



# 工業污染防治

Industrial Pollution Prevention and Control





中華民國七十一年一月創刊

中華民國一一二年六月出刊

總編輯：吳振華

江康鈺、吳義林、李公哲、林文印、林凱隆、胡憲倫、凌永健、

編輯審：馬鴻文、康世芳、張添晉、陳士賢、劉鎮宗、歐陽嶠暉、鄭福田

查委員：顧洋(依姓名筆畫順序)

企劃：陳良棟、潘建成、王義基、洪萱芳

執行編輯：陳見財、吳宜樺、莊茂森、莊倫綱、陳筱薇、詹奇君

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

網址 <https://www.moeaidb.gov.tw/>

財團法人台灣產業服務基金會

台北市大安區106四維路198巷39弄14號1F

TEL：(02)2784-4188

FAX：(02)2784-4186

網址 <https://www.ftis.org.tw>

行政院新聞局出版事業登記證

局版臺誌第三一四七號

中華郵政北字〇五二七號

執照登記雜誌交寄

設計印刷：致琦企業股份有限公司

～ 本刊文章版權所有，非經同意不得轉載 ～

～ 本刊文稿屬個人學術發表，不代表經濟部工業局立場～



# 工業污染防治

Industrial Pollution Prevention and Control



# 157 工業污染防治

## 廢（污）水處理類

無機與有機混凝劑配方提升石材加工循環用水處理之潔淨度

..... 曾坤斛 1

廢水處理場改善生物處理設備提升氨氮去除能力實場案例

..... 段紀義、蔣春茂、高鴻遠 17

## 環境管理規劃類

南亞公司乙二醇廠直接 CO<sub>2</sub> 減量改善 ..... 林定宗、蔡鎮宇、陳世翔 39

## 空氣污染與噪音類

水泥窯採生質燃料分段燃燒之脫硝減碳效益檢討

..... 吳宗德、郭子豪、張家驥、陳志賢、陳進益、王義基 53

石化業 RTO 工安案例分析及設計操作建議

..... 林楷傑、郭子豪、吳郁君、蔡明曉、王義基 71

膠帶業排氣二次濃縮回收技術..... 管大慶、張瑞琪、許正平 97

## 廢棄物類

印刷電路板廠含銅蝕刻廢液回收技術及工程設計

..... 林錕松、陳擷仁、蔡瑋晉、謝昀晟、林祐生、李瑩婕 111



## 本期簡介

「工業污染防治」刊物（以下簡稱本刊物）自民國 71 年發刊至今，已出版 156 期，共刊載 1,833 篇技術論文，為目前環工界歷史最悠久之技術刊物，提供國內產、官、學、研環保人員之專業發表平台。

近年來，國內社會大眾、環保團體及輿情均相當重視各項環保議題，且中央及地方環保主管機關亦積極制修定環保法規。產業界為因應此趨勢與符合法規要求，需多元落實各類工業污染防治（制）技術，據以改善製程及提升管末處理設施效能。為響應環保，本刊物以電子化方式，置於工業局永續發展組委辦之「產業綠色資訊網」，供各界瀏覽下載。

112 年度之文稿範疇包含空污防制及案例、節水廢水回收再利用、廢水及重金屬處理技術、碳中和、資源循環及減碳行動、土壤與地下水整治、毒性化學物質管理、永續發展策略、生命週期評估、減碳管理議題、再生能源發展與應用及淨零碳排。本期共收錄 7 篇，分別撰述「無機與有機混凝劑配方提升石材加工循環用水處理之潔淨度」、「廢水處理場改善生物處理設備提升氨氮去除能力實場案例」、「南亞公司乙二醇廠直接 CO<sub>2</sub> 減量改善」、「水泥窯採生質燃料分段燃燒之脫硝減碳效益檢討」、「石化業 RTO 工安案例分析及設計操作建議」、「膠帶業排氣二次濃縮回收技術」、「印刷電路板廠含銅蝕刻廢液回收技術及工程設計」，作者慨賜宏文，提供寶貴經驗，特此致謝。

廢(污)水處理類

## 無機與有機混凝劑配方 提升石材加工循環用水處理之潔淨度

曾坤斛\*

### 摘 要

石材加工產業大部分多採用傳統高塔式自然沉澱或添加單一高分子有機聚合物藥劑的方式來處理製程產生的加工漿水；然目前加工設備技術不斷提升，使得水體性質已成為含有高密度且粒徑細小的膠體漿水，故自然沉降與添加單一高分子有機聚合物藥劑的處理方式已無法解決水質潔淨度與高鹼性廢水的問題。

因此，本研究藉由不同的無機和有機混凝劑種類及配方，透過瓶杯試驗 (Jar Test) 模擬現場水處理單元混凝 / 膠凝加藥程序、低混凝強度以及添加量，再經交互比對分析後，掌握關鍵添加量、膠體變化情形以及膠羽沉降速率。經多組實驗測試結果發現，當添加比例為 1:0.025:12.5(漿水<sub>公升</sub>:無機混凝劑<sub>毫升</sub>:有機混凝劑<sub>毫升</sub>)時，無機機混凝劑可讓石材漿水內膠體粒子降低其穩定性，且亦可同時讓原 pH 8~9 的石材漿水降至 pH 6~7 之間。再經添加有機混凝劑而產生架橋作用模式，讓有機混凝劑與膠體表面位置發生吸附作用的官能基，形成體積較大、質量較重且易於沉澱的「膠體 - 聚合物 - 膠體」複合結構體膠羽，因而達到懸浮微粒與膠體去除率 98~99% 的效果。

【關鍵字】石材加工、凝膠凝技術、無機混凝劑、有機混凝劑、循環用水

\* 財團法人石材暨資源產業研究發展中心

助理研究員

### 一、前言

依據聯合國公布 2020 年度的世界水資源發展報告書 (World Water Development Report, WWDR)「水資源與氣候變遷」內容提出警告，全球上億人口可能因氣候變遷導致衛生水源極度短缺，這樣的災難風險有大有小，有的會立即造成傷害，有的會影響長遠；有些對不同地區與族群造成的衝擊不一，有的卻無人倖免。

近年來，人民對於環保意識的提升，以及環保相關法規漸趨嚴格，且面對水資源短缺的嚴峻課題，對於需要大量用水的石材產業，為建立環保的社會企業形象，業者大多選擇將廠內的水循環使用。然而隨著加工製程設備的技術與效能提升，鑽石多索鋸或是新式大板表面研磨等設備逐漸普及，石材於加工過程產生的製程排水成分漸趨單純，但水中所挾帶的石材微粒粒徑，卻是漸趨細小化。當水中粒子粒徑過小的狀態之下，可能因為粒子表面電性相斥力過強，不易形成膠羽沈澱，而導致廢水處理的效率不佳，進而影響製程回收 / 循環用水的潔淨度。若當製程回收 / 循環用水帶著未沈澱的懸浮固體再次進入加工製程中，將直接導致加工設備的損耗提升，以及增加設備異常發生率 (如鑽石索鋸跳繩，或是表面研磨出現異常刮痕等)，造成石材製品的成本提升與品質下降等，故投入石材加工循環應用技術的開發，協助石材產業製程用水的品質提升，以及相關支援性技術的改善，實為產業目前極為重要的需求。

目前國內石材加工製程用水處理技術，大多是以高塔式沉降，結合壓泥機進行污泥濃縮程序為主。但目前因加工業者對所使用混凝或膠凝劑不熟悉，其成分組成與操作參數皆掌握在原料商，故操作程序皆以經驗式為主，其處理效果優劣無法有效的掌握。因石材種類更加繁雜，鋸切或研磨不同色系的石種，其水質即有顯著的差異。經廠商實地訪視後得知，許多業者在目測水質狀況不佳時，大多選擇提高混凝 / 膠凝的藥劑量，或是直接提高藥劑濃度 (如直接將藥劑加倍等)，如此狀態之下，除了無謂地額外添加藥劑，若混凝 / 膠凝於水中的濃度過高，將會導致水中的懸浮固體物的界達電位 (Zeta-potential) 反轉，更無法有效地沉降，除了造成處理成本的增加 (藥劑支出成本提高、混凝效果不佳、污泥水分過高無法壓餅、污泥水分過高重量提升…等)，因極性反轉所導致的水質狀況不佳，其處理方式將更為繁複 (如更換混凝劑種類、立

即停止加工狀態…等)，且通常在這樣的狀態之下，水中的酸鹼度值 (pH) 也會受到影響。

## 二、研究問題與方法

### 2.1 現況背景說明

因天然石材 (大理石、花崗石等) 於加工過程均使用大量清水沖洗，故其製程必將產生挾雜大量石材微粒、鋼砂及鐵屑等的懸浮固體廢水，如圖 1。以鋼砂拉鋸加工單元為例，因過程使用鋼砂和石灰，導致水體的鹼度及懸浮固體含量相當高；另製程中的鑽石拉鋸、磨石和高壓噴槍亦均需使用大量之清水，因此石材加工過程所產生的廢水為低有機物、高鹼度、高懸浮微粒、大粒徑懸浮微粒及水色灰濁 (顏色視石材種類而定) 的狀況。此外，先進和傳統加工技術所產生的廢水性質主要之差異為懸浮微粒含量增加及懸浮微粒粒徑變小，這也是目前業者處理技術遭遇最具挑戰之問題。

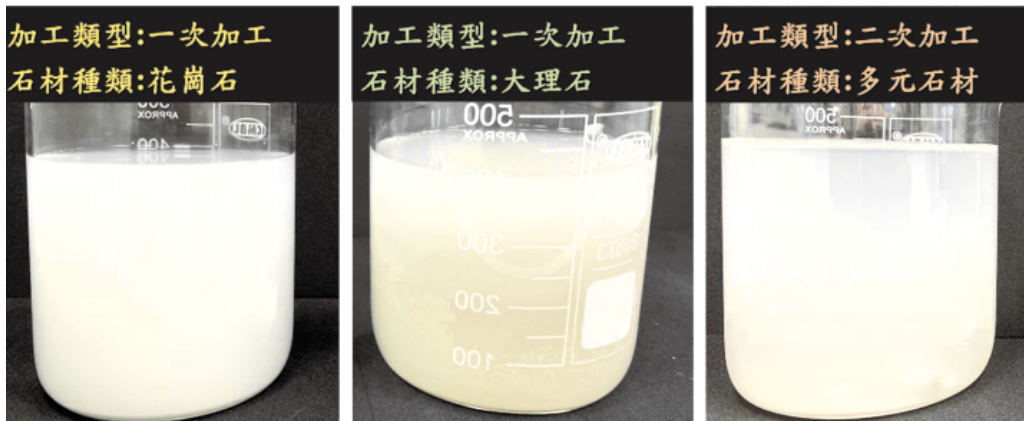


圖 1 不同加工類型及石材種類暨小粒徑懸浮微粒廢水實際圖

註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/>

#### 4 無機與有機混凝劑配方提升石材加工循環用水處理潔淨度

目前業者仍以處理傳統加工技術之廢水性質模式來面對因先進技術所產生之高鹼性、高密度且小粒徑的懸浮微粒污水。傳統加工技術以鋼砂拉鋸和鑽石多索鋸等單元產生粒徑較大且質量較重的固體物，業者通常以成本較低的自然沉降方式，藉由水力停留時間的增加，而達到懸浮微粒沉降的效果，但面對先進製程技術所產生之高密度且小粒徑的懸浮微粒污水，其方式對於懸浮微粒去除效果有限（如圖 2）。又因自然沉降的處理方式無法解決水質高鹼度問題，往往造成違反放流水標準而遭到取締與罰鍰；另一處理方式則是以混凝和膠凝技術，再經高塔式污泥重力濃縮槽之重力沉降，回收上層澄清液至製程（拉鋸、磨石及高壓噴槍等單元）再利用，但因目前大部分業者僅以膠凝方式處理製程廢水，其處理過程採大量添加高分子有機聚合物的方式，致使原本無機成份的水質反而因累積越來越多之有機成份，導致回收之沉澱槽上層澄清液仍含有大量肉眼可看見的懸浮微粒，使得回收至研磨單元使用，將造成石材表面產生不必要的刮痕及減少設備的使用壽命；且輸送回收水之管線經常有堵塞現象發生，造成常態性的管線更換成本增加。因此，面對先進製程技術所產生的廢水，該如何優化現有處理技術與參數之調整，讓再生用水的品質提升進而減少產品與設備的不良率是值得我們深思的問題。



圖 2 國內某石材廠採自然沉降之製程回收水狀態圖

## 2.2 研究理論基礎

細小的膠體難以利用重力的方式來進行沉降，且石材產業製程廢水之膠體表面附著大量氫氧根離子，使得膠體帶有負電荷及靜電力，這樣的情況使得膠體產生相互排斥的現象，又因膠體間藉由凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 所引起的吸引力亦小於排斥力，故導致膠體間不容易產生碰撞而穩定存在水中，如圖 3 所示。此現象即是石材產業先進加工技術所產生的廢水或製程所使用的再生水僅透過自然沉降或膠凝程序處理，造成再生水體混濁且可能用於石材表面研磨將產生不必要刮痕之原因來源。

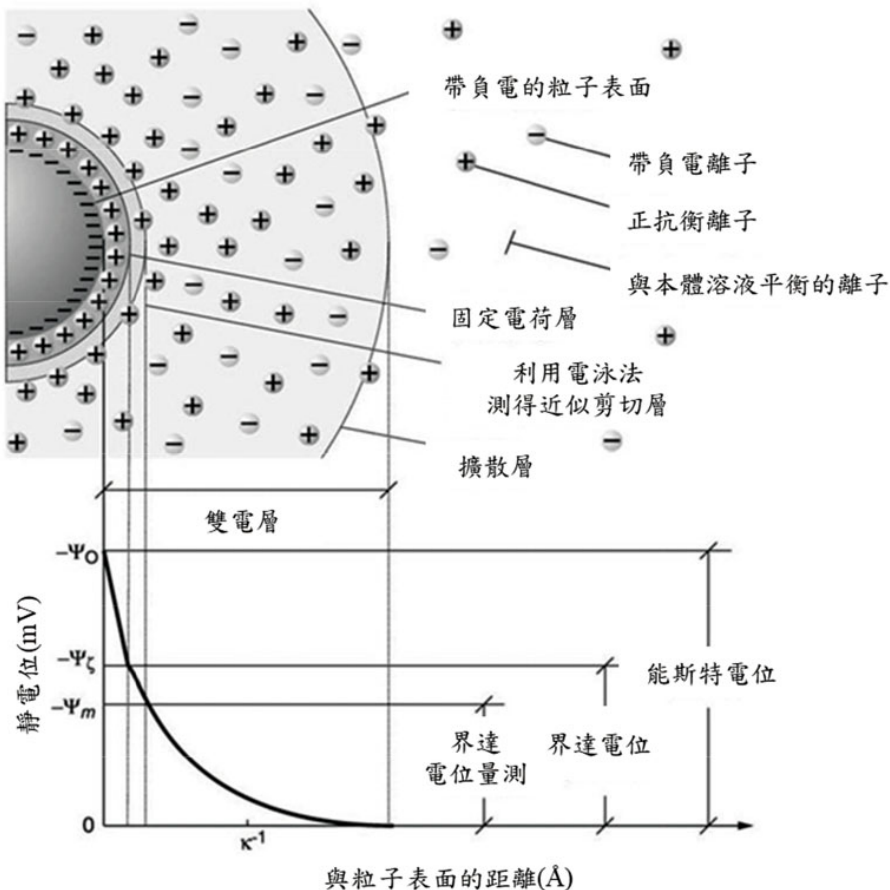


圖 3 膠體表面電荷分佈情況示意圖 (資料來源：Mikko Vepsäläinen. PhD Thesis)

混凝 (Coagulation)/ 膠凝 (Flocculation) 技術是目前去除水中膠體顆粒相當重要且有效的處理程序之一。混凝程序主要目的是藉由化學混凝劑的添加，使其電雙層的擴散層裡正電荷離子濃度增加，即可壓縮擴散層且降低靜電排斥力，因而讓膠體粒子可藉由凡得瓦力的吸引力互相接近，此時能量障礙降低，使得膠體互相碰撞而凝聚。混凝程序去除膠體穩定性之機制主要可分為 4 種，如圖 4，且通常是藉由 2 種以上機制來達到去穩定性之效果：

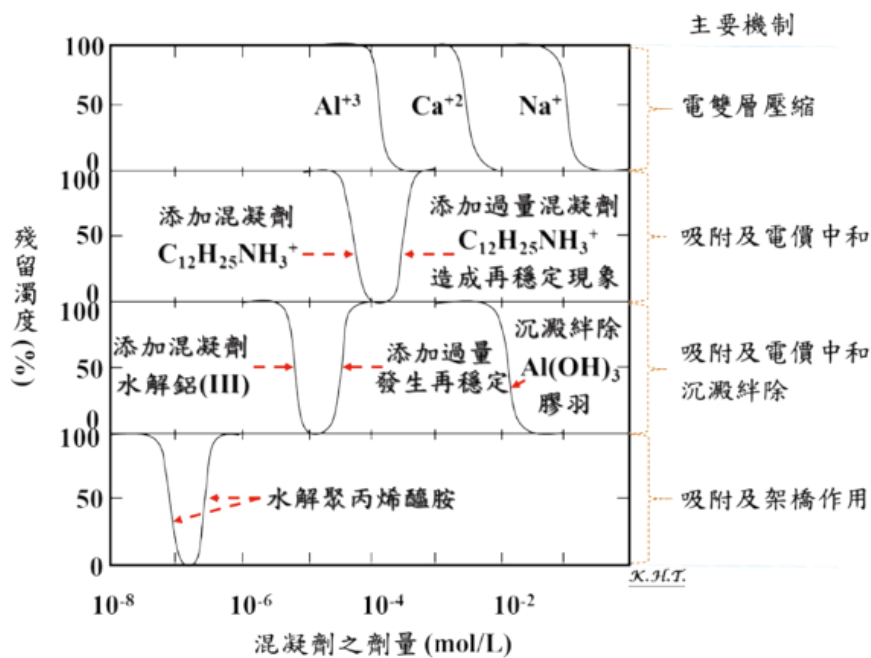


圖 4 混凝程序去除膠體穩定性 4 種機制概況圖

1. 電雙層壓縮 (Double Layer Compression)

因電解質和膠體表面僅有靜電吸引力，所以當二者同時帶有相同電荷時，將會有相互排斥的現象發生，反之則互相吸引。此類高濃度與膠體帶相反電荷之電解質加入膠體溶液中時，擴散層需要和膠體表面保持電中性的體積會變少，且膠體表面電雙層厚度會因電解質的濃度增加而減少，因此減少其排斥力，使其膠體粒子可互相接近克

服能量障礙而凝聚，如圖 5。

根據 DLVO 理論 (Derjguin & Landau & Verwey & Overbeek)，臨界混凝濃度 (Critical Coagulation Concentration；C.C.C.) 為所加入電解質離子價數之六次方成反比。也就是說，當添加離子價數越高的電解質時，其臨界混凝濃度僅需低濃度即可達到去除膠體穩定性之目的，且效果與膠體粒子的濃度無關。舉例來說，利用分別含有鋁、鈣及鈉三種不同價數離子的電解質，去除含有膠體溶液之濁度時，倘若須達同一效率的狀況下，此時含有不同離子之電解質所需的濃度為  $Al^{3+} < Ca^{2+} < Na^{+}$ ，又因電解質僅可能降低膠體本身之界達電位，並無法改變其表面電位能，故若加入過量的電解質並不會使膠體產生再穩定之現象。

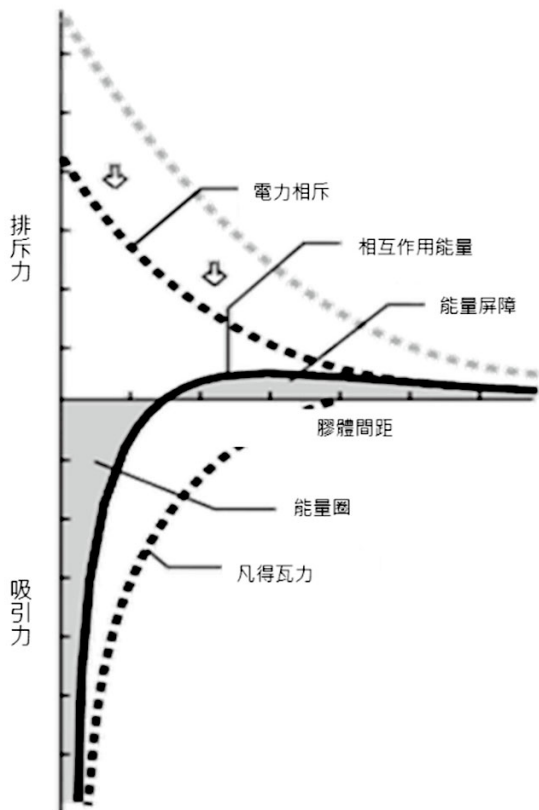


圖 5 電雙層壓縮能量作用曲線圖 (資料來源：Zeta-Meter, Inc)

### 2. 吸附及電價中和 (Adsorption and Charge Neutralization)

當添加可產生水解產物之混凝劑於膠體溶液時，膠體粒子的穩定性將會因吸附相反電荷之水解產物而降低。但若於添加最佳劑量後，再持續增加劑量，將會因過量吸附造成電性逆轉而達到再穩定狀態，故此混凝現象僅限於某一混凝劑之特定濃度範圍內發生，且其臨界混凝濃度和膠體的表面積或濃度存在正比的相關性。

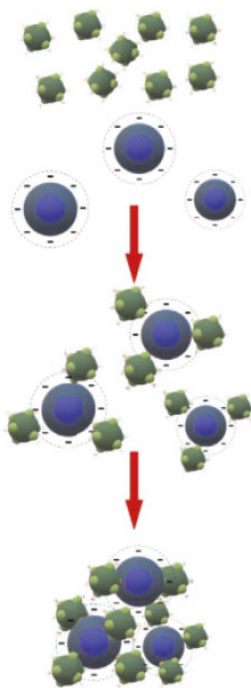


圖 6 電價中和示意圖 (資料來源：Yongjun Sun et al.)

