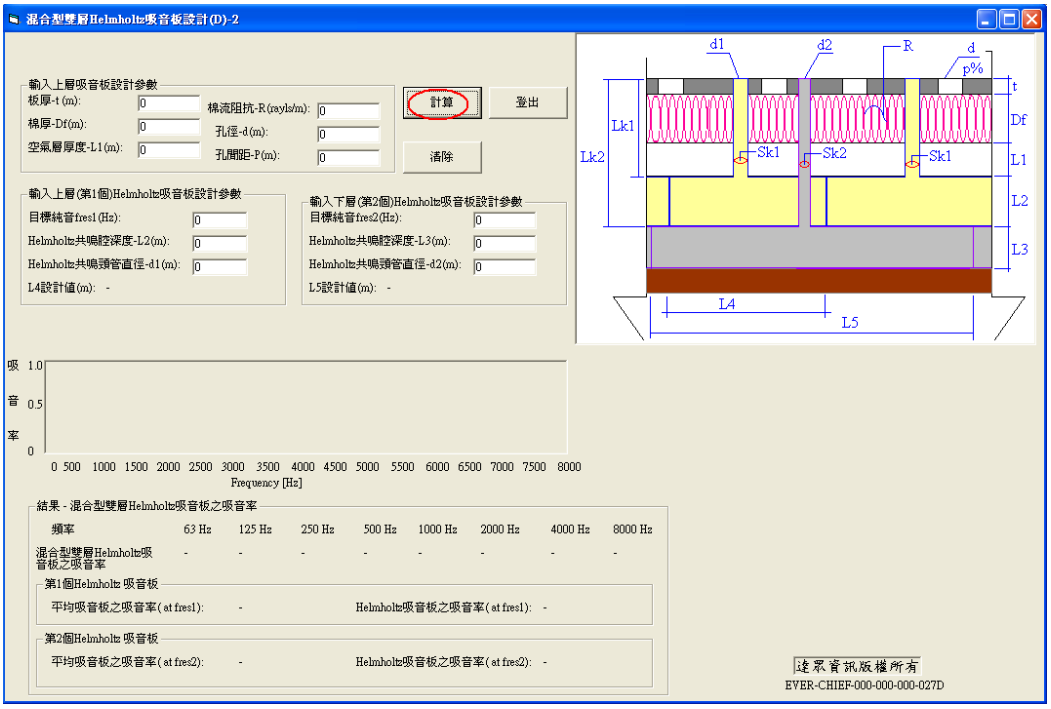
第 2 共鳴腔深度(L3): 0.2 m

B: 啟動程式，輸入資料

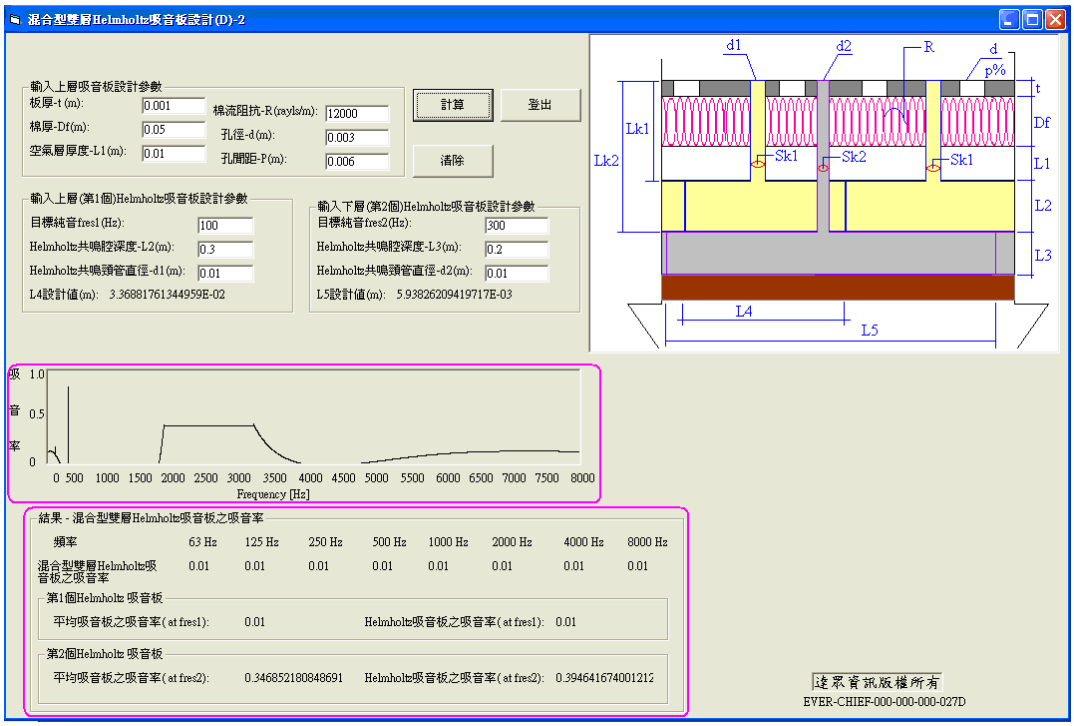

混合型雙層Helmholtz吸音板設計(D)-2
輸入上層吸音板設計參數
板厚-t (m):
棉厚-Df(m):
空氣層厚度-L1(m):
棉流阻抗-R(rayls/m):
孔徑-d(m):
孔間距-P(m):
計算
登出
清除
輸入上層(第1個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres1(Hz):
Helmholtz共鳴腔深度-L2(m):
Helmholtz共鳴頸管直徑-d1(m):
L4設計值(m): -
輸入下層(第2個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres2(Hz):
Helmholtz共鳴腔深度-L3(m):
Helmholtz共鳴頸管直徑-d2(m):
L5設計值(m): -
吸音率
Frequency [Hz]
結果 - 混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
頻率 63 Hz 125 Hz 250 Hz 500 Hz 1000 Hz 2000 Hz 4000 Hz 8000 Hz
混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
第1個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres1):
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres1):
第2個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres2):
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres2):
d1
d2
R
d
p%
t
Df
Lk1
Lk2
Sk1
Sk2
L1
L2
L3
L4
L5
達眾資訊版權所有
EVER-CHIEF-000-000-000-027D