### 3. 沉澱絆除 (Enmeshment in a precipitate)

膠體溶液因添加過量相反電荷混凝劑之水解產物，造成電性逆轉成為再穩定狀態，此時若再繼續提升混凝劑之劑量，使其金屬離子濃度和膠體溶液存在的氫氧根離子濃度乘積超過金屬氫氧化物之溶解度常數時，膠體粒子將以本身做為核心形成金屬沉澱物，故混凝劑的臨界混凝濃度與膠體粒子濃度存在正比關係，藉由金屬沉澱物之沉澱過程將膠體去除，即為沉澱絆除。

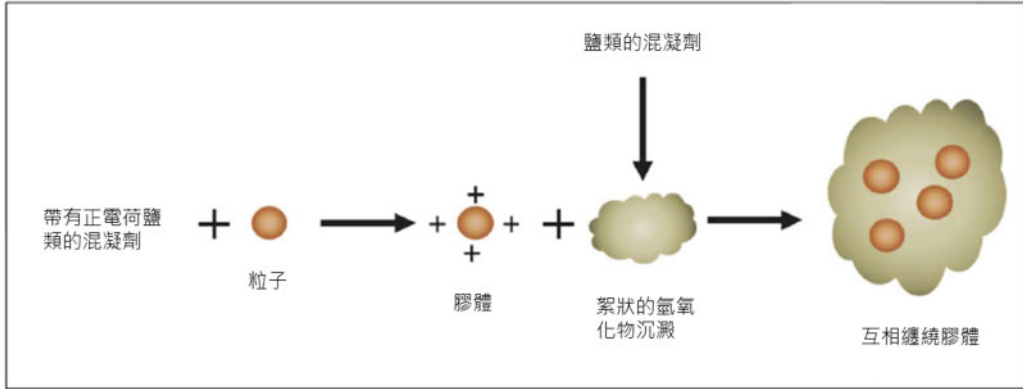


圖 7 沉澱絆除示意圖 (資料來源：Megan Sharntell Schalkwyk et al.)

#### 4. 吸附及架橋作用 (Adsorption and Interparticle Bridging)

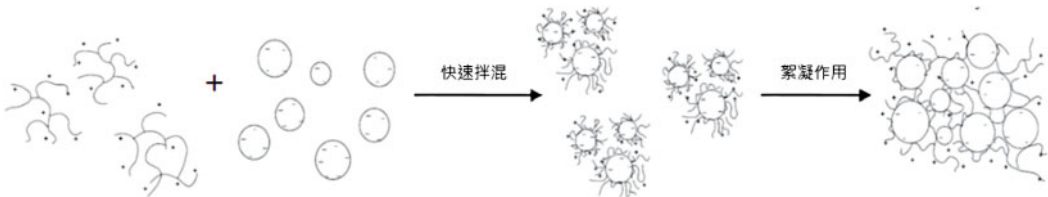


圖 8 架橋作用示意圖 (資料來源：Jr-Lin Lin et al.)

目前業界和許多化工文獻上，常對膠凝程序之解釋有不同見解，亦經常將二者合併說明。綜觀來說，混凝程序係指添加金屬氫氧化物的混凝劑，再以快混方式讓混凝劑在短時間內和膠體互相碰撞，並透過前述不同之機制產生膠體的去穩定現象，而讓膠體表面之界達電位被中和；膠凝程序則是於膠體本身之界達電位未改變的情況下，透過添加有機高分子聚合物，讓其鏈狀結構吸附於膠體表面，同時再以速度坡降之慢混方式讓以去穩定的膠體再次相互碰撞，並藉由架橋作用形成體積較大且緻密、易沉澱之“膠體 - 高分子聚合物 - 膠體”複合結構膠羽。

綜合上述觀點，再生水處理單元若可同時設置混凝和膠凝程序，且規劃完善之水力停留時間、調整合適的快、慢混強度、選配有效的混凝劑及助凝劑，讓石材加工業者所使用之再生水可大幅降低懸浮微粒與膠體含量、保持水體之中性和減少因過量添加高分子有機聚合物藥劑所造成水中化學需氧量增加之現象，讓再生水能同時兼顧製品生產與循環用水之品質，俾利減緩水資源耗損及降低加工與水處理藥劑成本之增加。

2.3 實驗測試方法

本測試實驗透過調配混用無機和有機混凝劑配比，同時以瓶杯試驗 (Jar Test) 模擬現場水處理單元混凝 / 助凝加藥程序、低混凝強度以及加藥量，再藉由交互比對分析後，掌握關鍵加藥量、膠體變化情形以及膠羽之沉降速率，示意如圖 9。

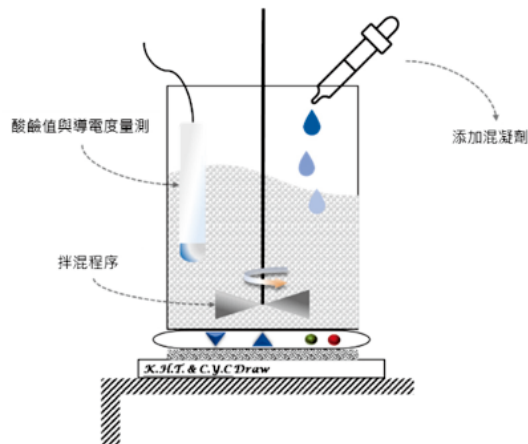


圖 9 模擬現場水處理單元混凝膠凝程序示意圖

此配方除具有良好的中和鹼度能力外，當於混凝強度有限情況下，同樣可發揮良好作用。若添加於高密度且細小膠體的石材加工原水裡時，當水體酸鹼值與導電度達最佳反應範圍時，可產生水解物質使得膠體粒子因吸附相反電荷而破壞其穩定性。同時藉由吸附作用之長型鏈狀結構官能基，短時間吸附 2 個以上之膠體，形成體積大、質量重且易沉澱的複合結構體膠羽；使不同濃度且細密之原水能回收於製程再利用，

且同時可提升循環水之潔淨度。本實驗測試分別以實驗室模擬測試、實場隨機採樣測試以及實際應用測試三方面：

1. 實驗室模擬測試：

實驗室模擬測試是將 400 ml 的石材製程原水樣品以 <100 rpm 的轉速進行攪拌，於攪拌時間 1 min 以內分別添加 0.01 ml 的無機混凝劑及 5 ml 的有機混凝劑後立即停止攪拌，待沉澱 30 秒後取其上層液進行酸鹼值量測與水中懸浮微粒分析。

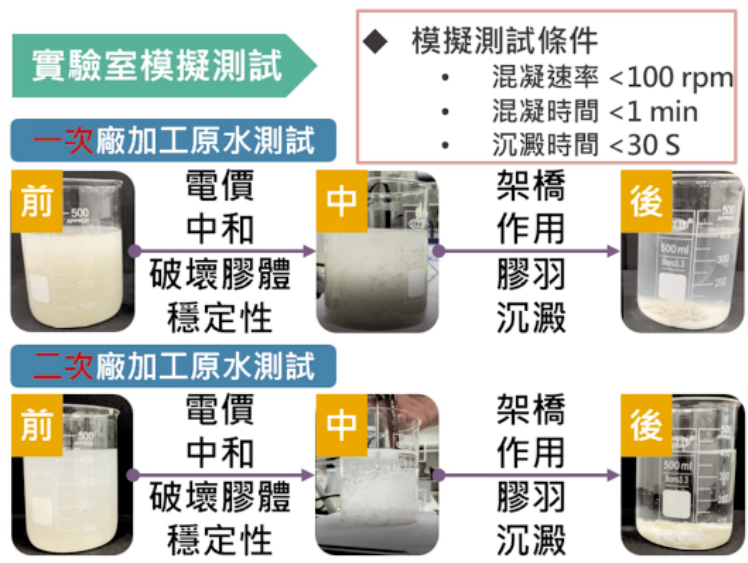


圖 10 實驗室模擬測試示意圖

實驗室模擬測試分別採集不同類型石種的一次、二次製程加工廠製程原水樣品，並依照行政院環保署環境檢驗所公告之標準檢測方法進行酸鹼值及懸浮微粒含量的基本分析，並將結果彙整於表 1 所示。從量測分析結果可得知，其不管是一次或二次加工廠，其加工循環水體酸鹼質特性均屬偏鹼性狀態；懸浮微粒含量基本均達 6,500 mg/L 以上。經混凝膠凝模擬測試後，其加工廠漿水的懸浮微粒去除率分別達 99.3%~99.8% 之間，且處理後水體酸鹼值均介於 6~7 的中性範圍內。

表 1 不同加工類型與石種的製程漿水基本特性分析結果彙整表

| 廠家類型      |    | 製程<br>原水<br>(pH) | 製程<br>原水<br>SS(mg/L) | 加工石種      | 實驗<br>上層液<br>(pH) | 實驗<br>上層液<br>SS(mg/L) | 懸浮微粒<br>去除率 (%) |
|-----------|----|------------------|----------------------|-----------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| 一次<br>加工廠 | 宏○ | 8.32             | 16,436               | 大理石       | 7.11              | 49.31                 | 99.7            |
|           | 超○ | 8.70             | 18,204               | 花崗石       | 7.32              | 45.51                 | 99.8            |
| 二次<br>加工廠 | 松○ | 8.16             | 6,514                | 花崗石 / 大理石 | 6.81              | 45.60                 | 99.3            |

\*\*\* 酸鹼值分析：「水之氫離子濃度指數（pH 值）測定方法－電極法」NIEA W424.53A

\*\*\* 水中懸浮微粒含量分析：「水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法 -103 ~ 105℃乾燥」NIEA W210.58A

2. 實場隨機採樣測試：

實場隨機採樣測試是取約 400 ml 的製程匯集於集水槽內之樣品，倒入塑膠錐形燒杯內，並僅以玻璃攪拌的方式進行攪拌，期間同樣分別添加 0.01 ml 的無機混凝劑及 5 ml 的有機混凝劑，待沉澱 30 秒後取其上層液進行酸鹼值量測、水中懸浮微粒分析與化學需氧量分析。



圖 11 實場隨機採樣測試示意圖

分別選取製程循環水比例 70~99% 的 2 家一次加工廠與 1 家二次加工廠進行實場隨機採樣測試，依照實驗室模擬測試結果的參數實際應用於現場測試。同樣取約 400 ml 的製程所產生的原漿水，依序添加 0.01 ml 的無機混凝劑及 5 ml 的有機混凝劑，待沉澱 30 秒後取其上層液。將上層液保存並帶回實驗室以環檢所標準試驗方法分別測試其指標數值。測試結果發現，製程原漿水經添加相對應配比的無機、有機混凝劑經混凝膠凝作用後，其上層液的酸鹼值、懸浮微粒含量以及化學需氧量均符合非金屬礦業製程的放流水標準。

表 2 實場隨機採樣測試分析結果彙整表

| 廠家類型 \ 檢測項目 |    | 測試<br>上層液<br>pH | 測試<br>上層液<br>SS(mg/L) | 測試<br>上層液<br>COD(mg/L) | 製程循環水<br>比例 | 目標值   |             |              |
|-------------|----|-----------------|-----------------------|------------------------|-------------|-------|-------------|--------------|
|             |    |                 |                       |                        |             | pH    | SS          | COD          |
| 一次<br>加工廠   | 宏○ | 7.2             | 21.2                  | 18.1                   | 70.0%       | 6~7.8 | <50<br>mg/L | <100<br>mg/L |
|             | 超○ | 7.7             | 47.3                  | 23.2                   | 98.5%       |       |             |              |
| 二次<br>加工廠   | 松○ | 7.6             | 8.2                   | 7.9                    | 99.4%       |       |             |              |

\*\*\* 酸鹼值分析：「水之氫離子濃度指數（pH 值）測定方法－電極法」NIEA W424.53A  
\*\*\* 水中懸浮微粒含量分析：「水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法 -103 ~ 105℃乾燥」NIEA W210.58A  
\*\*\* 化學需氧量 (COD) 檢測方法採「水中化學需氧量檢測方法 - 重鉻酸鉀迴流法」NIEA W515. 54A  
\*\*\* 製程循環水比例參考各受測業者之水污染防治措施公告資料  
\*\*\*pH、SS 及 COD 目標值卓參放流水標準

3. 實際應用測試：

透過無機與有機混凝劑的配方調配並以桶裝方式配送至石材加工業者的水處理單元加藥位置，將無機與有機混凝劑實驗所得之加藥參數，分別以定流量方式添加於製程原水匯集的集水槽內；另外一部分則由定量泵以定時定量方式添加於塔式沉澱槽內。經混凝劑的添加與混凝膠凝作用，觀察其循環水儲存槽的水體品質及加藥量狀態。

14 無機與有機混凝劑配方提升石材加工循環用水處理潔淨度



圖 12 實際應用測試示意圖

掌握實際應用場域的水處理單元狀況與製程原水產生量，以 1 公升製程原水添加 0.025 毫升無機混凝劑與 12.5 毫升有機混凝劑的比例進行混凝膠凝作用，經實際應用後的回收水體品質如表 3 所示，酸鹼質介於中性（pH7.03）；懸浮微粒含量則為 28 mg/L，滿足低於目標值 50 mg/L 的標準。此配方與技術實際應用前後的回收水儲存槽狀況如圖 13 所示，因此可以無機、有機混凝劑配方與添加比例可讓石材製程回收水品質達到目標要求。

表 3 無機與有機混凝劑配方實際應用暨回收水品質分析結果彙整表

| 廠家類型  |    | 製程原水<br>pH | 製程原水<br>SS(mg/L) | 回收水<br>pH | 回收水<br>SS(mg/L) | pH<br>目標值 | SS<br>目標值 |
|-------|----|------------|------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| 一次加工廠 | 超○ | 9.20       | 16,317           | 7.03      | 28              | 6~7.8     | <50 mg/L  |

\*\*\* 酸鹼值分析：「水之氫離子濃度指數（pH 值）測定方法－電極法」NIEA W424.53A  
\*\*\* 水中懸浮微粒含量分析：「水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法 -103 ~ 105℃乾燥」NIEA W210.58A  
\*\*\*pH、SS 及 COD 目標值著參放流水標準

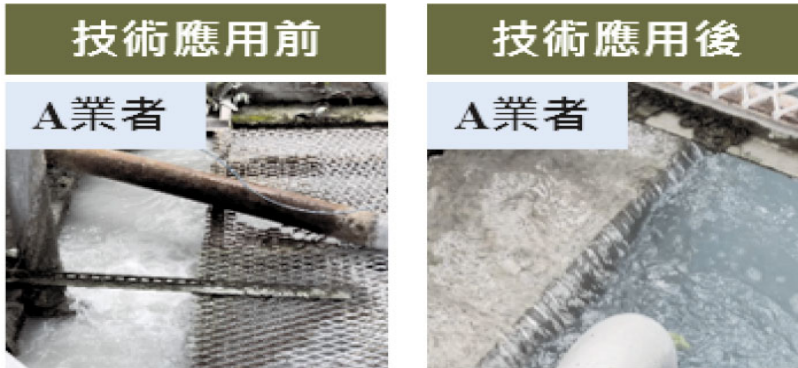


圖 13 無機、有機混凝劑應用前後回收水品質示意圖

### 三、成果與效益

經實驗室、實場隨機取樣、實場應用結果證明，此配方的無機與有機混凝劑能於混凝膠凝作用條件有限的情況下（混凝速率  $<100$  rpm；時間  $<1$  min；沉澱時間  $<30$  秒），以添加比例為 1:0.025:12.5[原漿水（公升）:無機混凝劑（毫升）:有機混凝劑（毫升）]的添加量，可讓一次和二次加工廠製程漿水的懸浮微粒去除率達 99.6% 以上，且水體酸鹼值能達 6~7 之間的中性範圍，因此證明其配方之處理效果均與實驗室模擬結果互相匹配，且經實場應用後其回收水品質亦能達到目標值要求。

此技術應用除回收水體品質能達目標值要求外，若以增加產值與降低生產成本兩方面進行石材加工製程預期衍生效益評估可分為以下 2 點：

#### 1. 增加產值：

原石鋸切的產能由 200,000 才 / 月提升至 220,000 才 / 月，以代工鋸切的均價約 15 元 / 才計算，每年可增加  $20,000 \text{ 才 / 月} \times 15 \text{ 元 / 才} \times 12 \text{ 個月} = 3,600$  千元。而大板研磨製程因減少回板與良率的提升，故大板研磨代工可增加約 2,400 千元的產值，故總計達 6,000 千元的產值效益。

2. 降低生產成本：

每年人力成本與相關藥劑的使用量經估算後，約可有效地降低生產成本達 850 千元。

## 參考文獻

京華工程顧問股份有限公司 (2012)。產業節水與水再生技術手冊 - 非金屬礦物製品製造業。經濟部工業局。

Global Risks 16th Edition，World Economic Forum(WEF)，2021。

Zeta-Meter, Inc. (1993). Coagulation & Flocculation. <http://www.zeta-meter.com>

Yongjun Sun., Shengbao Zhou., Pen-Chi Chiang., Kinjal J. Shah. (2019). Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus. Water-Energy Nexus 2, 2019, 25-36. DOI:10.1016/j.wen.2020.01.001

Jr-Lin Lin., Ching-Ju M. Chin., Chihpin Huang., Jill R. Pan., Dongsheng Wang. (2008). Coagulation behavior of Al<sub>13</sub> aggregates. Water Research, 42(16), 4281-4290. DOI:10.1016/j.watres.2008.07.028

Mikko Vepsäläinen., Mika Sillanpää. (2020). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. Advanced Water Treatment, 2020, 1-78. DOI:10.1016/B978-0-12-819227-6.00001-2

## 廢(污)水處理類

# 廢水處理場改善生物處理設備提升氨氮去除能力實場案例

段紀義\*、蔣春茂\*\*、高鴻遠\*\*

## 摘 要

降低廢水處理後放流水中氨氮濃度，是各產業廢水處理目前主要課題之一。研究案例廢水處理場位於台灣南部工業區內食品廠，改善前主要為廢水處理一、二級設備。

氨氮處理仍是運用硝化/脫硝法的生物處理法，並依據實場狀況進行系列改善案，改善項目分別為：好氧槽增設 MBR 設備、厭氧槽改為缺氧槽、及污泥沉降槽改為好氧槽等；設備改善完成後，放流水中的 SS 降至 10 mg/L 以下，去除率達到 90% 以上；COD 降至約 100 mg/L 以下，去除率達到 95 % 以上；同時氨氮去除率亦達到 85% 以上，降至 2021 年排放標準 100 mg/L 以下。

為達到水資源回收再利用的目的，於 MBR 通過液設置 RO 設備，每月回收放流量可達 3,000 m<sup>3</sup> 以上，除降低工業區污水廠處理費用，自來水水費也相對下降。

【關鍵字】厭氧槽、缺氧槽、好氧槽、氨氮

\* 新加坡商傑樂生技股份有限公司台灣分公司

\*\* 協京環保工程有限公司

\*\* 新加坡商傑樂生技股份有限公司台灣分公司

經理

總經理

總經理

## 一、前言

工業活動到最後難免會有空、水、廢等排放問題存在，但隨著環保意識抬頭，各項排放要求也愈趨嚴格。因應時代的前進，各種技術也不斷的改進與提升，各產業除精進生產本業外，對所造成的污染問題亦須調整心態正視面對，並需與時俱進的強化及提升生產過程排放出空、水、廢等的處理能力；否則當生產過程與環保議題產生衝突而無法順利運作及解決時，最後結果不是遷廠遠走他鄉，就是關廠被時代所淘汰。

研究案例內為食品廠的廢水處理能力提升案，該食品廠位於台灣南部工業區內，排放廢水中管制收費項目除水量、COD 及 SS 外，自 2021 年排放水中的氨氮亦列入管制及收費項目。而案例廠的廢水處理設備亦十分老舊，評估 2020 年操作分析數據後（表 1），除放流水水質不穩定外，另發現厭氧槽去除 COD 功能不佳，去除能力平均不到 15 %。所以計畫對廢水處理場的生物處理設備進行改善、以提高有機物的生物處理能力，並符合放流水標準要求。

首先於 2021 年 2 月增設 MBR 設備解決污泥沉降槽內污泥膨化及脫硝污泥上浮問題；另依據 2021 年 1 到 3 月廢水進生物處理設備前取樣分析結果，C/N 比的平均值為 5.24，氨氮去除以採用硝化 / 脫硝的生物處理法較為適當，檢討設備現狀及提升廢水場同時去除 COD 及氨氮的處理能力，於 2021 年 5 月將原厭氧槽改造為大缺氧槽，及 8 月污泥沉降槽亦改造為好氧 D 槽，以增加廢水生物系統的硝化 - 脫硝處理能力。

相關設備改善完成後，研究案例廢水場的放流水水質已符合排放標準；SS 改善前並不穩定，2020 年 3 月最高達到 350 mg/L，改善後已降至 10 mg/L 以下；放流水 COD 改善前 2020 年 10 月最高達到 522 mg/L，改善後降至約 100 mg/L 以下，整體去除率達到 95% 以上；氨氮在改善後亦已降至 100 mg/L 以下，達到 2021 年排放標準以下。

針對改善後的放流水亦於 2021 年 10 月增設 RO 設備進行回收再利用，目前每月回收水量達 3,000 m<sup>3</sup> 以上，因此放流水排放每月處理費用由 2021 年每月平均 246,021 元，降至 2022 年每月平均不到 98,180 元；而每月自來水亦可減少費用 39,000 元。未來 116 年氨氮排放標準更進一步加嚴至 30 mg/L，除由製程排放源頭進行改善外，計

畫再增強硝化 - 脫硝處理能力因應，並計畫提高回收水再利用量，務必在廢水處理方面成為環保績優生。

表 1 改善前 2020 年廢水處理場操作數據

| 月份 | COD(mg/L) |       |       |     | SS(mg/L) |       |       |     |
|----|-----------|-------|-------|-----|----------|-------|-------|-----|
|    | 調理槽       | 加壓浮除槽 | 厭氧槽   | 放流水 | 調理槽      | 加壓浮除槽 | 好氧槽   | 放流水 |
| 1  | 4,387     | 1,607 | 1,533 | 75  | 1,362    | 117   | 4,279 | 17  |
| 2  | 8,145     | 3,138 | 5,485 | 131 | 2,471    | 335   | 5,393 | 59  |
| 3  | 7,476     | 2,440 | 1,974 | 93  | 2,229    | 175   | 3,060 | 24  |
| 4  | 5,710     | 2,715 | 1,960 | 89  | 1,962    | 173   | 4,417 | 31  |
| 5  | 6,010     | 1,985 | 1,613 | 79  | 1,664    | 150   | 5,139 | 17  |
| 6  | 8,488     | 3,856 | 3,470 | 409 | 2,646    | 254   | 8,565 | 182 |
| 7  | 6,267     | 2,647 | 2,133 | 132 | 3,494    | 269   | 5,981 | 22  |
| 8  | 6,995     | 3,315 | 2,753 | 139 | 1,476    | 171   | 5,595 | 58  |
| 9  | 11,616    | 4,950 | 3,642 | 215 | 4,121    | 341   | 7,645 | 200 |
| 10 | 6,650     | 3,195 | 2,765 | 522 | 1,972    | 80    | 5,186 | 100 |
| 11 | 8,555     | 3,395 | 2,873 | 146 | 2,735    | 350   | 5,618 | 31  |
| 12 | 10,747    | 3,680 | 2,653 | 126 | 2,880    | 180   | 4,503 | 26  |

二、文獻回顧

2.1 含氮污染物來源及其影響

氮為地球上非常重要的元素，以有機氮及無機氮等形式在我們四周到處存在，Kuypers et al. (2018) 已彙整相關文獻針對氮循環提出了詳細的說明。

由相關研究及文獻中亦指出高濃度的氮化物，所產生的負面影響及所造成的危害。楊盛行 (1994) 研究中提及，水中氮含量過高會引起藻類生長造成水體發生優養化現象；Hagopian and Riley(1998) 提及水產養殖游離氨 (NH<sub>3</sub>) 過高對鮭魚 (salminid) 及虹鱒 (rainbow trout) 的影響；Shuval and Gruener(2013) 發現硝酸鹽氮與嬰兒高鐵血紅蛋白血症 (methemoglobinemia) 的相關案例；許淑娟 (2014) 的動物研究中發現亞硝

酸鹽氮對胚胎的毒性；唐存宏 (2013) 亦提到回收水中氨氮濃度高會產生對工業使用及回收再利用的影響。

### 2.2 廢水中氨氮污染物處理方法

氨氮以游離氨 ( $\text{NH}_3$ ) 與離子狀態銨鹽 ( $\text{NH}_4^+$ ) 2 種形式存在水中；硝酸鹽氮則是含氮有機物在有氧環境下經無機化作用氧化而成，硝酸鹽氮在缺氧、酸性的環境下可還原成亞硝酸鹽氮。而亞硝酸鹽氮並不穩定，依據存在的環境，可被氧化成硝酸鹽氮，也可被還原成氨氣 (郭楊正，2019)。

水中去除氨氮的處理方法，依操作原理可分為物理處理法、化學處理法與生物處理法等，而選擇去除方法通常以水中氨氮濃度為選擇依準 (張冠甫等，2016；雷晉淇，2020)。文獻中亦提到各種氨氮去除方法對於操作成本及空間用地需求的比較。

### 2.3 硝化 / 脫硝 (Nitrification/Denitrification)

目前已有許多文獻研究探討將廢水中氮以生物處理方式轉化及處理應用的方法，如硝化 / 脫硝、亞硝化 / 反亞硝化、部分亞硝化 / 厭氧氨氧化等 (林志高等，2021)。但在實場進水水質變化不穩定狀況下，亞硝酸鹽氮並不容易操作及控制；而王元月等 (2013) 研究指出厭氧氨氧化法雖不需要外加碳源，但在水質變異大的水場亦較不適用；所以目前廢水處理場操作及應用上仍以硝化 / 脫硝法為主，其餘方法均有一些限制條件，無法全面性應用到一般廢水處理場。

硝化 / 脫硝的生物處理法，是藉由微生物的代謝作用將廢水中氨氮去除。廢水中的氨氮主要在好氧槽內經由氨氧化菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 與亞硝酸氧化菌 (nitrite-oxidizing bacteria, NOB) 氧化成硝酸鹽氮，然後再將含硝酸鹽氮廢水經由回流管線送回至缺氧槽，由脫氮菌將硝酸鹽氮還原成氨氣去除，所以完整的將廢水中含氮物質去除需經過硝化與脫硝 2 個反應過程 (蔣士安等，2012)。

圖 1 所示為傳統污水處理廠的硝化 / 脫硝生物處理設備，包括厭氧槽、缺氧槽、好氧槽、污泥沉澱池、硝化液迴流、污泥迴流等，以進行生物去除 COD 及氨氮等功用；

而實際設備設計時仍需考慮進水水質狀況，依據水質條件進行設備需求調整，黃汝賢等 (2009)、李柏勳 (2016) 的研究中對各單元設備功能及用途均已有詳細說明。

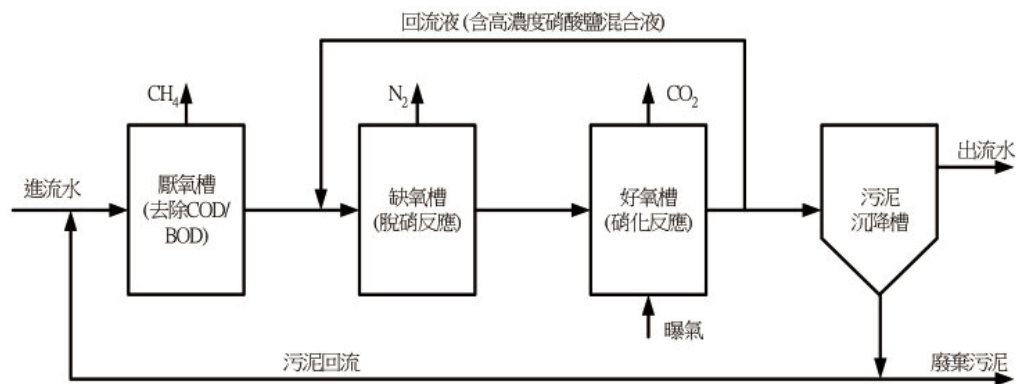
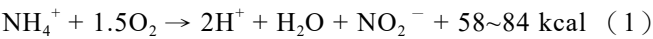


圖 1 廢水硝化 / 脫硝生物處理系統示意圖

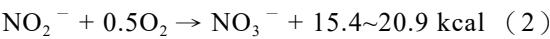
1. 硝化反應 (好氧反應)

硝化作用是在好氧條件下氨氮經由微生物氧化成硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之反應，一般包含 2 個階段的反應，氨氧化菌先將氨氮氧化成亞硝酸鹽氮，然後亞硝酸氧化菌再將亞硝酸鹽氮進一步氧化成硝酸鹽氮，反應式如下：

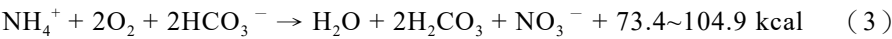
第 1 階段亞硝化反應：



第 2 階段硝化反應：



硝化反應過程中需要的碳源一般來自廢水中之  $\text{HCO}_3^-$ ，總反應式如下：



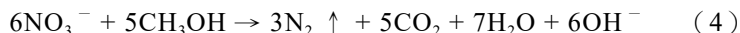
由上列反應式得到，硝化需要大量曝氣，以提供氧氣使氨氮氧化成硝酸鹽氮，每氧化 1 單位氨氮需要消耗 4.43 單位氧氣 (4.43 g  $\text{O}_2/\text{g NH}_3\text{-N}$ )；硝化菌為自營菌

(autotrophs)，硝化反應會消耗廢水中鹼度、溶氧及放出  $H^+$  離子，以無機碳（鹼度）為碳源，每氧化 1 單位氨氮需消耗 7.14 單位鹼度 ( $7.14 \text{ g CaCO}_3/\text{g NH}_3\text{-N}$ )。也因此，廢水在未補充鹼劑調整 pH 值時，發生硝化反應將造成廢水溶氧降低及 pH 值下降。若廢水中鹼度不足時，則可添加重碳酸鹽 (bicarbonate) 如碳酸氫鈉（小蘇打）補充鹼度。

綜合上述可知，影響硝化反應之重要因子除有機負荷，另包含溶氧濃度、pH 值、鹼度、及溫度與反應時間等（曾明加，2009）。

### 2. 脫硝反應（缺氧反應）

脫硝反應需在缺氧條件下進行，氨氮在好氧環境被氧化成硝酸鹽氮與亞硝酸鹽氮後，再送至缺氧環境被異營菌還原成氮氣。



此過程中硝酸鹽氮與亞硝酸鹽氮為電子接受者，而有機碳則被作為碳源使用。脫硝反應中會放出的氮氣及氧氣，其中氧會與碳源結合產生  $\text{CO}_2$ ，可溶於水中形成碳酸鹽，此即為鹼度，再循環送回好氧設備提供硝化反應使用；反應式中每還原 1 單位硝酸鹽氮可產生 3.57 單位鹼度 ( $3.57 \text{ g CaCO}_3/\text{g NH}_3\text{-N}$ )，約為硝化反應中需要鹼度的 1/2。另每還原 1 單位硝酸鹽氮需消耗 4.41 單位碳源 (C/N 比)，廢水中 COD 即為碳源；一般生物系統設計時，需特別注意 C/N 比，如若進流水 C/N 比過高時，可先經過厭氧槽去除部分過量 COD；否則可不設置厭氧槽，直接進入缺氧及好氧設備。如廢水通過缺氧槽後仍有殘餘 COD 亦可在好氧槽中被好氧異營菌 (aerobic heterotrophs) 氧化；反之，若生物處理設備進流水中 C/N 比太低，會使脫硝反應的有機碳不足，需額外添加有機碳，一般添加甲醇補充碳源，以利硝酸鹽氮還原為氮氣。

脫硝反應為在缺氧狀況下進行，水中溶存氧偏高時，會抑制脫硝菌活動，所以需要碳源移除溶存氧；另產生的鹼度及  $\text{OH}^-$  離子會使 pH 值上升。綜合上述可知，影響脫硝反應之重要因子除 C/N 比外，另包含水中溶氧濃度、pH 值、及溫度與反應時間等（辛明秀等，2007）。

### 三、材料與方法

#### 3.1 廢水處理場

研究食品廠內的廢水處理場案例，食品生產製程排放出的廢水進入廢水處理場後，先進入調理槽調節水質及水量，再經由加壓浮除設備去除廢水中不溶解物質，然後經由生物處理去除廢水中可溶解有機物，最後再經由污泥沉降槽將污泥沉澱去除，去除生物污泥後的處理水直接放流。圖 2 為廢水處理場改善前操作流程，圖中生物處理設備包含 pH 監視槽、厭氧槽、缺氧槽、及好氧 ABC 槽；污泥處理設備包含污泥暫存槽、污泥槽、脫泥機及烘乾機；污泥依來源可分為加壓浮除後未經消化處理的生污泥，及經生物處理後排泥排出的已消化處理的熟污泥；所有污泥收集至污泥槽，然後再送至污泥處理系統，污泥在處理系統內先經脫泥機進行固液分離，脫泥機分離出的水直接送回調理槽，再重新進入廢水流程循環處理，而已脫水的污泥餅後續經過烘乾設備乾燥後，另行委外清運及堆肥處理。

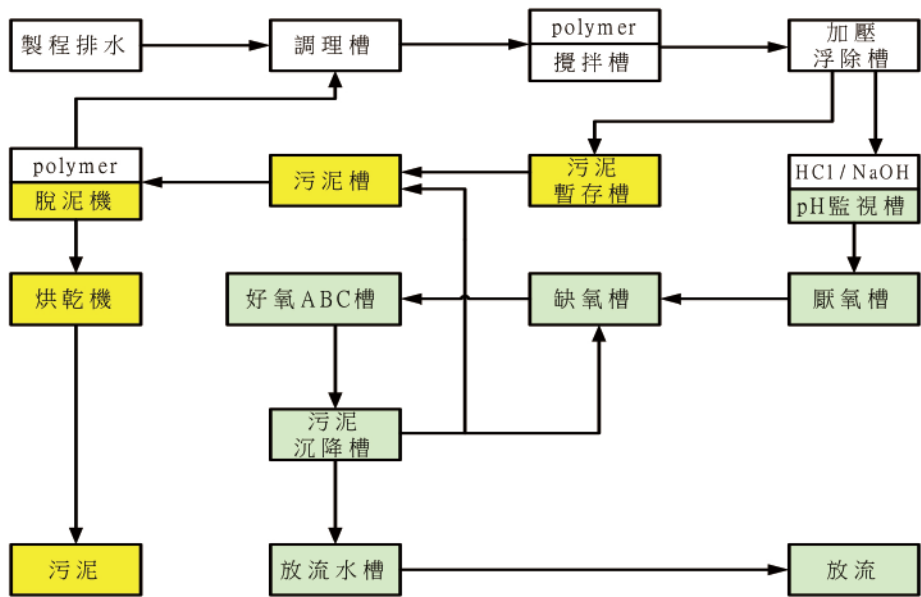


圖 2 改善前廢水處理場操作流程方塊圖

24 廢水處理場改善生物處理設備提升氨氮去除能力實場案例

- 分析改善前 2020 年廢水處理場操作數據 ( 表 1 )，可以看到有下列問題存在：
- 1. 厭氧槽 COD 去除能力下降，改善前，廢水中 COD 去除主要依靠好氧槽曝氣將水中 COD 的碳氧化成 CO<sub>2</sub> 去除，圖 3 中亦顯示改善前厭氧槽去除 COD 能力並不佳，平均由 3,166 mg/L 降至 2,703 mg/L，平均去除率僅 14.6%。
  - 2. 污泥沉降槽內污泥沉降分離效果不穩定，如圖 4 所示常發生污泥膨化及污泥上浮狀況；表 1 中改善前放流水分析數據亦顯示放流水水質並不穩定，常有 COD 及 SS 偏高的狀況發生，造成廢水排放處理費用增加。
  - 3. 生物處理系統的硝化 - 脫硝系統運作不佳，好氧槽以去除 COD 為主，無法發揮將氨氮硝化的功能，致放流水中有氨氮偏高等狀況。
  - 4. 最終放流水中仍有約 100 mg/L 的 COD 無法去除下降。

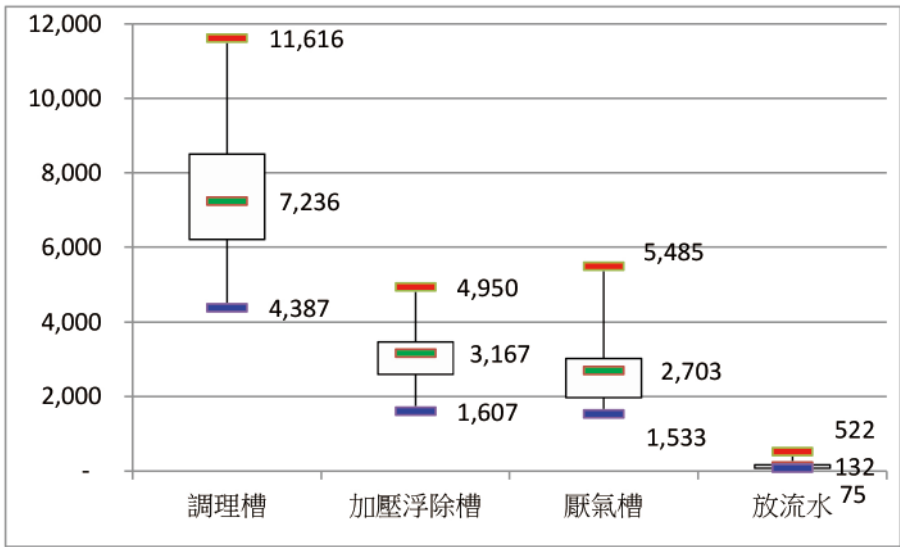


圖 3 改善前 2020 年廢水場各單元 COD 數據趨勢



圖 4 改善前污泥沉降槽污泥上浮狀況

註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

### 3.2 薄膜生物反應槽 (membrane bio-reactor, MBR)

產業上使用薄膜 (membrane) 於濃縮及過濾已非常普遍 (台灣水環境再生協會，2009)，相關的介紹及用法亦已非常多的資料可供參考。

廢水使用 MBR 薄膜主要用途為過濾水中不溶物，MBR 即是將薄膜的使用與傳統生物處理結合而成的薄膜生物反應器 (范姜仁茂等，2009)；研究案例內的 2 套 MBR 設備採用外接式設計，以好氧槽作為供水水源；使用的中空纖維束型式為 UF 的一種，平均孔徑為  $0.03\ \mu\text{m}$ ，薄膜材質為 PVDF，每套 MBR 薄膜過濾面積為  $492\ \text{m}^2$ ；設計進水量為每小時  $60\ \text{m}^3/\text{hr}$ ，通過液側流量為  $15\ \text{m}^3/\text{hr}$ ，濃縮液側流量為  $45\ \text{m}^3/\text{hr}$ 。好氧槽內帶有活性污泥的生物廢水進入 MBR 後，經過中空纖維束過濾，移除生物活性污泥後即可得到澄清的通過液，而濃縮液送回缺氧槽進入生物系統循環處理，圖 5 為 MBR 設計流程方塊圖。