混合型雙層Helmholtz吸音板設計(D)-2
輸入上層吸音板設計參數
板厚-t (m): 0.001
棉厚-Df(m): 0.05
空氣層厚度-L1(m): 0.01
棉流阻抗-R(rayls/m): 12000
孔徑-d(m): 0.003
孔間距-P(m): 0.006
計算
登出
清除
輸入上層(第1個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres1(Hz): 100
Helmholtz共鳴腔深度-L2(m): 0.3
Helmholtz共鳴頸管直徑-d1(m): 0.01
L4設計值(m): 3.36881761344959E-02
輸入下層(第2個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres2(Hz): 300
Helmholtz共鳴腔深度-L3(m): 0.2
Helmholtz共鳴頸管直徑-d2(m): 0.01
L5設計值(m): 5.93826209419717E-03
吸音率
Frequency [Hz]
結果 - 混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
頻率 63 Hz 125 Hz 250 Hz 500 Hz 1000 Hz 2000 Hz 4000 Hz 8000 Hz
混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01
第1個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres1): 0.01
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres1): 0.01
第2個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres2): 0.346852180848691
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres2): 0.394641674001212
d1
d2
R
d
p%
t
Df
Lk1
Lk2
Sk1
Sk2
L1
L2
L3
L4
L5
達眾資訊版權所有
EVER-CHIEF-000-000-000-027D

C: 按”計 算”


混合型雙層Helmholtz吸音板設計(D)-2
輸入上層吸音板設計參數
板厚-t (m):
棉厚-Df(m):
空氣層厚度-L1(m):
棉流阻抗-R(rayls/m):
孔徑-d(m):
孔間距-P(m):
計算
登出
清除
輸入上層(第1個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres1(Hz):
Helmholtz共鳴腔深度-L2(m):
Helmholtz共鳴頸管直徑-d1(m):
L4設計值(m):
輸入下層(第2個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres2(Hz):
Helmholtz共鳴腔深度-L3(m):
Helmholtz共鳴頸管直徑-d2(m):
L5設計值(m):
吸音率
Frequency [Hz]
結果 - 混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
頻率
63 Hz
125 Hz
250 Hz
500 Hz
1000 Hz
2000 Hz
4000 Hz
8000 Hz
混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
第1個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres1):
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres1):
第2個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres2):
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres2):
達眾資訊版權所有
EVER-CHIEF-000-000-000-027D

D: 結 果


混合型雙層Helmholtz吸音板設計(D)-2
輸入上層吸音板設計參數
板厚-t (m): 0.001
棉厚-Df(m): 0.05
空氣層厚度-L1(m): 0.01
棉流阻抗-R(rayls/m): 12000
孔徑-d(m): 0.003
孔間距-P(m): 0.006
計算
登出
清除
輸入上層(第1個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres1(Hz): 100
Helmholtz共鳴腔深度-L2(m): 0.3
Helmholtz共鳴頸管直徑-d1(m): 0.01
L4設計值(m): 3.368817613449596-02
輸入下層(第2個)Helmholtz吸音板設計參數
目標純音fres2(Hz): 300
Helmholtz共鳴腔深度-L3(m): 0.2
Helmholtz共鳴頸管直徑-d2(m): 0.01
L5設計值(m): 5.938262094197176-03
吸音率
Frequency [Hz]
結果 - 混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
頻率
63 Hz
125 Hz
250 Hz
500 Hz
1000 Hz
2000 Hz
4000 Hz
8000 Hz
混合型雙層Helmholtz吸音板之吸音率
0.01
第1個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres1): 0.01
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres1): 0.01
第2個Helmholtz 吸音板
平均吸音板之吸音率(at fres2): 0.346852180848691
Helmholtz吸音板之吸音率(at fres2): 0.394641674001212
達眾資訊版權所有
EVER-CHIEF-000-000-000-027D

四、結　論

本研究已成功地推導全頻暨 Helmholtz 調音型之吸音系統的數學模式，並且結合表單式的專家系統介面，可進行特定目標單頻音之吸音板設計，並預估吸收式(寬頻音單層吸音板)與反射式(Helmholtz 共鳴腔)之吸音率，本研究為科技部計畫計畫，兼具學術與應用價值，截至目前為止，已接受之國際期刊論文已有 2 篇(EI 與 SCI 各一篇)，國外著書(專章)一本，通過中華民國發明專利 1 件，本文的全頻暨 Helmholtz 調音混合型之吸音系統之研究成果，不僅可提供業界所需之一種主動且具體有效的吸音控制之方法，同時可培育噪音防治工程設計的人才。

五、參考文獻

1. T. S. Lan, M. C. Chiu, Optimal noise control on plant using simulated annealing, *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*, 32(3-4) (2008) 423-438.

2. M. C. Chiu, Optimization of equipment allocation and sound-barriers shape in a multi-noise plant by using simulated annealing, *Noise & Vibration Worldwide*, 40(7) (2009) 23-35.