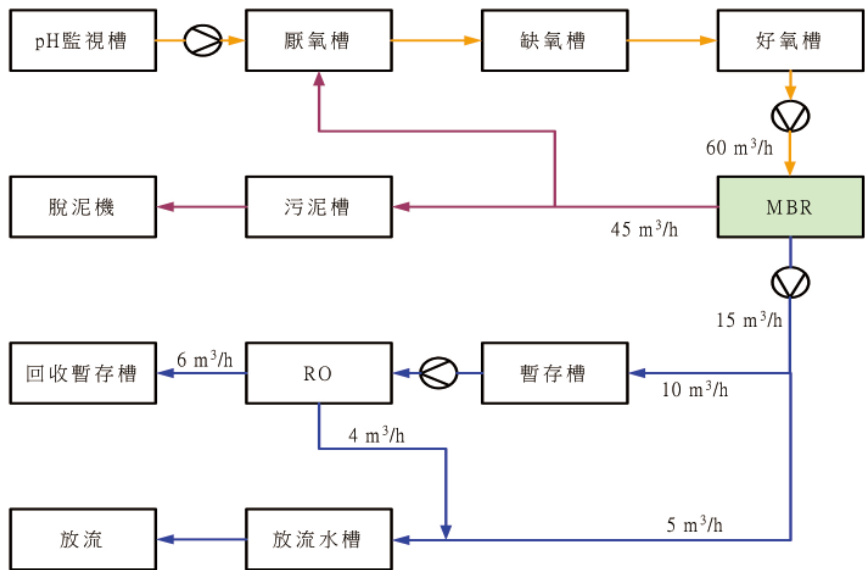


圖 5 MBR 設計流程方塊圖

3.3 潛水攪拌機

在缺氧池中為避免污泥沉澱，及使槽內脫硝菌與廢水能充分接觸達成廢水脫硝效果，所以必須設置攪拌系統。但缺氧槽內水中溶存氧超過 0.5 mg/L 會對脫硝菌產生抑制作用，因此曝氣攪拌方式並不適用，傳統均以潛水攪拌機進行廢水與生物污泥混合攪拌。

研究案例內廢水處理場採用川源公司的潛水攪拌機，型號為 MA3/8-400-740，動力需求為 3 kW，轉速 740 rpm，槳葉直徑 400 mm，推力 920 N，適用流體介質最大密度 1,150 kg/m³。圖 6 為潛水攪拌機放入大缺氧槽狀況。



圖 6 潛水攪拌機

四、結果與討論

針對廢水處理場現況進行檢討及評估後，決定使用硝化 / 脫硝法去除氨氮，於 2021 年進行系列改善案以提升處理能力；分別為 2 月於好氧槽增設 MBR、5 月將厭氧槽改為大缺氧槽、8 月將污泥沉降槽改為好氧 D 槽、及 10 月於 MBR 通過水側增設 RO 設備。表 2 為廢水處理場生物設備改善前後，各單元容積變化比較表；表 3~ 表 5 為廢水處理場生物設備改善後，各單元 COD、SS 及氨氮分析數值表，圖 7 為設備改善前後，各單元 COD、SS 及氨氮趨勢變化比較表。對於細項結果與討論說明如後。

表 2 廢水處理場生物設備改善前後，各單元容積變化比較表

| 項目    | 單位             | 改善前容積 | 改善後容積 | 說明       |
|-------|----------------|-------|-------|----------|
| 厭氧槽   | m <sup>3</sup> | 700   | ----- | 改為大缺氧槽   |
| 缺氧槽   | m <sup>3</sup> | 135   | 835   |          |
| 好氧槽   | m <sup>3</sup> | 335   | 585   |          |
| 污泥沉降槽 | m <sup>3</sup> | 250   | ----- | 改為好氧 D 槽 |

表 3 廢水處理場生物設備改善後，各單元 COD 分析數值表

| 年度   | 月份 | COD (mg/L) |       |       |     |      |         |     |
|------|----|------------|-------|-------|-----|------|---------|-----|
|      |    | 調理槽        | 加壓浮除槽 | 厭氣槽   | 缺氧槽 | 好氧槽  | MBR 通過液 | 放流水 |
| 2021 | 1  | 6,510      | 2,080 | 2,973 |     |      |         | 196 |
|      | 2  | 8,440      | 2,590 | 2,650 |     |      |         | 96  |
|      | 3  | 6,045      | 1,983 | 6,713 |     |      |         | 581 |
|      | 4  | 5,910      | 2,662 | 4,215 |     |      |         | 232 |
|      | 5  | 9,940      | 3,596 |       | 232 | 142  | 86      | 77  |
|      | 6  | 8,153      | 3,413 |       | 587 | 3230 | 136     | 83  |
|      | 7  | 5,370      | 2,210 |       | 503 | 480  | 204     | 10  |
|      | 8  | 8,028      | 3,672 |       | 278 | 274  | 211     | 12  |
|      | 9  | 9,336      | 4,035 |       | 280 | 268  | 262     | 12  |
|      | 10 | 12,190     | 1,770 |       | 228 | 265  | 234     | 12  |
|      | 11 | 4,492      | 2,240 |       | 288 | 302  | 165     | 122 |
|      | 12 | 12,820     | 2,913 |       | 229 | 223  | 58      | 99  |
| 2022 | 1  | 14,535     | 2,025 |       | 182 | 199  | 64      | 103 |
|      | 2  | 5,833      | 3,513 |       | 412 | 257  | 136     | 153 |
|      | 3  | 5,185      | 2,745 |       | 303 | 568  | 95      | 92  |
|      | 4  | 9,907      | 2,320 |       | 201 | 148  | 76      | 76  |
|      | 5  | 4,252      | 2,096 |       | 150 | 218  | 80      | 26  |
|      | 6  | 6,109      | 2,590 |       | 400 | 231  | 227     | 25  |
|      | 7  | 4,190      | 3,095 |       | 444 | 510  | 326     | 30  |
|      | 8  | 6,284      | 2,912 |       | 227 | 233  | 120     | 69  |
|      | 9  | 12,073     | 2,595 |       | 213 | 230  | 205     | 33  |
|      | 10 | 11,945     | 2,945 |       | 207 | 223  | 84      | 15  |
|      | 11 | 3,332      | 2,758 |       | 225 | 153  | 234     | 49  |
|      | 12 | 7,240      | 3,053 |       | 125 | 143  | 27      | 52  |
| 2023 | 1  | 5,260      | 3,425 |       | 190 | 175  | 54      | 52  |
|      | 2  | 5,773      | 2,940 |       | 266 | 141  | 84      | 40  |

表 4 廢水處理場生物設備改善後，各單元 SS 分析數值表

| 年度   | 月份 | SS (mg/L) |       |        |        |         |     |
|------|----|-----------|-------|--------|--------|---------|-----|
|      |    | 調理槽       | 加壓浮除槽 | 缺氧槽    | 好氧槽    | MBR 通過液 | 放流水 |
| 2021 | 1  | 944       | 143   |        | 4,865  |         | 76  |
|      | 2  | 2,572     | 150   |        | 4,328  |         | 30  |
|      | 3  | 2,317     | 131   |        | 4,285  |         | 365 |
|      | 4  | 1,633     | 125   |        | 3,679  |         | 103 |
|      | 5  | 8,224     | 142   | 3,131  | 3,505  | 8       | 23  |
|      | 6  | 2,838     | 137   | 5,894  | 4,511  | 3       | 27  |
|      | 7  | 2,215     | 129   | 5,928  | 6,651  | 10      | 3   |
|      | 8  | 2,341     | 256   | 8,835  | 6,283  | 10      | 3   |
|      | 9  | 3,934     | 268   | 9,278  | 10,542 | 15      | 4   |
|      | 10 | 8,734     | 591   | 7,032  | 7,738  | 8       | 3   |
|      | 11 | 5,372     | 132   | 7,475  | 7,519  | 15      | 4   |
|      | 12 | 4,881     | 161   | 8,779  | 6,710  | 20      | 3   |
| 2022 | 1  | 5,503     | 79    | 6,798  | 5,508  | 13      | 3   |
|      | 2  | 2,806     | 133   | 5,881  | 7,022  | 3       | 9   |
|      | 3  | 2,271     | 166   | 8,108  | 7,879  | 10      | 20  |
|      | 4  | 2,301     | 183   | 6,202  | 5,377  | 13      | 5   |
|      | 5  | 1,792     | 154   | 9,523  | 8,836  | 6       | 5   |
|      | 6  | 1,724     | 91    | 9,036  | 8,788  | 8       | 3   |
|      | 7  | 2,375     | 142   | 7,962  | 7,352  | 10      | 3   |
|      | 8  | 2,400     | 108   | 10,533 | 9,234  | 4       | 3   |
|      | 9  | 5,396     | 148   | 7,192  | 6,918  | 18      | 3   |
|      | 10 | 3,917     | 98    | 6,181  | 5,740  | 5       | 3   |
|      | 11 | 1,977     | 139   | 9,089  | 9,717  | 12      | 3   |
|      | 12 | 1,008     | 158   | 7,521  | 7,802  | 13      | 3   |
| 2023 | 1  | 1,536     | 214   | 8,950  | 8,968  | 8       | 4   |
|      | 2  | 2,198     | 189   | 7,785  | 4,500  | 10      | 4   |

表 5 廢水處理場生物設備改善後，各單元氨氮分析數值表

| 年度   | 月份 | 氨氮 (mg/L) |      |      |        |         |     |
|------|----|-----------|------|------|--------|---------|-----|
|      |    | 加壓浮除槽     | 大缺氧槽 | 小缺氧槽 | 好氧 D 槽 | MBR 通過液 | 放流水 |
| 2021 | 1  | 339       |      |      |        |         | 362 |
|      | 2  | 371       |      |      |        |         | 11  |
|      | 3  | 765       |      |      |        |         | 189 |
|      | 4  |           |      |      |        |         | 147 |
|      | 5  | 439       |      |      | 371    | 297     | 298 |
|      | 6  | 494       |      |      | 295    | 396     | 267 |
|      | 7  | 497       |      | 482  | 544    | 464     | 118 |
|      | 8  | 479       |      | 406  | 243    | 268     | 69  |
|      | 9  | 525       | 426  | 468  | 284    | 324     | 62  |
|      | 10 | 272       | 351  | 420  | 311    | 299     | 18  |
|      | 11 | 372       | 155  | 86   | 29     | 22      | 31  |
|      | 12 | 359       | 174  | 77   | 30     | 25      | 45  |
| 2022 | 1  | 315       | 201  | 75   | 38     | 34      | 43  |
|      | 2  | 485       | 442  | 303  | 146    | 124     | 89  |
|      | 3  | 308       | 206  | 137  | 71     | 70      | 70  |
|      | 4  | 299       | 147  | 108  | 12     | 39      | 24  |
|      | 5  | 399       | 141  | 105  | 64     | 71      | 62  |
|      | 6  | 354       | 313  | 168  | 116    | 126     | 83  |
|      | 7  | 441       | 255  | 232  | 149    | 133     | 88  |
|      | 8  | 428       | 178  | 131  | 61     | 87      | 63  |
|      | 9  | 421       | 182  | 135  | 105    | 102     | 89  |
|      | 10 | 406       | 236  | 198  | 145    | 150     | 91  |
|      | 11 | 420       | 224  | 146  | 71     | 88      | 86  |
|      | 12 | 402       | 142  | 92   | 23     | 20      | 33  |
| 2023 | 1  | 469       | 80   | 67   | 6      | 5       | 8   |
|      | 2  | 523       | 157  | 151  | 87     | 57      | 96  |

對於廢水中的 COD 係指以化學方法測量水中有機物氧化時所消耗氧的相當量，用以表示水中有機物量的多寡；可概分為可溶性 COD 及不可溶性 COD，其中不可溶性 COD 主要來自有機性污泥；分析水樣時，過濾 SS 前後測得的 COD 分別為總 COD 及可溶性 COD，兩者相減後得到的數值即為不可溶性 COD。而研究案例中廢水內的污泥為有機污泥，含有大量的不可溶性 COD 及氨氮，表 4 調理槽廢水經過加壓浮除將污泥移除後，可使 SS 下降至 100~200 mg/L，此亦可明顯降低水中 COD 含量至

1,000~4,000 mg/L(表 3) 及氨氮含量降至 150~600 mg/L(表 5)，加壓浮除後廢水再送至生物處理設備去除可溶性有機物，所以生物處理前的加壓浮除設備操作良好，可有效降低後面生物處理的有機負荷。

由表 1 及表 3~表 5 放流水分析數據可以得到圖 7 廢水處理場生物設備改善前後放流水中 COD、SS 及氨氮變化趨勢圖。2020 年放流水分析 COD 及 SS 數值均不穩定，而氨氮因 2021 年才開始控管收費，所以 2020 年並無分析數據。經過 2021 年生物處理設備改善後，至 2022 年分析數據可以明確看到放流水中 COD、SS 及氨氮數值均已獲得大幅改善，但 COD 及氨氮仍有一些不穩定變化存在，相關處理過程說明如下。

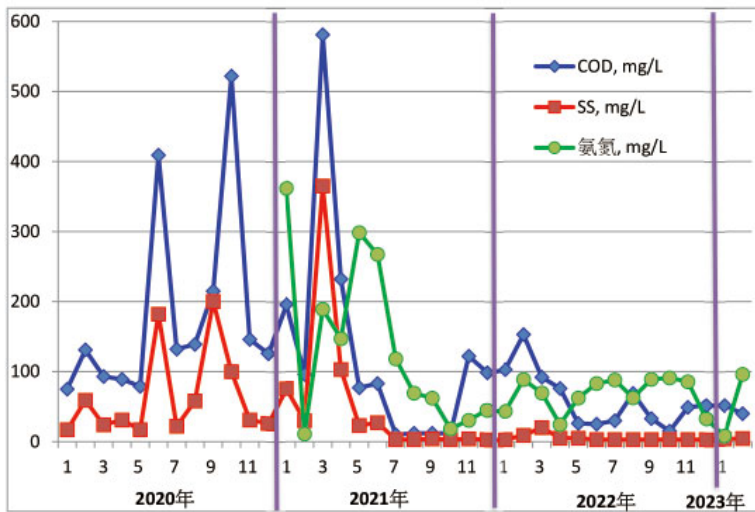


圖 7 廢水處理場生物設備改善前後，放流水 COD、SS 及 NH<sub>3</sub>-N 的變化趨勢圖

#### 4.1 MBR 安裝前後對放流水水質變化

檢視生物處理設備改善前放流水中 SS 偏高的原因，主要是受到污泥終沉槽內污泥膨化及氨氮脫硝分解產生氮氣上浮的影響，造成放流水中 SS 數值上升，因此亦使放流水中 COD 增加。而 MBR 主要功能為濾除水中不溶性污泥，案例中廢水處理場於 2021 年 2 月安裝 MBR 移除 SS 後，於 3、4 月進行測試及上線使用，結果 MBR 濾除

SS 後的通過液作為放流水 SS 已明顯下降，相對放流水中不可溶性 COD 及氨氮亦均有明顯降低。圖 7 中顯示放流水中 SS 於 2020 年 MBR 安裝前並不穩定；MBR 安裝後，2021 年 5 月開始隨 SS 濾除下降至平均 30 mg/L 以下，後續設備操作穩定後至 2022 年更可下降至 10 mg/L 以下。

另由表 4 各單元 SS 的平均數值變化，可看到 MBR 安裝前後的好氧槽內污泥濃度 (SS) 亦有明顯差異，2020 年 MBR 安裝前好氧槽內污泥濃度平均為 5,448 mg/L，2022 年 MBR 安裝後好氧槽污泥濃度平均在 7,514 mg/L，好氧槽內污泥濃度增加 37.92%，此部分亦顯示好氧槽對於有機物處理能力的增加，相對於 COD 及氨氮的去除能力亦可獲得提升。

### 4.2 厭氧槽修改成缺氧槽

厭氧槽主要功能為去除 COD，但由圖 3 中可看到案例中廢水場內原厭氧槽實際去除 COD 效率不佳，2020 年厭氧槽進出口水中 COD 分析平均數值分別為 3,166 mg/L 及 2,703 mg/L，平均去除率僅 14.6%，研判主要原因為槽底進水管破漏及上方設備腐蝕造成溝流所致。

在整體考量同時提升 COD 及氨氮去除能力的條件下，改造厭氧槽成缺氧槽時仍有以下考慮因素：

1. 原厭氧槽的厭氧功能修復後，會將水中 COD 經厭氧消化成甲烷氣排出；水中 COD 降低後會造成後方缺氧槽內脫硝反應的碳源不足，缺氧脫硝處理時需要碳源幫助反應進行，如此需於缺氧槽添加甲醇補充碳源，因此會造成操作成本費用增加 (黃汝賢，2009)。

以進入生物系統水質的 C/N 比而言，由辛明秀等 (2007) 研究文獻中提到在硝化 - 脫硝系統系統，最佳的 C/N 比數值為 5-6。表 6 為案例的廢水生物處理設備進口水內的 C/N 比，取樣點為加壓浮除後進入生物處理系統前的 pH 監視槽，分析數據為 2021 年 1 到 3 月取樣分析結果，C/N 比的平均值為 5.24，此 C/N 比數值應較為適合使用硝化 - 脫硝法處理方案。



主要靠好氧槽氧化分解，如此又造成好氧槽內溶存氧量下降使氨氮的硝化處理能力亦降低；於 2021 年 5 月將厭氧槽改為大缺氧槽後，進入生物處理系統廢水中的高濃度 COD 可視為碳源，而缺氧槽內硝酸鹽氮經脫硝反應會放出氧 (O<sub>2</sub>)，此氧與碳源 (COD) 結合成二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)，缺氧槽內 COD 可降至 200 mg/L 以下，COD 去除率可達到 85% 以上。

而缺氧槽內脫硝反應放出的 O<sub>2</sub> 與 COD 的碳源反應成 CO<sub>2</sub>，可溶於水中形成碳酸鹽 (鹼度)，再循環送回好氧設備提供硝化反應使用；缺氧槽內的 O<sub>2</sub> 去除，亦可降低缺氧槽內的溶存氧濃度，維持 O<sub>2</sub> 低於 0.5 mg/L，使脫硝菌不受到影響。

經缺氧槽處理後殘餘的 COD 至好氧槽後，繼續與 O<sub>2</sub> 反應去化，由 MBR 通過液分析數據得到最後仍有約 100 mg/L 的 COD 無法去除；於 2021 年 10 月 MBR 通過液側增設 RO 處理設備，經 RO 處理後的通過液 COD 已可降至 50 mg/L 以下，而 RO 濃縮液回流至大缺氧槽後進入生物系統循環再處理，最後 MBR 通過液的 COD 並未累積上升；研判此處的 COD 應為結構較複雜難分解的 COD，經回流再處理增加處理時間後還是可以分解去化。

圖 9 為改善後 2021 年 5 月~2023 年 2 月各單元操作 COD 數值變化，厭氧槽改為缺氧槽後，COD 去除率已可達 85 % 以上，再加上好氧槽及 RO 的去除 COD，改善後整體 COD 去除率可以達到 95 % 以上。再與圖 3 改善前各單元操作 COD 數值變化比較，明顯在進入生物系統前的加壓浮除槽 COD 數值變化不大，但在放流水處 COD 的平均值下降且變化數值亦縮小穩定。

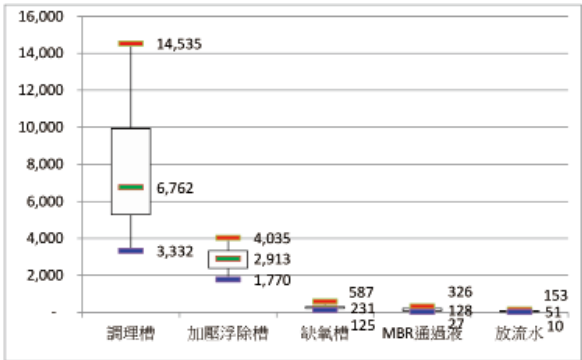


圖 9 改善後 2021 年 5 月~2023 年 2 月各單元操作 COD 數值變化

4.4. 改善後各單元操作氨氮數值變化

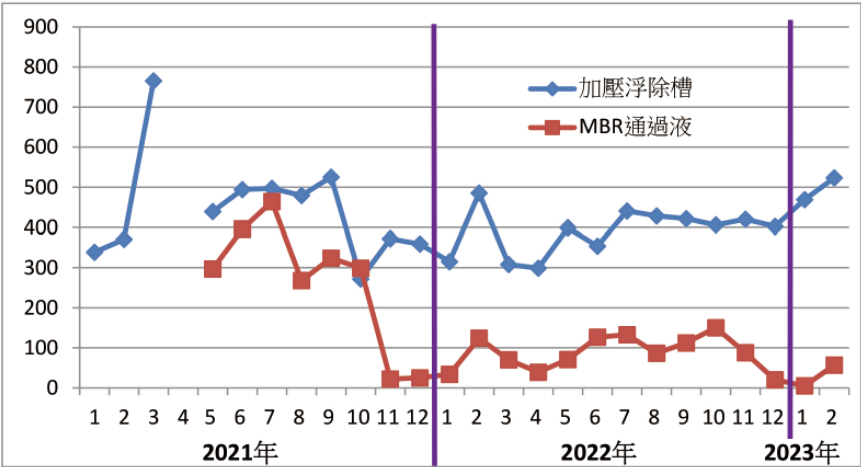


圖 10 厭氧槽改為大缺氧槽後，生物處理系統進出水氨氮數值變化

圖 10 為改善後生物處理系統進出水質中的氨氮分析變化趨勢圖，其中加壓浮除槽水為生物處理系統進口水，而 MBR 通過液亦可視為好氧槽過濾後的澄清廢水，因此 MBR 通過液氨氮分析數值即為好氧槽內可溶性氨氮數值，可將 MBR 通過液認定為生物處理系統出口水。圖 10 中於 2021 年 5 月將厭氧槽內設備簡化及裝設潛水攪拌機改為大缺氧槽後，操作初期整體生物系統氨氮去除效果並不理想，此亦表示好氧槽內氨氮硝化並不完全；7 月 MBR 通過液氨氮分析數值更高達 464 mg/L，8 月將污泥沉降槽改為好氧 D 槽以增加硝化能力，但至 10 月仍高約為 300 mg/L，期間亦有加入小蘇打使進入好氧槽水中鹼度高於 500 mg/L，並確保好氧槽內水中含氧量高於 3 mg/L 以上，可是硝化效果仍不明顯。

為釐清問題發生原因，針對各操作單元增加氨氮分析數值以供原因解析；分析結果顯示，大小缺氧槽 2021 年 9 月分析氨氮數值分別為 426 mg/L 及 468 mg/L，10 月分析氨氮數值分別為 351 mg/L 及 420 mg/L，數值顯示後方小缺氧槽的氨氮數值比前方大缺氧槽的數值還高，此表示系統內氨氮有增加情形。

同時比對表 4 中好氧槽 SS 變化，研判氨氮數值上升應為系統內污泥老化分解造

成(2021年5月好氧槽污泥濃度偏低 3,505 mg/L，減少排泥增加生物系統內污泥量，至9月好氧槽 SS 濃度上升到 10,542 mg/L)；因此10月開始增加生物系統排泥量，好氧槽 SS 亦下降為 7,738 mg/L；系統內老化污泥量減少，相對好氧槽處理能力亦會提升，各單元氨氮分析數值正常後，分析 MBR 通透液氨氮數值也下降至 100 mg/L 以下，符合放流水標準。

而2022年2月 MBR 通過液氨氮數字升高到 124 mg/L，主要原因為當月適逢農曆新年生產線停工，製程停工前產線清潔排出大量有機氮，造成廢水操作數字不穩定所致。後續2022年發生的2次 MBR 通透液氨氮數字升高，主要原因為製程生產條件變更，排出水質變化過大，大致原因亦均類似。相關變異發生後，在進行如前述的操作參數調整後，放流水均仍可控制在放流水標準內。

而氨氮在好氧槽內硝化成硝酸鹽氮後，含硝酸鹽氮回流水送至大缺氧槽，在缺氧條件下經脫硝菌進行脫硝反應產生氮氣及氧氣，氮氣直接排至大氣，氧氣會與進大缺氧槽內的原水 COD(碳源) 結合成二氧化碳，更進一步可溶於水中形成碳酸鹽，再循環送回好氧槽提供硝化反應作為鹼度使用。

## 五、結論與建議

研究案例食品廠排出的廢水中 SS 為有機污泥，將 SS 移除即可去除不可溶性 COD 及氨氮，降低後面生物處理負荷。表1案例中2020年分析數據，廢水場的加壓浮除設備可將廢水中 SS 由 2,350 mg/L 降至 178 mg/L，去除率達到 90% 以上；相對 COD mg/L 亦由 7,236 降至 3,167 mg/L，降低約 60%；如此有機物大幅下降亦降低後續生物處理的操作負荷。

針對案例廢水場改善前須先檢討確認水質現況，然後再進行整體對策改善工作；針對污泥沉降槽污泥上浮問題，於2021年2月新增 MBR 設備；因 C/N 比並不高，5月將原厭氧槽改為大缺氧槽以增強系統脫硝能力；及8月將原污泥沉降槽改為好氧 D 槽以增加系統硝化能力。相關設備完成後，以2022年經生物處理後於 MBR 通過液取樣分析數據，SS 可達到 10 mg/L 以下、COD 及氨氮均可降至約 100 mg/L 以下。

為進一步達成水資源回收再利用的目的，更在 2021 年 10 月增設 RO 設備，將 MBR 通過液進一步經 RO 處理純化，RO 通過液回收至冷卻水塔等公用設備再利用。目前放流水每月已回收再利用約 3,000 m<sup>3</sup> 以上，因此放流水排放每月處理費用由 2021 年每月平均 246,021 元，降至 2022 年月每月平均 98,180 元；相對亦減少自來水用量約 3,000 m<sup>3</sup>，自來水費月每月也下降 39,000 元。

隨環保要求不斷加嚴，各種排放標準也面臨嚴峻的挑戰，如何在正常營運下達到各項排放標準，是各業者面臨的一大挑戰及難題。以本研究案例而言，為達到 116 年放流水氨氮排放標準 30 mg/L 以下，已計畫除更進一步檢討強化硝化 - 脫硝的氨氮去除系統外，同時增加 RO 機組設備增加回收水量，以確實達到廢水減量及水資源回收再利用的目的。

## 參考文獻

- 王元月、魏源送、張樹軍 (2013)，厭氧氨氧化技術處理高濃度氨氮工業廢水的可行性分析，環境科學學報，第 33(9) 期，p2359-2368。
- 台灣水環境再生協會 (2009)，活性污泥膜濾法 (MBR) 技術與應用，台灣水環境再生協會。
- 辛明秀、趙穎、周軍等 (2007)，反消化細菌在污水脫氮中的作用，中國科學院微生物研究所期刊聯合編輯部微生物學通報，第 34(4) 期，p773-776。
- 林志高、黃靖修、劉穎川等 (2021)，廢 (污) 水生物處理氮轉化過程，工業污染防治，第 152 期，p145-162。
- 李柏勳 (2016)，應用硝化 - 脫硝系統提昇畜牧廢水處理效率之研究，逢甲大學學術論文。
- 范姜仁茂、莊連春、曾迪華等 (2009)，薄膜生物反應器 (MBR) 於廢水處理之技術評析，工業污染防治，第 109 期，p49-95。
- 唐存宏 (102/2013)，工業廢水氨氮處理概述，財團法人台灣產業服務基金會環保技術

與法規資訊電子報，第 105 期。

黃汝賢、謝國強、周信賢 (98/2009)，單一污泥型系統去除養豬廢水中之有機物、氮及磷，行政院農業委員會畜產污染防治資訊系統，Available at: <https://tagis.coa.gov.tw/Public/Laws.aspx>。

郭楊正 (2019)，氨氮對於厭氧消化的影響與策略，能源知識庫，Available at: [https://km.twenergy.org.tw/Knowledge/knowledge\\_more?id=6933](https://km.twenergy.org.tw/Knowledge/knowledge_more?id=6933)，Accessed 9 September 2019。

曾明加 (98/2009)，活性污泥處理單元發生硝化反應之原因與對策，財團法人台灣產業服務基金會產業綠色技術與法規資訊電子報，第 68 期。

張冠甫、徐樹剛、黃盟舜等 (105/2016)，氨氮廢水處理與回收技術及案例，財團法人台灣產業服務基金會產業綠色技術與法規資訊電子報，第 120 期。

雷晉淇、沈強華、蔡晨龍等 (2020)，工業氨氮廢水的處理方法探討，有色金屬科學與工程，第 11(3) 期，p99-104。

楊盛行 (1994)，農業與環境保育，華園出版社，台北。

蔣士安、林高州 (2012)，工業廢水除氮處理方式探討及經驗分享，中華技術，第 96 期，p56-67。

Hagopian D.S. and Riley J.G. (1998), A Closer Look at The Bacteriology of Nitrification. *Aquacultural Engineering*, 18: p 223-244.

Kuypers M.M.M., Marchant H.K., and Kartal B.(2018), The microbial nitrogen-cycling network. *Nature Reviews Microbiology*, 16(5): p 263-276.

Shuval H.I. and Gruener N. (2013), Infant Methemoglobinemia and Other Health Effects of Nitrates in Drinking water, *Proceedings of the Conference on Nitrogen As a Water Pollutant*, 8.4: p 183-193.

## 環境管理規劃類

# 南亞公司乙二醇廠直接 CO<sub>2</sub> 減量改善

林定宗 \*、蔡鎮宇 \*\*、陳世翔 \*\*\*

## 摘 要

近年來溫室氣體引起氣候暖化為世界經濟及許多企業帶來巨大衝擊，溫室氣體減量已成為各界共同努力的目標。南亞公司乙二醇廠（簡稱 EG 廠），主要產品為乙二醇（EG），副反應產生之二氧化碳（CO<sub>2</sub>）為溫室氣體主要來源，為符合國內溫室氣體減量要求（依據氣候變遷因應法），自建廠以來藉由各項減量措施，以降低由製程直接產生之二氧化碳（簡稱直接 CO<sub>2</sub>）及耗用蒸汽 / 電力間接產生之二氧化碳（簡稱間接 CO<sub>2</sub>）為首要努力目標。

本文主要介紹 EG 廠直接 CO<sub>2</sub> 減量措施，包含透過製程源頭減量及末端處理（外排回收再利用）等改善供各界參考，已改善完成案為 CO<sub>2</sub> 去除系統吸收劑改善、CO<sub>2</sub> 去除系統塔內構件改結構式、CO<sub>2</sub> 純化送長春石化及中塑油品 ... 等案，未來持續規劃 CO<sub>2</sub> 去除系統去瓶頸及擴建液態 CO<sub>2</sub> 工廠等改善案件，預估 2030 年可達直接 CO<sub>2</sub> 零外排之目標。

【關鍵字】直接二氧化碳、源頭減量、末端處理(外排回收再利用)、零外排

\* 南亞塑膠工業股份有限公司 化工三部 乙二醇廠

廠長

\*\* 南亞塑膠工業股份有限公司 化工三部 經理室管理組

技術高工師

\*\*\* 南亞塑膠工業股份有限公司 化工三部 乙二醇廠

製程改善高工師

一、前言

因應全球氣候變遷，於 2015 年聯合國氣候高峰會 (COP21) 通過「巴黎氣候協議」，強調 2030 年碳排放必須較 2005 年減少 50 %，2050 年達到淨零碳排，來控制全球溫升不超過攝氏 2 度為目標 ( 並以攝氏 1.5 度為努力方向 )，2019 年歐盟首先宣布 2050 年達碳中和目標，各國也相繼跟進，以減緩氣候變遷對全球影響。

我國雖然非會員國，不過自 2006 年開始推動溫室氣體減量立法作業，經多年努力，「溫室氣體減量及管理法」於 2015 年經總統公布實施，溫室氣體管制目標為 2020 年溫室氣體排放量較基準年 2005 年減量 2 %，並以 2025 年較基準年減量 10 %、2030 年較基準年減量 20 % 及 2050 年減量 50 % 為努力方向。

為強化與國際接軌及兼顧永續發展需求，進一步降低氣候變遷衝擊，我國於 2023 年 1 月通過將溫室氣體減量及管理法修正為「氣候變遷因應法」，並於 2023 年 2 月公布實施，將 2050 年達淨零排放之長期目標明確入法，以及提升層級強化氣候治理、增訂氣候變遷調適專章、強化排放管制及誘因機制促進減量、徵收碳費專款專用等 ...。

EG 廠以 2005 年為基準年，全廠共 4 條生產線投產初期碳排放量合計約 274.5 萬噸 / 年，透過各項製程及技術改善，降低製程副產物發生，減少原料及能源 ( 蒸汽及電力 ) 使用，以減少製程中產生直接 CO<sub>2</sub> 及間接 CO<sub>2</sub>，至 2020 年已減排 101.5 萬噸 / 年 ( 較基準年減幅 37 % )，符合政府減排目標，未來持續依政府訂定之減排目標擬定各項 CO<sub>2</sub> 減量方案，預計 2025 年可再減排 42.6 萬噸 ( 較基準年減幅 53 % )，以 2050 年達淨零碳排為努力目標，為世界氣候變遷造成的影響盡一份心力。

表 1 政府及 EG 廠 CO<sub>2</sub> 之減排目標

| CO <sub>2</sub><br>減排<br>目標 | 年度   | 基準年    | 2020 年 | 2025 年 | 2030 年         | 2050 年 |
|-----------------------------|------|--------|--------|--------|----------------|--------|
|                             | 政府   | 2005 年 | -2 %   | -10 %  | -24±1%         | 淨零排放   |
|                             | EG 廠 | 2005 年 | -37 %  | -53 %  | 以淨零碳排<br>為努力目標 |        |

## 二、EG 廠製程及排放來源簡介

### 2.1 EG 廠製程概述

EG 廠採用美國 Scientific & Design (SD) 製程技術，共有 4 套乙二醇製程，設計產量共 147 萬噸，為一連續式反應生產流程，原料為乙烯及氧氣（分別由台塑石化公司烯烴廠供應及 EG 廠空氣分離場產出）進入製程反應，將乙烯及氧氣在反應器內透過銀觸媒催化下，進行氧化反應，主反應形成環氧乙烷 (EO)，副反應產生  $\text{CO}_2$  及水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )，反應式如下：

- (1) 主反應：乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) + 氧氣 ( $\text{O}_2$ ) → 環氧乙烷 (EO)
- (2) 副反應： $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

接著將 EO 進行純化後進入乙二醇 (EG) 生成段，在高溫高壓下進行水解反應生成 EG。最後，蒸餾分離出單乙二醇 (MEG)、二乙二醇 (DEG)、三乙二醇 (TEG) 等原料，後續銷售製成聚酯纖維、薄膜、工業用冷卻劑等產品。

### 2.2 EG 廠 $\text{CO}_2$ 排放來源

而 EG 廠產生  $\text{CO}_2$  來源分為直接  $\text{CO}_2$  及間接  $\text{CO}_2$ ，如圖 1 所示，(1) 直接  $\text{CO}_2$ ：副反應產生之  $\text{CO}_2$  及製程尾氣焚化爐產生之微量  $\text{CO}_2$ ，排放至大氣，占比約為 16.6%，(2) 間接  $\text{CO}_2$ ：屬製程耗用之蒸氣及電力間接造成  $\text{CO}_2$  排放，占比約為 83.4%，本文針對直接  $\text{CO}_2$  (製程直接排放) 減量進一步說明。

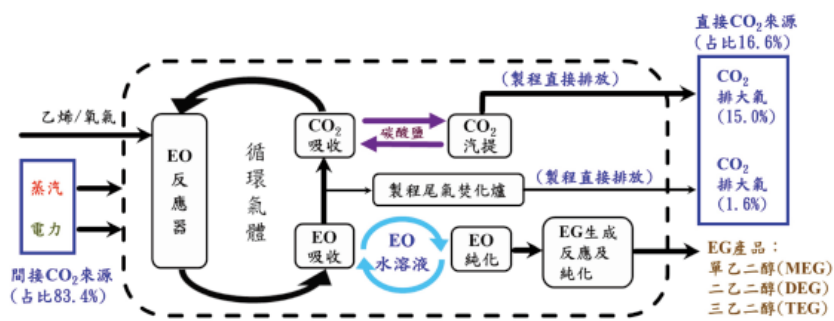


圖 1 EG 廠製程及排放來源示意圖

三、直接 CO<sub>2</sub> 減量改善對策

EG 廠 4 條生產線投產初期直接 CO<sub>2</sub> 排放量為 49.2 萬噸 / 年，本章節進一步說明 EG 廠直接 CO<sub>2</sub> 源頭減量及末端處理改善方案，如表 2 所示，至 2021 年改善合計減排 20.1 萬噸 / 年，直接 CO<sub>2</sub> 排放量由 49.2 減少至 29.1 萬噸 / 年。未來持續規劃相關改善，可再減排 29.1 萬噸 / 年，預計 2030 年以前可達成零外排之目標，如圖 2 所示。

表 2 EG 廠直接 CO<sub>2</sub> 改善方案

| 減排方案             |                         |                                                                                                                             | 減排量<br>(萬噸/年) | 實完日<br>(預完日) |
|------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|
| 歷年改善<br>(~2021年) | CO <sub>2</sub><br>源頭減量 | 提升觸媒性能，減少製程副反應CO <sub>2</sub> 改善<br>1. CO <sub>2</sub> 吸收劑配方改善<br>2. CO <sub>2</sub> 吸收及汽提塔內構件改結構式填充床<br>3. 觸媒控制劑(EDC改EC)改善 | 8.9           | 2016/12/30   |
|                  | CO <sub>2</sub><br>末端處理 | CO <sub>2</sub> 純化送長春石化/中塑油品                                                                                                | 11.2          | 2016/05/30   |
|                  | 小計                      |                                                                                                                             | 20.1          | -            |
| 未來規劃             | CO <sub>2</sub><br>源頭減量 | 1. CO <sub>2</sub> 去除系統去瓶頸改善<br>2. 採用最佳效能觸媒等改善案                                                                             | 7.5           | (2025/12/30) |
|                  | CO <sub>2</sub><br>末端處理 | 液態CO <sub>2</sub> 工廠擴建等改善                                                                                                   | 21.6          | (2030/12/30) |
|                  | 小計                      |                                                                                                                             | 29.1          | -            |
| 合計               |                         |                                                                                                                             | 49.2          | -            |

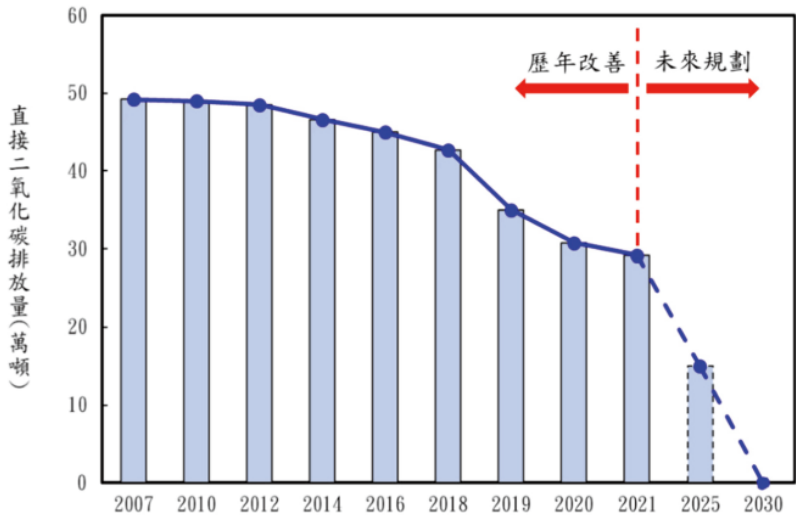


圖 2 EG 廠歷年直接 CO<sub>2</sub> 排放量示意圖

### 3.1 直接 CO<sub>2</sub> 源頭減量改善

經觸媒原廠研究發現，降低 EO 反應器入口 CO<sub>2</sub> 濃度 (原始設計 7% 減少至 0.5%) 不僅能降低觸媒反應溫度及減緩觸媒衰退速度，更能提高觸媒平均效能 (由 80% 增加至 90%)，以減少副反應產生之直接 CO<sub>2</sub>，如圖 3 所示。

至 2021 年 EG 廠已完成之直接 CO<sub>2</sub> 源頭減量方案，共計減量約 8.9 萬噸 / 年，未來規劃改善案，改善後可再減排約 7.5 萬噸 / 年。

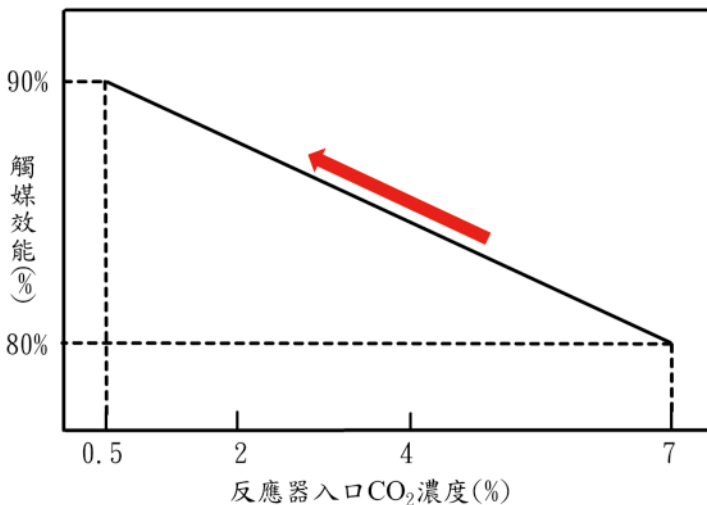


圖 3 觸媒效能及反應器入口 CO<sub>2</sub> 濃度示意圖

#### 3.1.1 CO<sub>2</sub> 吸收劑配方改善

EO 反應器產出之 CO<sub>2</sub>，以碳酸鉀溶液為吸收劑，碳酸鉀與 CO<sub>2</sub> 反應進行吸收 (生成碳酸氫鉀)，然後利用汽提塔以蒸汽加熱脫除 CO<sub>2</sub>，再生之碳酸鉀溶液在系統中循環利用 (僅在系統濃度或製程須調整時補充)，如圖 4 所示。