3. M. Sanders, Composite sound barrier panel, *United States Patent*, 7913812, B2 (2011).

4. M. E. Delany, E. N. Bazley, Acoustical properties of fibrous absorbent materials, *Applied Acoustics*, 13 (1969) 105-116.

5. L. Jinkyo, G.. Swenson, Compact sound absorbers for low frequencies, *Noise Control Engineering Journal*, 38 (1992) 109-117.

6. L. L. Beranek, I. L. Ver, Noise and Vibration Control Engineering, John Wiley & Sons, New York (1992).

7. F. C. Lee, W. H. Chen, Acoustic transmission analysis of multi-layer absorbers, *Journal of Sound and Vibration*, 248 (2001) 621-634.

8. J.S. Choi1, H.A. Lee, J.Y. Lee, G.J. Park, J.H. Park, C.H. Lim, K.J. Park, Structural optimization of an automobile transmission case to minimize radiation noise using the model reduction technique, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 25(5) (2011) 1247-1255.

9. Y. C. Chang, L. J. Yeh, M. C. Chiu, Optimization of composite absorbers on constrained sound reverberant system by using simulated annealing, *Applied Acoustics*, 66 (2005) 341-352.

10. Y. C. Chang, L. J. Yeh, M. C. Chiu, G. J. Lai, Shape optimization on constrained single-layer sound absorber by using GA method and mathematical gradient methods, *Journal of Sound and Vibration*, 286(4-5) (2005) 941-961.
11. Y. C. Chang, L. J. Yeh, M. C. Chiu, Optimization of double-layer absorbers on constrained sound absorption system by using genetic algorithm, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 62 (2005) 317-333.
12. M. C. Chiu, L. J. Yeh, Y. C. Chang, G. J. Lai, Computer aided design on perforated single-layer absorbers under space constraints, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 32(5-6) (2007) 537-546.
13. M. C. Chiu, Noise Elimination of a Multi-tone Noise for a Space Constrained Room Lined with Hybrid Sound Absorbers Using a Particle Swarm Method, Journal of Mechanical Science and Technology, Vol. 28, No.9, pp. 1-13, 2014.
14.M. C. Chiu , Numerical Assessment of One-chamber Plenums Lined with Multi-layer Sound Absorbers Using a Particle Swarm Method, *Noise & Vibration Worldwide*, Vol. 43, No.3, pp. 29-47, 2012. (EI)
15. M.C. Chiu, Genetic Algorithm: New Research (one chapter contribution : GA optimization for a Space-Constrained Machine Room Using Multi-layer Sound Absorbers and One-layer Acoustical Hoods), Nova, New York, 2012.8. (ISBN: 978-1-62081-158-0)
16.科技部成果報告「以仿生演算法進行多腔共鳴調音式混合型消音器在限制空間下的最佳化設計」，(NSC 101-2622-E-235-002-CC3)，**2013**。
17.邱銘杰， 以粒子群法最佳化吸音板結構之方法，中華民國 發明專利，(發明第 I621758 號).
18. M. L. Munjal, Acoustics of Ducts and Mufflers with Application to Exhaust and Ventilation System Design, John Wiley & Sons, New York (1987).
19. D. A. Bies, C. H. Hansen, Engineering Noise Control, Unwin Hyman, UK (1988).
20. J. W. Lord, S. Rayleigh, The Theory of Sound, Dover Publicaions, Inc., New York (1945).
21. 達眾資訊(2015)，噪音控制軟體操作手冊暨範例說明(I)。

真空蒸餾機於廢液濃縮減量之技術應用

洪明忠*

摘　要

隨著科技進步帶動人類社會經濟的急速發展，雖然豐富了生活物質型態，也帶來大量的製造消費及污染廢棄。在工業製造過程中所產生的廢水廢液，含有各種有機無機重金屬輻射的污染物，已嚴重造成環境傷害。近年來的層出不窮公害污染事件，也危害到台灣的生活環境與經濟發展，所以如何減少污染廢棄物與水資源再循環利用，會是急迫面臨的重要環保議題。

工業廢水的處理方式隨各種廢水的成分複雜而多變，目前的一些技術尚無法完全克服。舉例工業金屬切削廢液處理，這是屬於高濃度化學需氧量(Chemical Oxygen Demand,COD)的廢液，如是水性廢液處理可分為物理處理、化學處理、生物處理、焚燒處理四大類。種種方法均有其缺失與侷限，如果能提取廢液中的水分再利用，達成廢液濃縮效果，『真空蒸餾機』即是應用真空蒸餾冷凝技術，其原理是通過加熱蒸發使混合物中不同成分，在不同溫度下變成蒸氣，再通過冷凝使蒸氣變成液態，來實現混合物分離的過程。

當真空蒸餾設備結合高能效的冷媒熱泵系統，是進一步朝向節能減碳的境界，因為高效率渦卷熱泵壓縮機，具有數倍的製熱能力，再透過真空裝置使蒸餾桶達到負壓狀態，在 30℃ 至 60℃ 之間，產生低溫沸騰，意味著投入一份電力可獲得 3 至 5 倍的熱量，使得此廢液濃縮設備在低耗電下使水份蒸發冷凝成水。

真空熱泵蒸餾技術應用在廢液減排減量已經有顯著的功效，能夠應用印染廢水處理、電鍍廢水處理、鹽廢水處理、電廠廢水處理、化工廠廢水處理、煉廢水處理、焦化廢水處理、中藥濃縮處理等工業領域。同時蒸餾出來的水份再回到製造設備循環利用，促使廠區內零排放的循環經濟環保管理，達成環保與經濟兼顧的目的。