碳酸鉀吸收 CO<sub>2</sub> 反應式：碳酸鉀 + CO<sub>2</sub> + 水 ⇌ 碳酸氫鉀，其中氣態 CO<sub>2</sub> 在碳酸鉀溶液中水解成碳酸氫鉀的速率，為主要關鍵因素。

CO<sub>2</sub> 在碳酸鉀溶液中水解成碳酸氫鉀的速率仍慢，且溫度的提升會造成腐蝕產生，此改善案於碳酸鉀溶液中加入鹼性活化劑 (硼酸鉀及鈰酸鉀，添加比例約為 1~4

%)，利用其容易與酸性 CO<sub>2</sub> 氣體結合形成不穩定中間體特性，進而加速 CO<sub>2</sub> 水解反應，可提高碳酸鉀溶液吸收效率並減緩腐蝕，經配方改善後反應器入口 CO<sub>2</sub> 濃度減少 1.9%，觸媒效能提升 3%，副反應 CO<sub>2</sub> 可減量 3.3 萬噸 / 年。

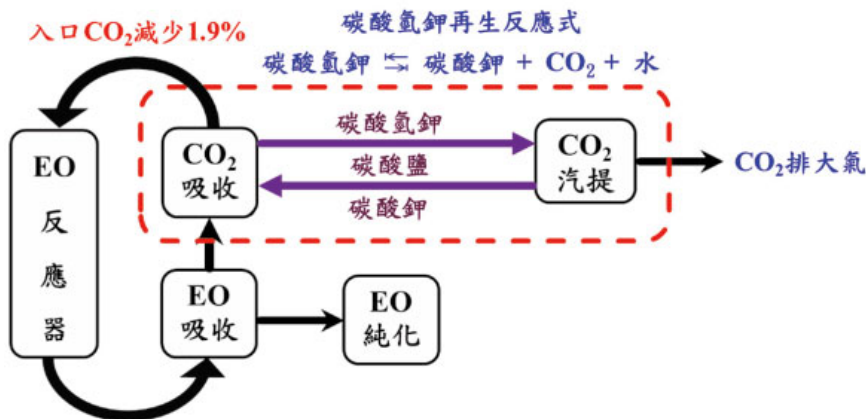


圖 4 EG 廠 CO<sub>2</sub> 脫除系統示意圖

3.1.2 CO<sub>2</sub> 吸收及汽提塔內構件改結構式填充床

反應器副反應產出之 CO<sub>2</sub> 進入洗滌塔 (C115) 吸收段，藉由碳酸鉀吸附，再送至汽提塔 (C220) 以蒸汽加熱脫除，如圖 5 所示。

因碳酸鉀去除 CO<sub>2</sub> 主要為化學性反應，治專業廠商美國 Eickmeyer 公司確認，加大填充床汽液接觸面積，可提升化學反應速率，節省蒸汽耗用。洗滌塔 (C115) 吸收段及汽提塔 (C220) 內構件採用鞍環型填充床，其單位體積接觸面積僅 100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>，使碳酸鹽循環量需求大，導致再生使用蒸汽耗用量高，仍有改善空間。

治專業廠商 (Sulzer) 確認，加大氣液體接觸面積 300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 可有效提升碳酸鉀吸收 CO<sub>2</sub> 反應速率。EG 廠將 C115 之 CO<sub>2</sub> 接觸吸收段及 C220 塔槽內原有傳統金屬鞍環型填充床改為高效能結構型填充床，進一步提高 CO<sub>2</sub> 吸附及脫除效能，降低副反應 CO<sub>2</sub> 產生，如表 3 所示。

經內構件改善後反應器入口 CO<sub>2</sub> 濃度減少 2.9%，觸媒效能提升 4.5%，副反應 CO<sub>2</sub> 減量約 5.0 萬噸 / 年。

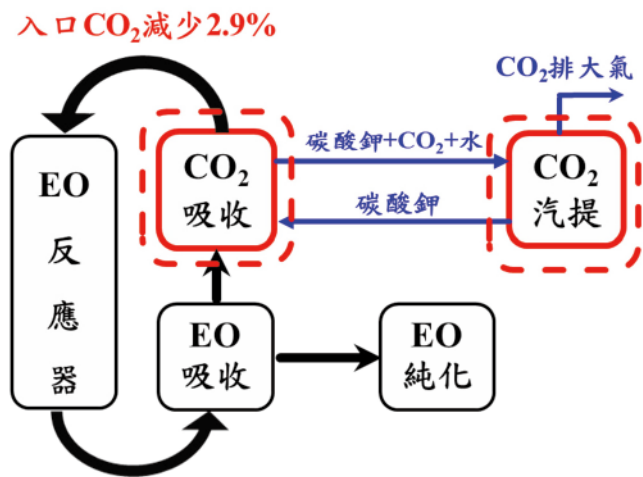
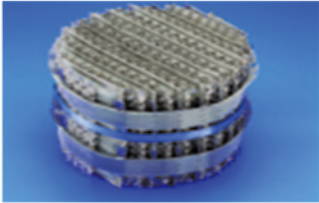


圖 5 製程改善示意圖

表 3 內構件改善示意圖 (資料來源：Sulzer 公司網站)

| 改善前                                                                                 | 改善後                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 鞍環型填充床                                                                              | 結構型填充床                                                                               |
|  |  |
| (比表面積100m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup><br>氣液接觸面積小)                                  | (比表面積300m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup><br>氣液接觸面積大)                                   |

3.1.3 觸媒控制劑改善 - 添加量精準度提升及 EDC 改 EC 改善

反應器系統需添加微量觸媒控制劑 (二氯乙烷，EDC)，並依觸媒衰退狀況，調整 EDC 添加量 (150~250 kg/hr)，維持系統中 EDC 最適濃度 (5~10 ppm)，以確保觸媒操作在最佳效能條件，如圖 6 所示。

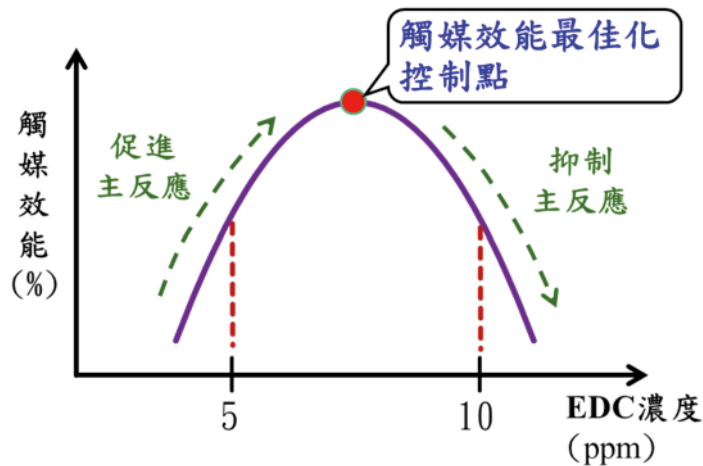


圖 6 觸媒控制劑最佳化示意圖

EDC 以乙烯氣體通過恆溫液態 EDC 槽後，乙烯攜帶飽和 EDC 蒸氣進入反應器，EDC 以氣態方式添加，容易受乙烯來源壓力、水浴槽溫度、流量計誤差及天候變化…等因素影響，無法精準控制系統中 EDC 濃度，導致觸媒效能無法達到最佳狀態，EDC 添加裝置如圖 7 所示。

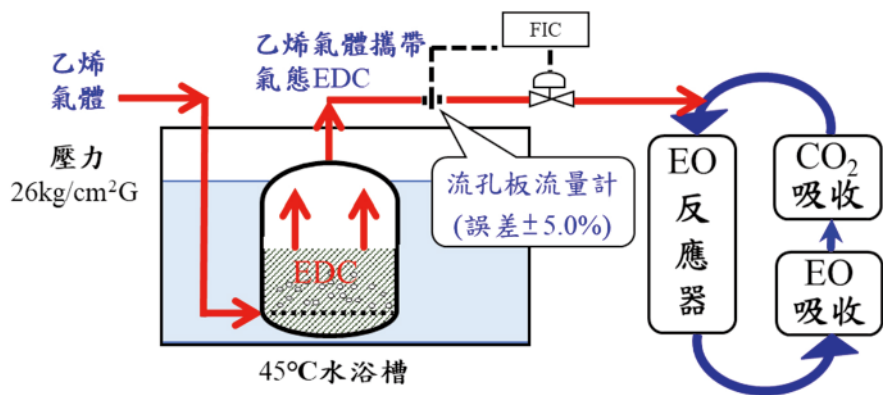


圖 7 EDC 添加方式示意圖

為使觸媒效能最大化，EDC 液體改以高壓氮氣壓送，流量計由流孔板式改為適用低流量 (150~250 kg/hr) 之質量式流量計控制添加，計量誤差由 ±5.0 % 降至 ± 0.3 %，可精準控制添加量。

此外，EDC 在反應器高溫條件下，易分解出鹽酸，與銀觸媒結合形成不具活性的氯化銀，會使觸媒效能降低，如圖 8 所示。

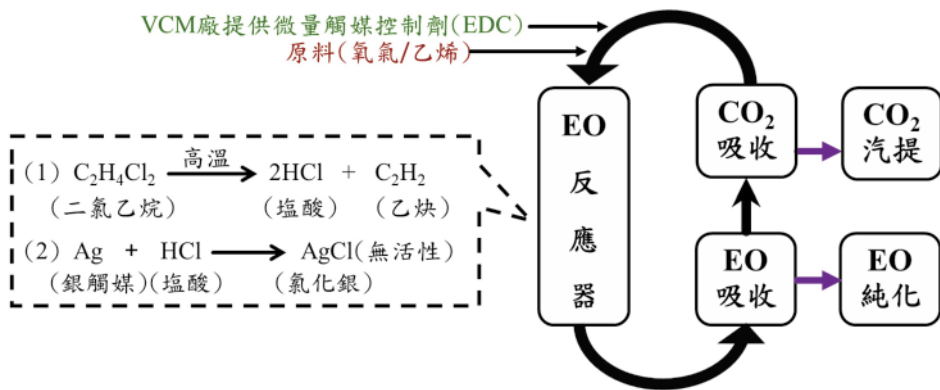


圖 8 添加 EDC 示意圖

觸媒控制劑原由氯乙烯 (VCM) 廠供應之 EDC，現改採用外購熱穩定性較佳的氯乙烷 (EC)，外購 EC 鋼瓶以低壓氮氣輸送至既有之觸媒控制劑儲槽後，再藉由高壓氮氣壓送液態 EC，並以質量式流量計精準控制添加量，而觸媒控制劑使用量在系統中占比低，與製程循環氣體中之微量氣體至尾氣焚化爐 (影響 CO<sub>2</sub> 增加層面低)，綜合上述改善如圖 9 所示，可減排約 0.6 萬噸 / 年。

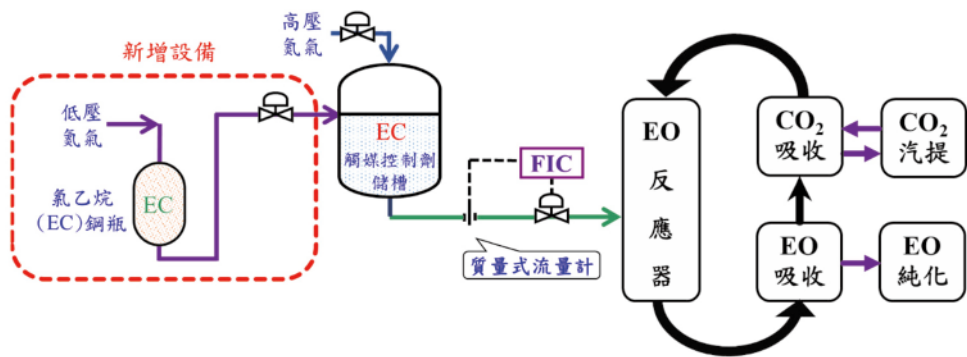


圖 9 觸媒控制劑 EDC 改 EC 示意圖

3.1.4 CO<sub>2</sub> 去除系統去瓶頸改善 ( 未來規劃 )

EG 廠反應器主要生成 EO 及 CO<sub>2</sub>，反應器出口混和氣體先經洗滌單元吸收 EO 並送後段製程純化，其餘含 CO<sub>2</sub> 混和氣體部分送 CO<sub>2</sub> 去除系統 ( 占 27 % ) 藉由碳酸鉀吸收 CO<sub>2</sub>，部分回送反應器入口循環使用 ( 占 73 % )。

CO<sub>2</sub> 濃度為影響觸媒效能因素之一，且現況原廠最新高效能觸媒適用 CO<sub>2</sub> 最佳濃度約為 0.5%( 高 CO<sub>2</sub> 系統無法選用高效能觸媒 )，需研擬改善以降低乙烯單耗及副反應 CO<sub>2</sub> 產生量。

經與觸媒供應商 (SHELL) 及 CO<sub>2</sub> 捕捉技術原廠 (E&A) 檢討，擬規劃增設 1 套 CO<sub>2</sub> 吸收單元，如圖 10 所示，將反應器出口氣體全量送 CO<sub>2</sub> 去除系統，改善後反應器入口 CO<sub>2</sub> 濃度可減少 1.4 %，觸媒效能提升約 1.0%，改善後 CO<sub>2</sub> 可再減排約 2.0 萬噸 / 年，預計 2024 年完成，如圖 10 所示。

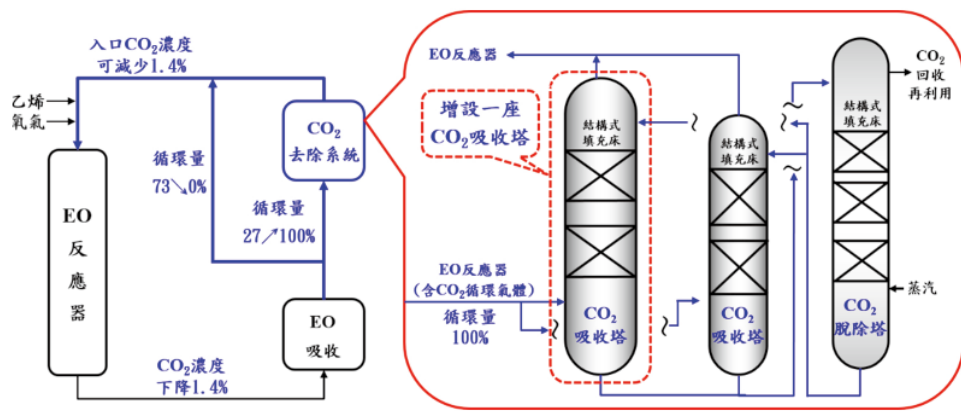


圖 10 二氧化碳去除系統去瓶頸改善示意圖

3.1.5 選用高效能觸媒 ( 未來規劃 )

藉由選用高效能觸媒，以減少直接 CO<sub>2</sub> 排放，全廠 4 條生產線觸媒改高效能型式後，因觸媒使用週期為 3 年，後續配合觸媒更換排程改高效能形式觸媒，直接 CO<sub>2</sub> 可再減排約 4.29 萬噸 / 年，依排程預計 2025 年前改善完成，如表 4 所示。

表 4 各套生產線觸媒改善及排程示意

| 套別  | 平均選擇率 (%)   | 減排 (萬噸 / 年) | 實際 (預計) 完成日    |
|-----|-------------|-------------|----------------|
| EG1 | 87.9 ↗ 88.9 | 0.85        | (2022 年 /12 月) |
| EG2 | 87.9 ↗ 88.9 | 0.85        | 2022 年 /8 月    |
| EG3 | 87.9 ↗ 88.9 | 0.85        | (2024 年 /6 月)  |
| EG4 | 89.5 ↗ 90.5 | 1.74        | (2023 年 /8 月)  |
| 合計  | -           | 4.29        | -              |

3.2 直接 CO<sub>2</sub> 末端處理改善 (外排回收再利用)

除 CO<sub>2</sub> 源頭減量改善方式外，EG 廠亦規劃將製程產生之直接 CO<sub>2</sub> 回收並提供長春石化及中塑油品等下游廠生產醋酸及液態 CO<sub>2</sub> 等產品，以達減少直接外排 CO<sub>2</sub> 之目標。

至 2021 年 EG 廠已完成之直接 CO<sub>2</sub> 末端處理改善，共計減量約 11.2 萬噸 / 年，未來規劃改善案可再減排約 21.6 萬噸 / 年。

3.2.1 CO<sub>2</sub> 純化送長春 / 中塑油品

EG 廠將原排放至大氣 CO<sub>2</sub>，經降溫除水後 (純度可達 99.9 % )，經配管供應給長春石化作為原料生產醋酸，以及供應中塑油品進行純化後生產液態 CO<sub>2</sub> 外售，如圖 11 所示。

於 2013/2016 年分別完成配管開始輸送 CO<sub>2</sub> 至長春石油及中塑油品，2021 年合計減排約 11.2 萬噸 / 年，歷年供應量如圖 12 所示。

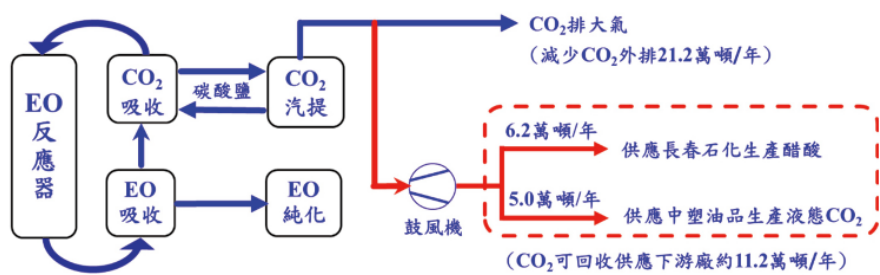


圖 11 EG 廠外供長春 / 中塑二氧化碳示意圖

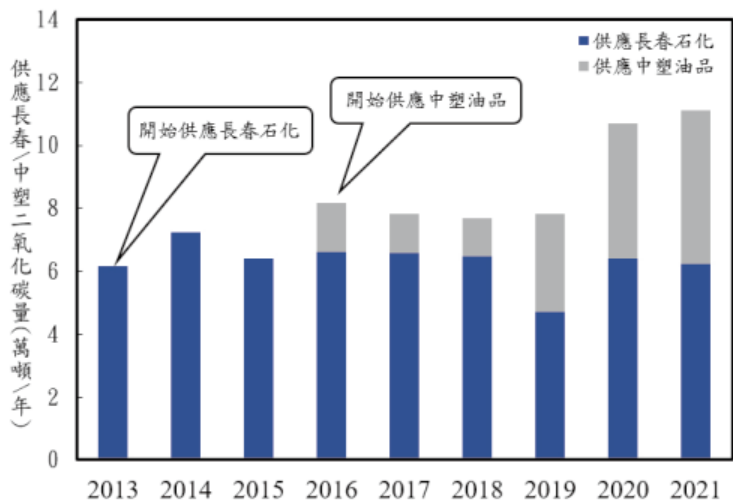


圖 12 歷年 EG 廠至長春石化及中塑油品 CO<sub>2</sub> 供應量

3.2.2 液態 CO<sub>2</sub> 工廠擴建 (未來規劃)

因應國際節能減排趨勢及國內半導體廠液態 CO<sub>2</sub> 需求上升，擬將 EG 廠製程副產物 CO<sub>2</sub> 作為原料，進一步規劃將外排 CO<sub>2</sub> 回收使用，以滿足未來市場需求，如圖 13 所示，本案電子級液態 CO<sub>2</sub> 工廠擴建可回收 CO<sub>2</sub> 再利用約 10 萬噸 / 年，目前規劃於 2030 年完工，持續規劃相關改善，預計 2030 年前可達成 CO<sub>2</sub> 零外排之目標。

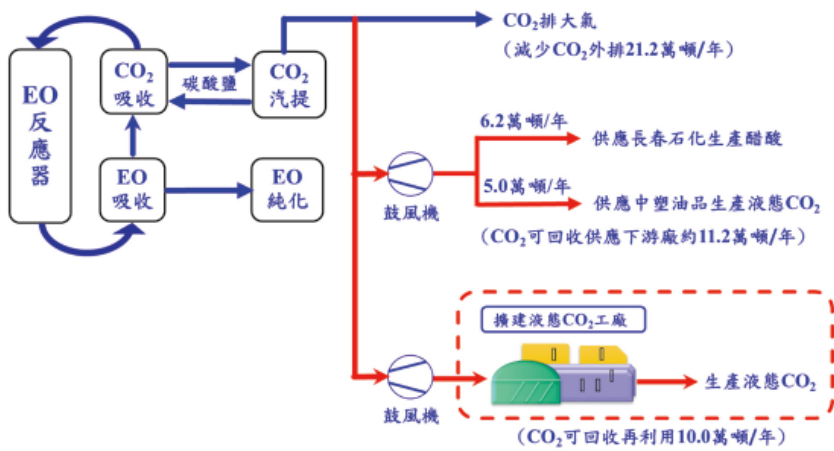


圖 13 未來直接 CO<sub>2</sub> 減量示意圖

## 四、結論

EG 廠 2007 至 2021 年直接 CO<sub>2</sub> 由 49.2 減少至 29.1 萬噸 / 年，合計減排約 20.1 萬噸 / 年，未來擬透過擴建液態 CO<sub>2</sub> 工廠、增設 CO<sub>2</sub> 吸收塔等方案，預計 2030 年前達成直接 CO<sub>2</sub> 零碳排，以 1 座大安森林公園每年 386 噸減碳排，相當於 1,274 座大安森林公園每年之減排量。

氣候變遷對世界及企業的衝擊，是我們需面對的議題及責任，未來朝訂定之減排目標持續努力，且持續評估新技術應用、建置能源管理系統及數位轉型等，可更有效掌握各項能源的使用，並逐年滾動式檢討各項改善案執行進度，以利減碳目標之推動。

## 參考文獻

行政院環境保護署 (2018)，國家溫室氣體減量法規資訊網，階段管制目標，

[https://ghgrule.epa.gov.tw/greenhouse\\_control/greenhouse\\_control](https://ghgrule.epa.gov.tw/greenhouse_control/greenhouse_control)

行政院環境保護署 (2015)，「溫室氣體減量及管理法介紹與產業因應之準備作業簡報」

王漢國 (2015)，「因應巴黎協定的氣候戰略思維與行動」，戰爭與評估第六卷第四期，P 43 – 66。

行政院環境保護署 (2023)，國家溫室氣體減量法規資訊網，<https://ghgrule.epa.gov.tw/>。

SULZER(1996)，公司網站，<https://www.sulzer.com/en/>



空氣污染與噪音類

## 水泥窯生質燃料分段燃燒之脫硝減碳效益

吳宗德\*、郭子豪\*、張家驥\*\*、陳志賢\*\*\*

陳進益\*\*\*\*、王義基\*\*\*\*\*

### 摘 要

為改善空氣品質，降低  $PM_{2.5}$  及臭氧，環保署近年針對重要污染前驅物加強管制，並加嚴水泥業空氣污染物排放標準 (2021.11.02)，將氮氧化物 ( $NO_x$ ) 由 350 ppm 加嚴至 220 ppm。相關業者多規劃採用源頭減量 (如分段燃燒) 或管末處理技術以符合加嚴後標準，然現今管末處理技術仍具有待解決之衍生問題，例如 SCR 觸媒會受到水泥窯粉塵毒化，而 SNCR 方法中尿素反應將產生  $CO_2$ ，不利減碳且受國外管制尿素出口影響國內供應等，使得業者尋求其他替代方案。此外，在淨零碳排趨勢下，水泥窯擴大採用替代燃料，如 SRF、木屑等生質燃料，被視為零碳排且具脫硝效益。然而脫硝機制及本土化減量效益研究較少，本文藉由文獻回顧及實廠測試，以國內實際案例檢討生質燃料分段燃燒 (MSC) 之脫硝減碳效益。

水泥窯頭段因產品需高溫燒結而生成 Thermal  $NO_x$ ，窯尾段預煅爐之脫酸溫度區間及富含 CaO 濃度，恰適合採分段燃燒。還原區脫硝機制主要為再燃反應及非均相觸媒反應等，而生質燃料高揮發份有利再燃反應，可使 CO 在 CaO 觸媒反應下脫硝，有助於非均相觸媒反應。本研究實廠測試串聯式預煅爐 (ILC) 及分離式預煅爐 (SLC) 之水泥窯，採高揮發份生質燃料分段燃燒之脫硝減碳效益分別為 421.6 噸/年及 466.7 噸/年，減碳效益分別為 50,438.1 噸/年及 56,371.6 噸/年。由於水泥窯原始設計並非適用替

代燃料，建議業者持續推動最佳化操作以避免副作用，達到多贏目標。

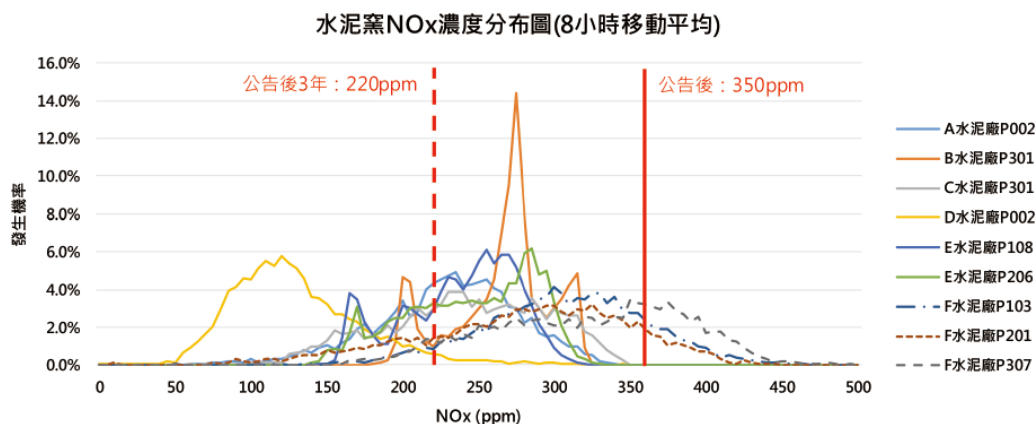
【關鍵字】淨零碳排、脫硝、SRF、替代燃料、水泥業

---

|                     |          |
|---------------------|----------|
| * 環興科技股份有限公司        | 工程師、計畫主任 |
| ** 臺灣生質能技術發展協會      | 秘書長      |
| *** 亞洲水泥股份有限公司花蓮製造廠 | 首席副廠長    |
| **** 台灣水泥股份有限公司蘇澳廠  | 廠長       |
| ***** 經濟部工業局        | 科長       |

## 一、前言

環保署已於 2021 年 11 月 2 日加嚴水泥業空氣污染物排放標準，既存水泥窯 NO<sub>x</sub> 標準由公告後 350 ppm，分階段加嚴至 220 ppm，以連續監測八小時內有效數據之算術平均值為準。分析國內 9 座水泥旋窯於 2019 年之 NO<sub>x</sub> 八小時移動平均，顯示除 D 旋窯外，其餘皆有超過 220 ppm 之虞，如圖 1，業者須儘早規劃措施因應。



資料來源：業者連續自動監測設施 (CEMS) 數據，本研究整理

圖 1 國內水泥旋窯 NO<sub>x</sub> 八小時移動平均濃度 - 機率分佈圖

註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

## 二、文獻回顧

### 2.1 污染防治措施

我國固定污染源最佳可行控制技術 (BACT)(109.07.10)，規定水泥旋窯 NO<sub>x</sub> 排放濃度 ≤ 200 ppm，或削減率 ≥ 50%。採用技術包括：(1) 選擇性觸媒還原技術 (SCR)；(2) 選擇性無觸媒還原技術 (SNCR)；(3) 分段燃燒技術等。美國環保署技術文件 (Neuffer & Lancy, 2007) 就新設旋窯 NO<sub>x</sub> 控制技術提出技術可行及經濟分析，包含：(1) 製程穩定控制；(2) 分段燃燒；(3) SNCR；(4) SCR 等方式。其中製程穩定控制目標在於穩定製程參數及旋窯狀況以提升熱效率，達到 NO<sub>x</sub> 減量效益。歐盟最佳可行技術

參考文獻 (BREFs)( Best Available Techniques [BAT], 2010) 將 NOx 減量技術依照環境、安全及經濟等評估標準分級，提供技術採用之優先順序，建議優先採取主要措施 (Primary)，例如：(1) 火焰冷卻；(2) 低氮燃燒器；(3) 窯中燃燒系統；(4) 添加礦化劑；(5) 製程優化；(6) 分段燃燒。而次要技術 (Secondary) 包含 (1)SNCR；(2)SCR 等。各項措施整理如表 1。

表 1 水泥窯 NOx 防制技術 (Neuffer & Laney,2007; BAT,2010)

| 種類          | 我國 BACT                                                              | 美國環保署                                                                                                                                                                                                                        | 歐盟 BREFs                                                                                                                                                                       |
|-------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 源頭減量、主要控制技術 | 分段燃燒                                                                 | <ul style="list-style-type: none"><li>● 製程穩定控制</li><li>■ 連續監控燃燒溫度及過剩空氣等、</li><li>■ 原料組成、</li><li>■ 燃料種類、</li><li>■ 增加系統熱效率、</li><li>■ 旋窯分段燃燒、</li><li>■ 高效冷卻控制、</li><li>■ 專家控制系統、</li><li>■ 低氮燃燒器等、</li><li>● 分段燃燒</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>● 火焰冷卻 ( 如高含水率固 / 液體廢棄物 )、</li><li>● 低氮燃燒器、</li><li>● 窯中燃燒系統、</li><li>● 添加礦化劑、</li><li>● 製程最佳化、</li><li>● 分段燃燒 ( 傳統燃料 / 替代燃料 )</li></ul> |
| 管末處理、次要控制技術 | <ul style="list-style-type: none"><li>● SNCR</li><li>● SCR</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>● SNCR</li><li>● SCR</li></ul>                                                                                                                                                         | <ul style="list-style-type: none"><li>● SNCR</li><li>● SCR</li></ul>                                                                                                           |

由於國內外對於低氮燃燒器 (LNB) 及管末處理 (SNCR、SCR) 已有很多相關研究 ( 盧彥廷、陳秉圻、吳宗德、郭子豪，2020)，本研究將針對分段燃燒技術 (Multi-Stage Combustion, MSC)、燃料種類 ( 生質燃料 ) 進行探討。

2.2 分段燃燒區域

目前國內水泥旋窯皆已採用具預煅爐 (Pre-calciner) 或預熱爐 (Pre-heater) 之新式旋窯，窯頭、預煅爐各使用約 40%、60% 燃料。窯頭高溫燒結水泥，煙氣溫度可達 1,800℃，易於產生 Thermal NOx。由於燒結溫度與水泥品質有關，故於窯頭進行 NOx 減量難度較高。預煅爐脫酸煙氣溫度約 880~1,200℃，以生成 Fuel NOx 為主，其富含 CaO，故煙氣常搭配分段燃燒脫硝。

分段燃燒已在燃煤電力設施普遍採用，其分段燃燒一般可分為 3 區域：主燃燒區

(Primary)、還原區 (Reduction) 或再燃 (Reburning)、及燃盡區 (Burnout) 或火上空氣 (Over Fired Air, OFA)(Neuffer & Laney, 2007)。各區主要機制如下：

- A. 主燃燒區：高溫燃燒，產生 Thermal NO<sub>x</sub>
- B. 還原區：將已經形成的 NO<sub>x</sub> 還原為 N<sub>2</sub>
- C. 燃盡區：提供富氧氣體，使 CO 及未燃炭等完全燃燒

水泥窯與燃煤電力設施之 MSC 3 區域比較如圖 2。水泥窯主燃燒區為窯頭，因為水泥燒結之高溫及富氧環境，故易生成 Thermal NO<sub>x</sub>。預煅爐的貧氧區及富氧區分別扮演還原區及燃盡區。還原區中，燃料及貧氧添加到旋窯窯尾或旋窯上升風道中，將 NO<sub>x</sub> 還原為 N<sub>2</sub>。在預煅爐的上方燃盡區，加入富氧以達到完全燃盡。

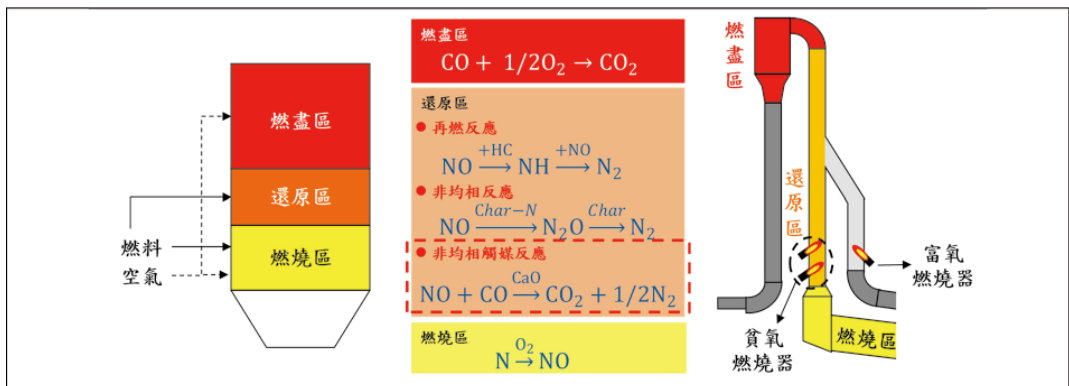


圖 2 燃煤鍋爐與水泥窯之燃燒 3 區域 (Neuffer & Laney, 2007 ; Smoot, Hill & Xu, 1998)

### 2.3 還原區之 NO<sub>x</sub> 還原機制

還原區之 NO<sub>x</sub> 還原機制包含再燃反應 (Reburning reactions)、非均相反應 (Heterogeneous reactions) 及非均相觸媒反應 (Heterogeneous -catalytic reactions) (Tokheim, 1999) 等 3 種，說明如下。

#### 1. 再燃反應

將碳氫化合物燃料噴入主燃燒區的下游，貧氧區之富燃料將 NO 還原為 N<sub>2</sub>，再燃反應的燃料可以為氣體（如天然氣）、固體（如炭 (Char)、木材）或液體（如重油）。通常使用量為總燃料之 10~30%，再燃反應可降低 NO 約 35~65%(Smoot, Hill & Xu, 1998)。

2. 非均相反應

當使用固體燃料（如煤）時，會進行非均相 NO 還原反應。在煤的去揮發化作用（Devolatilization）中所形成之 Char 能有效地還原 NO(Smoot, Hill & Xu, 1998)。

3. 非均相觸媒反應

係透過 CO 還原 NO，但需要 CaO 作為觸媒 (Smoot, Hill & Xu, 1998)。

在燃煤鍋爐及水泥窯皆有上述 3 種不同的反應機制，但主導反應略有不同，如表 2，說明如後：

表 2 燃煤鍋爐、水泥窯特性對還原區反應機制影響 (Smoot, Hill & Xu, 1998; Li, Ge & Wei, 2018)

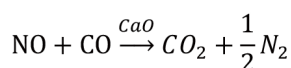
| 脫硝反應機制      |         | 燃煤鍋爐   | 水泥旋窯                      |
|-------------|---------|--------|---------------------------|
| 還<br>原<br>區 | 再燃反應    | ✓      | ✓                         |
|             | 非均相反應   | ✓      | ✓                         |
|             | 非均相觸媒反應 |        | ✓                         |
|             | CaO 濃度  | 極低，可忽略 | 1 kg (CaO)/m <sup>3</sup> |

4. 燃煤鍋爐還原區主要機制：再燃反應

燃煤鍋爐因為 CaO 濃度極低，其還原區以再燃反應及非均相反應為主。影響因素包含燃料成分，如：揮發分、Char 等。揮發份越高，再燃的脫硝效果越佳，還原區再燃反應之影響大於非均相反應 (Kicherer, Spliethoff, Maier & Hein, 1993)。

### 5. 水泥窯還原區主要機制：非均相觸媒反應

水泥窯預煅爐將原料  $\text{CaCO}_3$  經脫酸形成  $\text{CaO}$ ，煙氣中具高濃度  $\text{CaO}$ (Li, Ge & Wei, 2018)，非均相觸媒反應脫硝效果佳，優於非均相反應及再燃反應 (Smoot, Hill & Xu, 1998)。非均相觸媒反應中， $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$  皆吸附於  $\text{CaO}$  顆粒 (Kim, Peter & Søren, 1995)。 $\text{CaO}$  提供反應所需之界面，因  $\text{CaO}$  的觸媒催化，降低  $\text{NO}$  及  $\text{CO}$  反應之活化能， $\text{NO}$  及  $\text{CO}$  以下式反應形成  $\text{CO}_2$  及  $\text{N}_2$ (李森，2020)。



$\text{CaO}$  存在下會影響  $\text{CO}$  濃度對  $\text{NO}$  還原速率，當  $\text{CO}$  濃度從 1% 增加到 5% 時， $\text{NO}$  還原率從 3.6% 增加到 47.5%(Li, Ge & Wei, 2018)。並可以下式 (Kim, Peter & Søren, 1995) 表示：

$$\text{NO 削減率 } (-r_{\text{NO}}) = k[\text{NO}]^1 \times [\text{CO}]^{(0.8-0.9)} \times [\text{CO}_2]^{-0.7}$$

可改寫為：

$$[\text{NO}] = [\text{NO}]_0 \cdot e^{-\int k[\text{CO}]^{0.8-0.9}[\text{CO}_2]^{-0.7} dt}$$

由上式中可見， $\text{NO}$  濃度隨著  $\text{CO}$  濃度越高而降低，而在還原區的停留時間越長，也有助於  $\text{NO}$  減量。至於  $\text{CO}_2$  之影響則相反，當  $\text{CO}_2$  濃度越高反而不利於  $\text{NO}$  還原。因為  $\text{CO}_2$  於  $\text{CaO}$  表面的吸附力大於  $\text{NO}$ ，故大部分的活性點位 (active site) 需與  $\text{CO}_2$  競爭，從而抑制  $\text{CaO}$  之催化活性 (Li, Ge & Wei, 2018)，當從廢氣中去除  $\text{CO}_2$  後，可以明顯觀察到  $\text{CaO}$  之催化活性有所恢復 (Kim, Peter & Søren, 1995)。惟窯內之  $\text{CO}_2$  濃度較難控制，該因素較不易作為控制  $\text{NO}$  濃度之操作條件。此外，溫度也會影響脫硝效率，文獻報導顯示脫硝效率在  $850^\circ\text{C}$  為 19.67%，在其他條件不變的情況下，隨著溫度升高至  $1,050^\circ\text{C}$ ，脫硝效率可提高至 72.56%。表示隨著溫度升高， $\text{CO}$  脫硝作用增強，脫硝效率增加 (李森、方立軍、孫立超，2020)。

6. 燃料種類 ( 煤炭、生質燃料 ) 之影響

煤炭可略分為無煙煤、煙煤、亞煙煤、褐煤等，透過煤炭近似分析 (proximate analysis of coal) 測定揮發份及固定碳 2 項指標，其範圍如圖 3 所示 (Kentucky, 2023)，煤炭 ( 如煙煤 ) 揮發份低、固定碳高，生質燃料、SRF 的特性與褐煤較接近，揮發份高，固定碳低，與煤炭恰相反 ( 行政院環保署，2021)。燃料指標對 NOx 影響說明如下：

| 泥<br>煤 | 低階煤   |        |       |        |        | 中階煤            |                |                |          |          | 高階煤      |         |               | 分級<br>方法<br><br>(U.S. ASTM) |
|--------|-------|--------|-------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|----------|----------|----------|---------|---------------|-----------------------------|
|        | 褐煤    |        | 亞煙煤   |        |        | 煙煤             |                |                |          |          | 無煙煤      |         |               |                             |
|        |       |        |       |        |        | C級<br>高揮<br>發份 | B級<br>高揮<br>發份 | A級<br>高揮<br>發份 | 中揮<br>發份 | 低揮<br>發份 | 半無<br>煙煤 | 無<br>煙煤 | 高階<br>無<br>煙煤 |                             |
|        |       |        |       |        |        |                |                |                |          |          |          |         |               |                             |
| B      | A     | C      | B     | A      | 11,500 |                |                |                |          |          |          |         |               | 13,000                      |
| 5,000  | 6,300 | 8,300  | 9,500 | 10,500 |        |                |                |                |          |          |          |         |               |                             |
|        |       | 未有顯著差異 |       |        |        |                |                | 31             | 22       | 14       | 8        | 2       | 0             | 揮發份<br>(%)                  |
|        |       | 未有顯著差異 |       |        |        |                |                | 69             | 78       | 86       | 92       | 98      | 100           | 固定碳<br>(%)                  |

圖 3 各種類之煤炭成分特性 (Kentucky, 2023)