【關鍵詞】真空蒸餾機、熱泵、廢液處理、水汙染防治、濃縮減量

---

*復盛股份有限公司　特別助理

一、前　言

真空蒸餾機即是應用真空蒸餾冷凝技術,其原理是通過加熱蒸發使混合物中不同成分，在不同溫度下沸騰成蒸氣，再通過冷凝使蒸氣變成液態，來實現混合物分離的過程。本文特別探討金屬加工業者所產生之水性切削廢液的處理方式，以實際操作真空蒸餾機來濃縮減量，進而評估說明其處理流程與方式，及達成的減廢經濟效益，期盼提供給產業界在廢水處理規劃上的評估參考。

二、工業廢水與水溶性金屬切削廢液

1.工業廢水分類及危害表現

有些定義會將廢水和污水分開，用廢水來指工業廢水，污水則是指日常生活產生的生活污水[1]。所以廣泛的說明工業廢水是指在生產過程中產生的廢水、污水和廢液，在廢水中會含有生產過程中的原物料及填加汙染物。

一般工業廢水的分類方式如下：

(1)化學性質分類：有機廢水與無機廢水。例如，電鍍過程的酸鹼廢液，或是礦物加工過程的廢水是無機廢水。食品或油品加工過程的廢水是有機廢水。

(2)工業產品性質分類：造紙廢水、紡織廢水、製革廢水、農藥廢水、冶金廢水、煉油廢水、機械加工廢水等。其中的機械加工廢水有來自機床加工、鑄造、車削鉋銑、塗漆、電鍍等方面排出的廢水。主要是含機械潤滑油脂、防鏽液等等物質，並可能滋生病菌，耗氧量也很高，有時內含氮有機物，對環境污染是嚴重的。

(3)污染物的主要成分分類：酸性廢水、鹼性廢水、含酚廢水、含鉻廢水、重金屬廢水、含有機磷廢水和放射性廢水等。

工業廢水對環境的破壞是相當大的，會有各種途徑來危害自然環境。

(1) 工業廢水直接流入渠道，江河，湖泊污染地表水，如果毒性較大會導致水生動植物的死亡甚至絕跡。

(2) 工業廢水還可能滲透到地下水，污染地下水，進而污染農作物。

(3) 如果周邊居民採用被污染的地表水或地下水作為生活用水，會危害身體健康，重者死亡。

(4) 工業廢水滲入土壤，造成土壤污染，或者重金屬污染。影響植物和土壤中微生物的生長。

(5) 有些工業廢水還帶有難聞的惡臭，污染空氣。

(6) 工業廢水中的有毒有害物質會被動植物的攝食和吸收作用殘留在體內，而後通過食物鏈到達人體內，對人體造成危害[2]。

2.水溶性金屬切削廢液處理方式

現有之水溶性金屬切削廢液處理可分為物理處理、化學處理、生物處理、焚燒處理四大類。

(1) 物理處理：其目的是使廢液中的懸濁物與水溶液分離。其方式有三種：比重差的沉降分離及浮游分離。利用濾材的過濾分離。利用離心裝置的離心分離。

(2) 化學處理：其是對在物理中未被分離的微細懸濁粒子或膠體狀粒子進行處理或對廢液中的有害成分用化學處理使之變為無害物質，有四種方法：使用無機有機系凝聚劑法。利用氧、臭氧之類的氧化劑或電分解氧化還原反應處理廢液中有害成分的氧化還原法。利用活性碳之類的活性固體使廢液中的有害成分被吸附在固體表面而達到處理目的的吸附法。利用離子交換樹脂使廢液中的離子系有害成分進行離子交換而達到處理目的的離子交換法。

(3) 生物處理：生物處理的目的是對用物理、化學處理都很難除去的廢液中的有機物（例如有機胺，非離子系活性劑，多元醇等）進行處理，其代表性的方法有加菌淤渣法和散水濾床法

(4) 燃燒處理：有直接焚燒法，或是將廢液蒸發濃縮之後再進行燃燒處理的“蒸發濃縮法”。

化學性質：礦物油,陰離子與非離子界面活性劑，防鏽添加劑與調和脂肪酸之混合物。					
CAS 編碼	危害物質成分之英文名稱	危害物質成分之中文名稱	濃度或濃度範圍（成分百分比）	標誌	危害影響代號
	Boric acid/ alkanolamine-condensation	硼酸/烷醇胺縮合物	0-10	Xi, N	R51/53-38
	Amine derivatives	胺衍生物	5-15	Xi, Xn	R36/37/38-22
111-76-2	Butyl glycol	丁基乙二醇	0-10	Xi	R36/38
備註：含 0.1-5.4%的硼酸（SVHC 清單） 上述所列之危害影響相關用詞解釋請參看第 16 項					

圖 1 切削液成份資料[4]

3.焚燒法與真空蒸餾法

台灣之金屬切削液用量據估計已超過每年十億公升[3]，其中估計有 50%是屬於水性切削液，是屬於高濃度的有機廢液，不僅很難被生物分解，如用物理化學法也有很大的技術成本問題。水性切削液的組成為廠家之機密配方，其複雜成分如圖 1 參考。由於有機物具有高的可燃性，因此有機廢液就是採取焚燒法進行處理。其方法理論乃是在高溫條件下將有機廢液進行氧化

分解焚燒，使其生成水、二氧化碳等物質後排入大氣，COD 的去除率可達99%以上。熱值高的有機廢液，其燃燒過程與液體燃料相似，只要保證良好的霧化效果，供給足夠的燃燒空氣，即可獲得穩定的燃燒條件。如以 COD 為處理依據，有機廢液處理方式如表 1 參考。

表 1 有機廢液之處理方式

處理方式	工作條件	適用處理對象
化學氧化法	常溫、氯或臭氧等強氧化劑	濃度非常低的廢液
生物處理法	無毒	COD＜10,000mg/L
氧化法	高溫、高壓、閉式	10,000mg/L＜COD＜100,000mg/L
焚燒法	高溫	COD＞100,000mg/L

金屬切削廢液的 COD 值在 200,000 mg/L 濃度的條件下，所產生的熱值範圍約介於 700~1,800 kcal/kg。因此，燃燒時所耗用的燃料油成本亦相當高，處理此高濃度有機廢水 1 公噸所需的燃油成本約為 3,000~5,000 元[5]，現在台灣委外環保業者處理之成本尚需考量運輸和空氣污染防制成本，其費用將在 10 元~30 元/公斤，對於業者是很大的環保處理成本，另外排碳量對於地球溫室效應更加嚴峻危害。

金屬切削液之高油份含量，其熱值高更易進行濃縮後之焚燒處理。對於水分含量高的有機廢液，直接送入爐內焚燒會降低廢液的焚燒效果、增加輔助燃料的供給量、提高焚燒爐的運行成本。一般認為金屬廢液能在濃縮條件下，其燃值可以更加提高，如 COD≥100,000mg/L、熱值≥2,500kcal/kg 的有機廢液或有機成分質量分數≥10%的有機廢液採用焚燒法處理較其他方法更加經濟、合理。因此，焚燒前應採用蒸發或萃取法將稀廢液濃縮，更有利於焚燒作業。

真空蒸餾濃縮技術是通過加熱蒸發使混合物中不同成分，在不同溫度下變成蒸氣，再通過冷凝使蒸氣變成液態，來實現混合物分離的過程。一般水性切削液是稀釋 20 倍左右使用，再進一步考量原液的水含量，可見被處理的廢棄切削液的組成中，含有大量的水分，如果將水分蒸餾分離出來，則對後處理的廢水處理負擔將減輕許多。蒸餾設備有大氣蒸餾和真空蒸餾兩種，其中的真空蒸餾是透過真空裝置使蒸餾系統達到負壓狀態，正常操作在 30℃至 60℃之間，產生低溫沸點，其蒸餾的熱能可來自低階的熱源，有業者就結合熱泵機組的先天具有數倍的製熱能力，來投入此熱源製造，意味著投

入一份電力可獲得 3 至 5 倍的熱量，使得此真空濃縮設備在低耗電下，促使水分蒸發冷凝成水。最終濃縮減量廢液再委外實施焚燒處理，可減輕環保廢棄物之處理負擔，真空熱泵蒸餾法是目前處理高濃縮的切削廢液，較理想的經濟環保方案選項。

三、真空熱泵蒸餾技術簡介

1.系統原理概述

蒸餾是有機化學上所常用的一種分離(separation)及純化(purification)方法，其中包括了氣化(vaporization)和凝結(condensation)兩個程序。蒸餾當液體獲得足夠的能量，再沸點時完全氣化，經過冷凝管凝結成為液體，然後收集的過程，稱為蒸餾。簡單蒸餾的方式是用於將揮發性的液體與不揮發性的物質分離，也可以應用於分離兩種或兩種以上沸點相差較大的液體化合物。

液態會有液氣平衡現象及蒸氣壓的沸點關係，說明如下。

(1)液氣平衡：在某一定的溫度之下，液體表面有一定的分子數目，因為得到足夠的熱能而蒸發成為氣體，同時也有一定數量的液體分子應未失去了能量而凝結成為液體，兩者成為一個平衡狀態。

(2)蒸氣壓與沸點：平衡時，液體表面上的壓力稱為該液體的蒸氣壓(vapor pressure)，溫度越高，其蒸氣壓越大，當液體表面的蒸氣壓與外界大氣壓力相等時的溫度稱為該液體條件時的沸點。

蒸餾的原理是根據拉午耳定律，溶劑若含有非揮發性的溶質，其蒸氣壓會降低，因此蒸餾的溫度常受到液體中所含其他成分存在的影響，而可能與真正的沸點稍微不同。若混和溶液之成分均為其他揮發性的液體時，蒸氣壓為其他各組成成分之和，在同一溫度下平衡的氣相與液相，氣相的成分中具有更多的高揮發物質。

真空蒸餾(vacuum distillation)原理：液體的沸點隨著外界的壓力不同而改變，所以當外界壓力降低時，液體的沸點也跟著降低，所謂的真空蒸餾就是在低壓下進行不同液體的分離作業。真空蒸餾的優點是可避免化合物再高溫時受熱而分解。此外，所需的溫度較低，可以使用較低溫的熱源，操作較為安全與節能效果。

2.熱泵高效原理

熱的流向是自然地從一個高溫流向較低的低溫。然而；熱泵就是強迫這一個逆方向循環，熱泵可以將周圍的環境能量，如空氣、地面或水、自然熱源或人造熱源傳遞到所需的建築物空間或工業應用。為了將熱源運輸到散熱

器，需要外部能源驅動熱泵。理論上，由熱泵產出的總熱量等於從熱源，加上供給熱泵的能源。電驅動的熱泵在各式領域的應用時，例如供應 30kW-h 的熱，只要 6 至 10kW-h 的電力。所以熱泵的高製熱能源效率來配合真空蒸餾的混合液體分離，將對廢液濃縮減量有十足的效益貢獻。

目前的所有主要熱泵機組運作是蒸氣壓縮式和吸收式熱泵。現在以蒸氣壓縮式熱泵來說明其熱力循環原理，如圖 2 之基本冷凍循環原理圖。主要由四個組件構成：壓縮機、冷凝器、蒸發器與膨脹閥，內部充滿揮發性液體，稱為工作液或冷媒，冷媒蒸氣受壓縮機壓縮產生高溫高壓蒸氣，流入冷凝器因排熱而凝結成冷凝液，經膨脹閥流入蒸發器內蒸發膨脹成蒸氣而產生吸熱效應，蒸氣再被壓縮機吸入繼續進行壓縮，構成一閉合迴路。整個現象是熱能在蒸發器處被吸收，然後在冷凝器處被排出並進行收集與利用，凝聚有用的熱量，或是冷量而構成一個熱的移動過程[6]。如圖 3 所示。

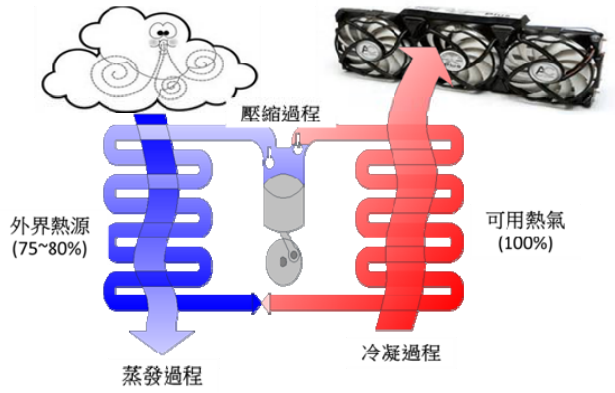


圖 2 基本冷凍循環原理

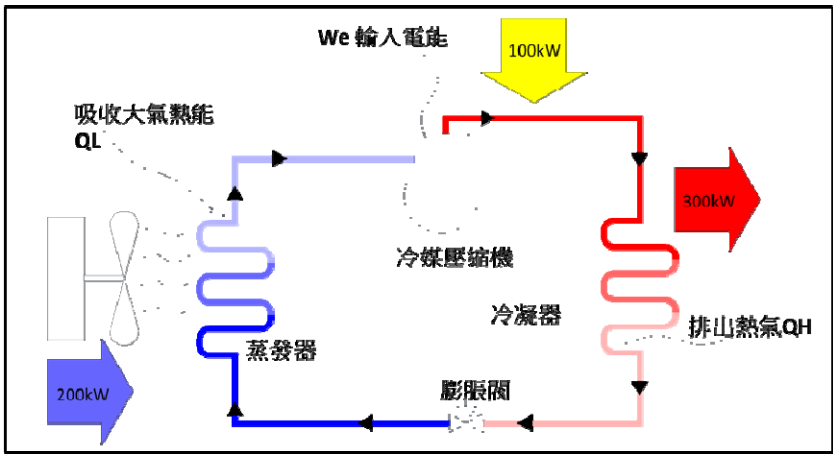


圖 3 熱量搬運示意圖

3.真空熱泵蒸餾系統流程

真空蒸餾結合熱泵設備之流程如圖 4 所示，其運行路徑簡述如下[7]：

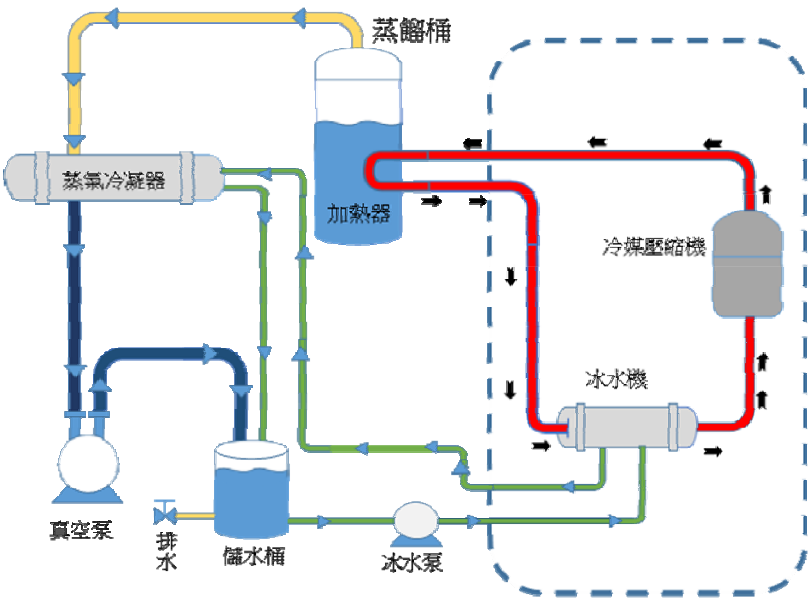


圖 4 真空熱泵蒸餾系統流程圖

(1) 原液運行路徑：

將切削廢液注入真空蒸餾桶中，可以使用真空泵的真空效應而將原液吸取進入水槽內，或是用水泵將外部原液加壓而注入水槽內。當液面達到標準設定位置時，則停止注入作業。可執行蒸餾桶的加熱程序，溫度到達真空下的沸點時，原液即能有沸騰現象，將低沸點的液體蒸發出去，待原液濃度達到用戶要求時，即可將濃縮液由下方的管道向外排出處理。

(2) 冷凝水運行路徑：

蒸餾桶加熱產生的水蒸氣進入冷凝器中，被冷卻水冷凝而形成液體，流入水封式真空泵內，由真空泵排入儲水桶中，冷凝水經設備中的系統過濾之後而排出設備外。

(3) 冰水運行路徑：

熱泵機組製造出低溫的冰水循環路徑，冰水將進入蒸氣凝結器進行熱交換，冰水吸引蒸氣之熱量，提升了溫度進入儲水桶內，再由冰水循環泵抽取入熱泵機組冰水器，使冰水器又製造出低溫冰水，再進行蒸氣凝結器完，重複執行冰水循環系統。

(4) 冷媒運行路徑：

冷媒經由冷媒壓縮機壓縮出高溫高壓的氣態冷媒，此高能階的冷

媒進入蒸餾桶中的加熱管，形成加熱的熱管，熱管在原液槽中產生放熱效應，意味冷媒放熱後形成高壓中溫的液壓形態，透過冷媒膨脹閥的等熵降壓作用，使冷媒轉變成低壓低溫的液態冷媒，進入冷水器中，因吸熱反應而蒸發成低壓氣態冷媒，再由壓縮機的吸入口進入壓縮機，週而復始的冷媒循環系統。

(5) 高濃度排放：

系統內的蒸餾內的原液經蒸餾作業，將使原液的濃度增加，當濃度達成設定需求時，將由儲槽的最低點排放，再由用戶收集儲放處理。

四、切削廢液濃縮處理案例

1.廢液特性

有一機械零件加工廠之水溶性切削廢液，其切削液廢水主要來源於CNC 機台產生腐敗、性能降低之廢水。切削液廢水呈乳白色，其中含有大量的礦物油、動物油和植物油，和油性劑、表面活性劑、乳化劑、防腐劑等各種有機無機添加劑，COD、油等指標很高，毒性大，難以用一般汙水處理設施處置，大都是採用委外合格環保處理業者代處理，如果沒有妥善管理廢液，則會對環境造成極大的危害。高濃度廢切削液之汙染特性如表 2 所示。

表 2 廢切削液汙染特性

廢液種類	汙染來源	廢液量(公噸/月)	廢液水質(mg/L)
切削廢液	切削廢液中含有機台滑道油、工件防鏽油、金屬表面生鏽物、油漆等等高濃度之有機液體。	10	COD>200,000~280,000

原先該加工廠之切削廢液是集中收集之後，再委外運輸環保處理，其處理流程：CNC 切削水→油水分離→廢液收集→儲存區→槽車運輸→廢棄物處理場→焚燒處理。

2.濃縮減量評估

該廠每月產出之高濃度廢切削液約 10 公噸，而廢液來自 CNC 機台，其COD 濃度約在 200,000~280,000mg/L，為達成廢液濃縮減量之 ISO 環安衛管理指標，自 2016 年起採用真空蒸餾設備來進行運作評估，包括經濟效益、投資回收及水資源回收再利用，確認真空蒸餾之技術應用，設備運作位置如圖 5 所示。



圖 5 真空設備實際操作現場

(1) 真空蒸餾濃縮減廢計畫

真空蒸餾機扮演著資源分類的功能角色，將廢液中之水分蒸餾而出，同時廢液濃縮成更高 COD 值之有機溶液，經實測結果，濃縮率達到 15 倍容量，而回收水再回用至設備系統之中，其處理流程示意圖如圖 6 所示。

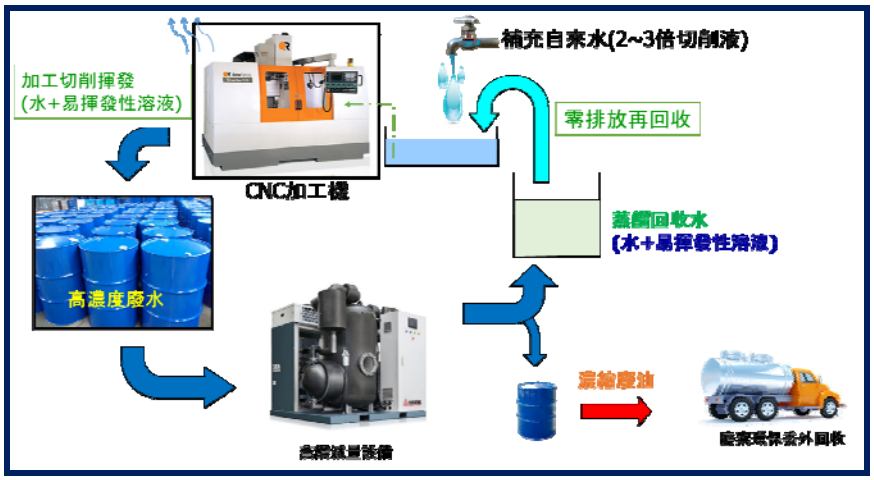


圖 6、蒸餾處理廢液流程示意圖

(2) 水資源再利用

切削廢液經真空蒸餾設備之濃縮減量為 1/15，其處理前之 COD 濃度為 220,000mg/L，蒸餾出水 COD 之水質檢驗為 3,090 mg/L，處理前後之外觀顏色如圖 7，顯示 COD 去除率為 98.5%，應是各式廢液處理法中較高之處理成效。從處理前後之檢驗數據中解讀，金屬離子更大量減少，如表 3 所示。該廠將蒸餾出水再回用至加工機台之水補充稀釋使用，達到水資源循環利用，設備零排放水，減輕廠區汙水處理系統之處理負荷。

表 3 廢切削液處理前後之水質檢驗

檢驗項目	檢驗值		單位	檢驗方法	備註
	處理前	處理後			
pH	9.1	8.1	-	NIEA W424.52A	
COD	220,000	3,090	mg/L	NIEA W515.54A	
總油脂	6920	0.6	mg/L	NIEA W505.52A	
硝酸鹽氮	6.05	0.06	mg/L	NIEA W415.53B	
錳	4.53	ND	mg/L	NIEA W306.55A	MDL=0.026
鐵	192	<0.1	mg/L	NIEA W306.55A	MDL=0.034
濁度	12,700	0.85	NTU	NIEA W219.52C	自來水<1
導電度	4,530	465	μmho/cm	NIEA W203.51B	飲用水 50~1500
總溶解固體物	2,715	228	mg/L	NIEA W210.58A	
懸浮固體	7,030	<2.5	mg/L	NIEA W210.58A	
總硬度	594	ND	mg/L	NIEA W208.51A	MDL=1.9



圖 7 真空蒸餾前後之廢切削液外觀狀況

3. 減廢成效及成本分析

目前高濃度 COD 廢水大多採分流定量注入既有廢水處理系統處理，或委託代處理業處理[8]，業者經由真空濃縮作業之後，大幅減少廢液處理工作與委外環保處理費用，評估投資成本可在 1~2 年內回收，投資分析如表 4 所示。

真空熱泵蒸餾技術應用在廢液減排減量已經有顯著的功效，尚能夠應用印染廢水處理、電鍍廢水處理、鹽廢水處理、電廠廢水處理、化工廠廢水處理、煉廢水處理、焦化廢水處理、中藥濃縮處理等工業領域，是值得投資的設備。

表 4 減廢成效及投資分析

		委外處理	真空熱泵濃縮設備
設置成本		N/A	約 2,000,000 元
操作成本	電費	N/A	9,330 公斤 x1 元/公斤 =9,330 元
	委外處理費	10 公噸/月 x16,000 元/公噸=160,000 元	0.67 公噸/月 x16,000 元/公噸=10,720 元
	設備維護費	N/A	5,000 元
支出總費用		160,000 元	25,050 元
每月節省費用		134,950 元	
每年節省費用		1,619,400 元	
回收年限		1~2 年	

五、結　論

面對工業廢水汙染環境是眼前急迫的議題，除了在環保法令法規要求下，業者也承擔著委外處理費用的節節上漲，造成很大的經營壓力，唯有將廢水減量是一途徑。

真空蒸餾原理加上高效能之熱泵製熱效率，是非常環保節能的廢水處理方案，當金屬切削廢液經真空蒸餾機處理之後，可以大比例濃縮廢液量，其 COD 去除率達 98%以上，降低廠區汙水處理系統之負荷。另一方面在經濟效益也是相當明確顯著，幫業主節省大筆費用，其設備投資成本可在 2 年內回收，是值得評估的環保處理方案。

業者需朝『零排放』的綠色製程目標推動，在低能低耗條件下，妥善管理廢液來降低對大自然的衝擊污染，且循環經濟水資源再利用，達成環境與經濟兼顧的條件。

六、參考文獻

1.「廢水」,維基百科,自由的百科全書,2017 年 1 月。

2.徐勇鵬等,「生產廢水回流對低濁原水淨水工藝影響實例分析」,北京工業大學學報,2015 年 8 月。

3.張書奇,「奈米乳化液作為新式金屬切削液之應用研究」,中興大學,2008 年。

4.切削液物質安全資料表,台灣福斯企業股份有限公司,2013 年 2 月。

5.司洪濤、林樹榮、李怡萱,「化工業高濃度有機廢水處理成功案例」,環保技術與法規資訊電子報,2004 年。

6.洪明忠、陳昱志,「雙段高效率熱泵機組的評估與應用」,中華水電冷凍空調期刊,2014 年 5 月。

7.復盛公司真空蒸餾機技術手冊,2017 年 7 月。

8.吳典嬉,「機械蒸氣再壓縮系統廢水處理技術及案例介紹」,經濟部工業局產業資訊網。

國家圖書館出版品預行編目

綠色技術與工程實務研討會論文集. 107 年 / 經濟部工業局, 財團法人台灣產業服務基金會著. -- 初版. -- 臺北市 : 工業局, 產業服務基金會, 民 107.11
面 ; 公分
ISBN 978-986-05-7696-2 (平裝附光碟片)
1.環境保護 2.職業衛生 3.文集
445.907 107020825

107 年綠色技術與工程實務研討會論文集

出版日期：中華民國 107 年 11 月
發 行 人：呂正華
總 編 輯：凌韻生
審查委員：李公哲、李育明、馬小康、張祖恩、張添晉、歐陽嶠暉、鄭福田、顧洋(依姓氏筆劃排列)
編輯企劃：陳良棟、王義基、賴俊甫、陳見財、陳志中、陳志銘、葉雅馨、薛玉佳、陳靖瑜
發 行 所：經濟部工業局
出 版 所：經濟部工業局
台北市信義路三段 41-3 號
TEL：(02)2754-1255 FAX：(02)2704-3753
https://www.moeaidb.gov.tw
財團法人台灣產業服務基金會
台北市四維路 198 巷 39 弄 14 號 1 樓
TEL：(02)2784-4188 FAX：(02)2784-4186
https://www.ftis.org.tw
版次：初版
GPN：1010702218
ISBN：978-986-05-7696-2
其他類型版本說明：本書另有電子版本，同時刊載於 http://proj.ftis.org.tw/eta/
展 售 處：國家書店：台北市松江路 209 號 1 樓(02-2518-0207)
http://www.govbooks.com.tw/
五南文化廣場：台中市軍福七路 600 號(04-2437-8010)
http://www.wunanbooks.com.tw/
美工排版：財團法人台灣產業服務基金會
印刷承製：偉新影印社
定 價：新台幣伍佰元整
著作權利管理資訊：經濟部工業局保有所有權利。欲利用本書或部分內容者，需徵求經濟部工業局同意或書面授權。
聯絡資訊：圖書室(02)2754-1255 轉 3916