A. 燃煤鍋爐 - 電力設施

國內燃煤電力設施燃料以煙煤及亞煙煤為主。並透過參配不同煤炭調整熱值等以穩定操作。Kim 等 (2019) 透過不同煤炭近似分析之含水率、固定碳、燃料比 (fuel ratio = 固定碳 / 揮發份) 及元素分析之氮含量，建立 NOx 排放濃度經驗公式，含水率及揮發份與 NOx 濃度負相關，固定碳與 NOx 濃度為正相關 (Kim et al., 2019)，公式如下：

$$[NOx] = a - b[含水率] + c[固定碳] + d \ln [燃料比/燃料氮]$$

註：上式 a、b、c、d 皆 >0

日本三菱重工 M-PM 模廠燃燒器 (4 噸 / 小時 ) 之燃料比於 1、1.5 及 2 時，NO<sub>x</sub> 濃度分別為 43 ppm、63 ppm 及 83 ppm(Keigo et al., 2013)，顯示低燃料比 ( 高揮發份 ) 下，NO<sub>x</sub> 濃度較低。

B. 水泥旋窯

因應循環經濟，水泥窯由傳統燃料 - 煤炭，改投替代燃料 ( 木屑、SRF) 的比例逐步增高，其替代燃料之特性及投入位置，對降低 NO<sub>x</sub> 有正面之影響，整理如表 3。相對於煙煤，替代燃料具有高揮發份、高含水率、低固定碳等特徵。

表 3 替代燃料對 NO<sub>x</sub> 排放濃度之影響 (BAT，2010)

| 特性          | 說明                                                                                            | 歐盟 BREFs 分類 |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 高揮發份        | 有助於強化再燃反應                                                                                     | 製程優化        |
| 高含水率        | 火焰冷卻降低火焰溫度                                                                                    | 火焰冷卻        |
| 燃料型態 ( 塊狀 ) | 由於替代燃料無法進入主燃燒器，安裝窯中燃燒系統 (Mid-kiln firing) 可透過燃燒塊狀燃料形成還原區以減少 NO <sub>x</sub> 排放 (BAT，2010)     | 窯中燃燒系統      |
| 投入位置        | 塊狀替代燃料 ( 例如輪胎 ) 的投入也被視為分段燃燒的一種變型，塊狀燃料在窯尾或預煅爐投入對減少 NO <sub>x</sub> 有顯著效果 (20%~30%) (BAT，2010)。 | 分段燃燒        |

三、研究方法

各式 NO<sub>x</sub> 防制技術各有優劣，歐盟 BREFs 分為主要及次要防制技術。在主要防制技術中，因業者所使用的水泥窯型，替代燃料成分，分段燃燒之燃料投入位置等差異，致選擇之策略不盡相同，本研究爰分析不同水泥窯型投入替代燃料之脫硝策略，並評估減碳效益。

全球水泥窯的技術主要集中在德國 KHD 公司 (KHD，2023)、德國 Polysius 公司 (Polysius，2023)、丹麥 FLSmidth 公司 (FLSmidth，2023)、日本太平洋公司 (Taiheiyo，2023)、日本三菱公司 ( 日本三菱水泥公司，1984) 等。其中根據預煅爐位置可分為串

聯式 (In-Line Calciner, ILC) 及分離式 (Separate-Line Calciner, SLC)。本計畫分別挑選國內 ILC 型及 SLC 型水泥窯各 1 座進行實廠試驗，評估其投入替代燃料後之 De-NOx 及減碳的效果。替代燃料中高揮發份有利於還原區之再燃反應脫硝，而高含水率有利於火焰冷卻脫硝，塊狀燃料也有利於脫硝。此外，由於生質燃料的進料系統與煤炭不同，因此採用生質燃料需更動分段燃燒的配置，兩者的脫硝效益難以切割，為複合性影響，因此本文分析皆為生質燃料分段燃燒之複合影響。

## 四、結果與討論

### 4.1 實廠驗證一（F 廠 P307）

在實廠驗證一之研究方法，實驗期間全程 SNCR 關閉，窯頭全煤炭操作，窯尾的分段燃燒又分為貧氧區（上升風道）及富氧區（三次風管），富氧區全煤炭操作，貧氧區分 3 階段投入全煤炭、SRF 替代部分煤炭、恢復全煤炭操作，如圖 4 所示：

階段 (1)、(3)：全煤炭操作

階段 (2)：SRF 替代部分煤炭，窯尾（上升風道及三次風管）熱值替代率 21%。

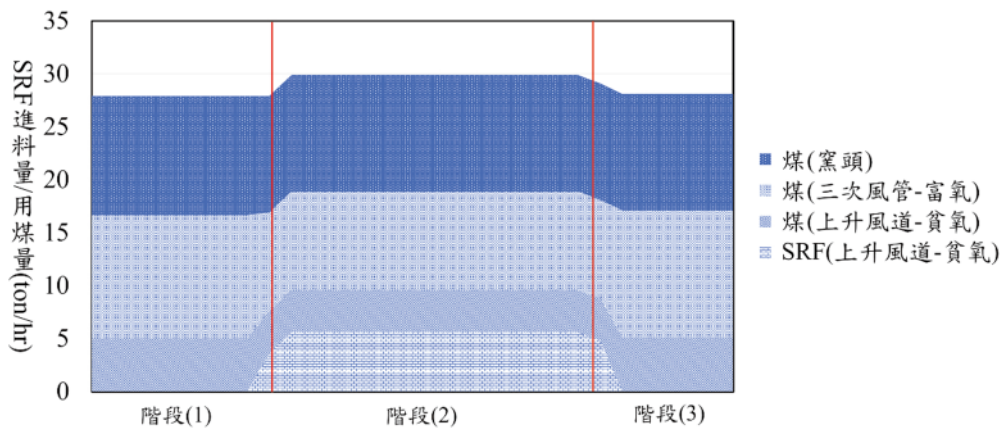
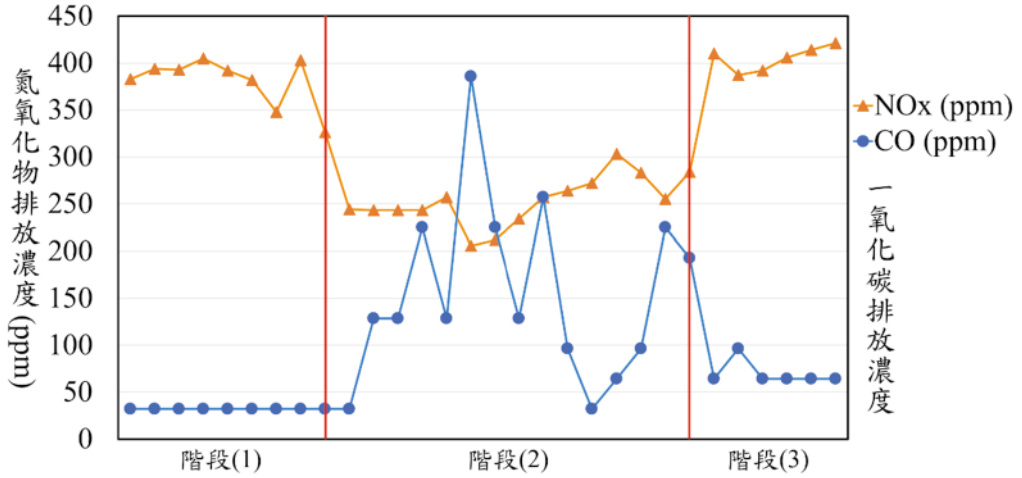


圖 4 燃料使用量 (煤炭 /SRF) 時序堆疊圖

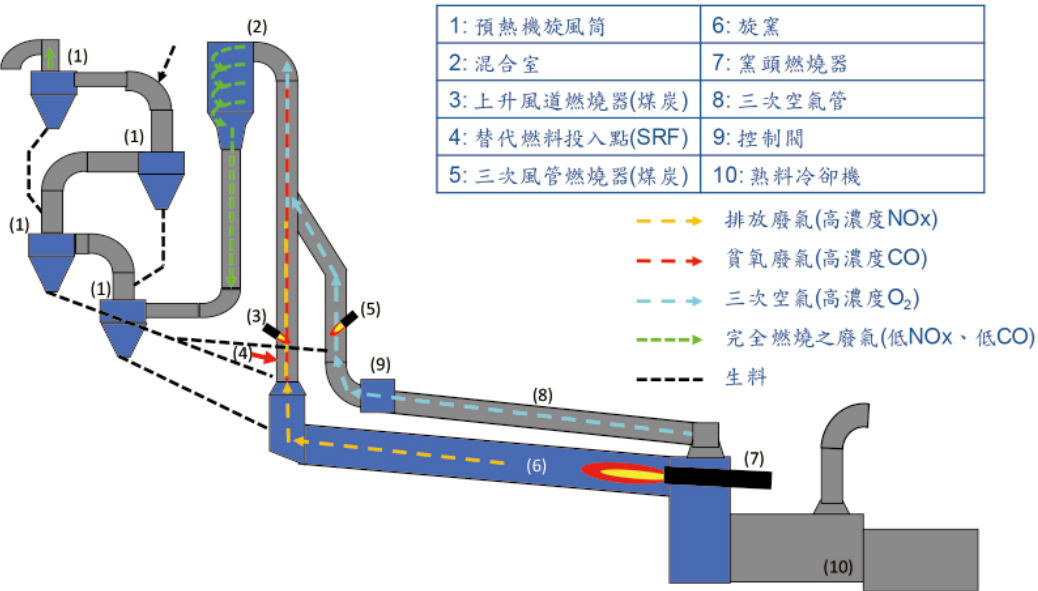


註：因 CO 並非以標準方法監測，故不呈現濃度絕對值，僅呈現趨勢。

圖 5 使用替代燃料 (SRF) 之  $\text{NO}_x$  濃度變化圖

圖 5 為 F 廠 ILC 型水泥窯使用替代燃料 (SRF) 之 NO<sub>x</sub> 濃度變化圖，結果顯示，階段 (1)、(3) 平均為 359 ppm，(2) 258 ppm。SRF 投入後 NO<sub>x</sub> 約減量 0.065 噸 / 小時，換算 30% 尿素水溶液減用 656 公升 / 小時，相當於 CO<sub>2</sub> 減量 0.157 噸 / 小時及 8,155 元 / 小時經濟效益。F 廠採用 ILC 型水泥窯，其燃料比例於窯頭及窯尾 (上升風道及三次風管) 分別為 40% 及 60%。該窯型脫硝之運作原理：高濃度 NO<sub>x</sub> 之排放廢氣在進到上升風道，透過 SRF 及煤炭的燃燒形成貧氧區，產生高濃度之 CO 藉以還原 NO<sub>x</sub>。而三次空氣之富氧空氣導入貧氧區，再透過混合室延長富氧區之停留時間，將未燃盡之 CO 完全燃燒。完全燃燒後的廢氣即具有低 NO<sub>x</sub>、低 CO 之特性，如圖 6 所示。

減碳方面，本研究透過 F 廠之企業永續報告書 (亞洲水泥，2021) 之固態燃料減碳係數，將 SRF 替代煤炭之減量換算為 7.67 噸 CO<sub>2</sub>/小時 (5.6 噸 -SRF/小時 \* 固態燃料減碳係數 -1.37 噸 -CO<sub>2</sub>/噸 -SRF=7.67；另將使用之尿素體積乘上尿素水溶液比重 1.09，再乘上重量濃度 30%，因尿素與二氧化碳之莫爾比為 1:1，再換算分子量得減碳重量  $656.3 \times 1.09 \times 30\% \times 1,000 / 60 \times 44 / 1,000 / 1,000 = 0.157$ ； $7.67 + 0.157 = 7.83$ )。若以全年操作 300 天，每天 24 小時投入計算，相當於 145 座 ( $7.83 \times 300 \times 24 / 389$ ) 大安森林公園之吸碳量 (389 公噸 / 年)。



註：(3)、(4) 為貧氧區；(5) 為富氧區

圖 6 F 廠 ILC 型水泥窯示意圖 (KHD，2023)

註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

4.2 實廠驗證二（B 廠 P301）

在實廠驗證二之研究方法，實驗期間窯頭全煤炭操作，窯尾（混合室及預煅爐）分 3 階段投入煤炭、木屑、及調整 SNCR 脫硝開關，如圖 7 所示：

階段 (1)：煤炭、開啟 SNCR

階段 (2)：煤炭、關閉 SNCR

階段 (3)：煤炭、混合室木屑替代、關閉 SNCR。在階段 (3) 時，其窯尾（混合室 + 預煅爐）熱值替代率 24%。

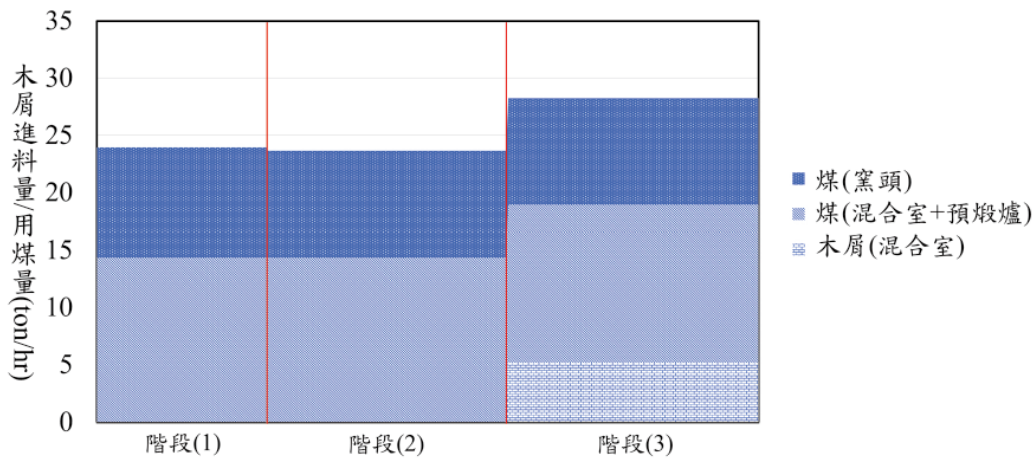
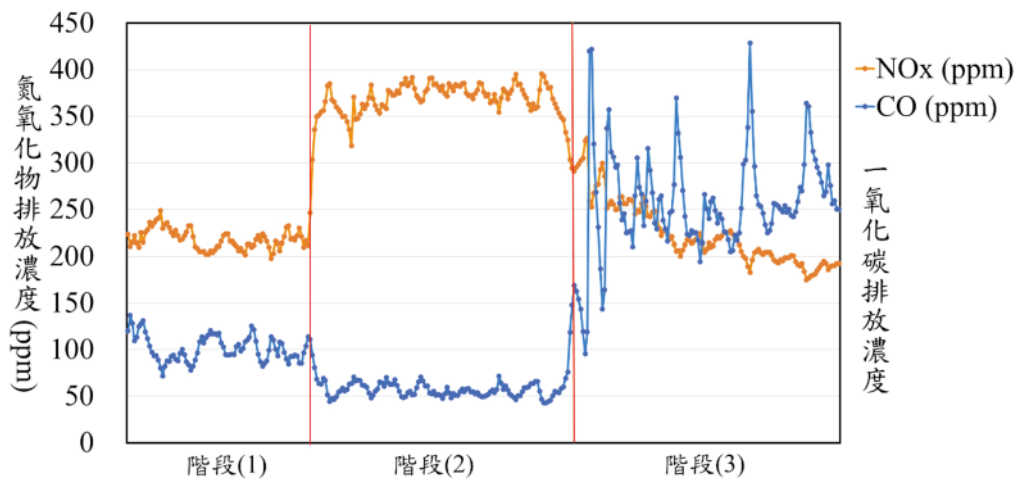


圖 7 燃料使用量 (煤炭 / 木屑) 時序堆疊圖



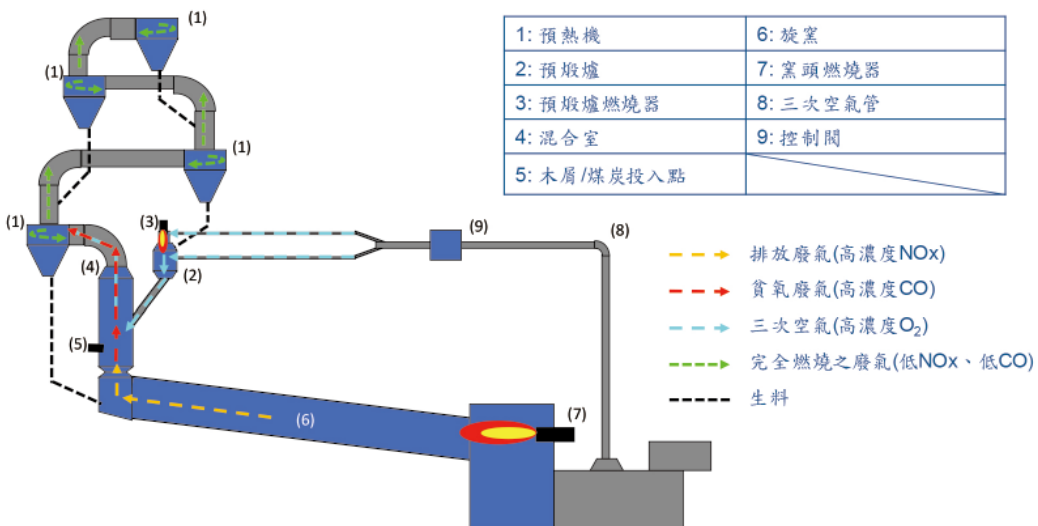
註 1：因 CO 並非以標準方法監測，故不呈現濃度絕對值，僅呈現趨勢。  
註 2：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

圖 8 使用替代燃料 (木屑) 之 NOx 濃度變化圖

圖 8 為 B 廠 SLC 型水泥窯使用替代燃料 (木屑) 之 NOx 濃度變化圖。結果顯示階段 (1) 為 218 ppm，(2) 約 369 ppm、(3) 約 227 ppm。(3) 木屑替代與 (1) 開啟

SNCR 達到相近效果，木屑投入後 NO<sub>x</sub> 約減量 0.059 噸 / 小時，節省 30% 尿素水溶液使用約 593 公升 / 小時，相當於 CO<sub>2</sub> 減量 0.142 噸 / 小時及 7,369 元 / 小時經濟效益。B 廠採用 SLC 型旋窯，其燃料比例於窯頭及窯尾 ( 混合室及預煨爐 ) 分別為 40% 及 60%。該窯型脫硝之運作原理：高濃度 NO<sub>x</sub> 之排放廢氣在進到混合室，透過木屑及煤炭的燃燒形成貧氧區，產生高濃度之 CO 藉以還原 NO<sub>x</sub>。而三次空氣提供預煨爐燃燒煤炭使用，為富氧區，將預煨爐富氧之空氣導入貧氧區將未燃盡之 CO 完全燃燒，完全燃燒後的廢氣即具有低 NO<sub>x</sub>、低 CO 之特性，如圖 9。

減碳方面，本研究參考「固體再生燃料 (SRF) 替代煤炭在鍋爐及燃燒裝置產生熱能」計算方法 ( 行政院環保署，2022)，將木屑視為零碳排，計算後木屑替代煤炭之減量為 6.86 噸 CO<sub>2</sub>/ 小時 ( 窯頭、混合室及預煨爐共減少 2.85 噸 - 煤炭使用，煤炭碳排係數為 2.4081 噸 -CO<sub>2</sub>/ 噸 - 煤，2.85\*2.4081=6.86；另將使用之尿素體積乘上尿素水溶液比重 1.09，再乘上重量濃度 30%，因尿素與二氧化碳之莫爾比為 1:1，再換算分子量得減碳重量，593\*1.09\*30%\*1,000/60\*44/1,000/1,000=0.142；6.86+0.142=7.01)。若以全年操作 300 天，每天 24 小時投入計算，相當於 130 座 (7.01\*300\*24/389) 大安森林公園之吸碳量 (389 公噸 / 年)。



註：(8) 燃料熱值占比 40%；(3)、(5)、(6) 燃料熱值總和占比 60%。

圖 9 B 廠 SLC 型水泥窯示意圖 (Taiheiyo，2023)

## 五、結論與建議

在 ILC 中，從熟料冷卻器回收的三次熱空氣與旋窯尾氣通過預煅爐的燃燒區，由於窯爐燃燒的氣體 ( $O_2$  含量為 2%) 與三次熱空氣混合，使得氧氣含量遠低於 21%，溫度通常低於  $900^{\circ}C$ ，低氧含量與低溫使 ILC 更適合高揮發份的燃料 (如 F 廠)。而在 SLC 中，旋窯尾氣未經過預煅爐的燃燒區，SLC 預煅爐使用三次熱空氣之 21% 氧氣進行燃燒且不直接與旋窯尾氣混合使其具有更長的氣體停留時間及更高的溫度，故適用於低揮發份的燃料 - 如煤炭。SLC 系統之高揮發份燃料通常投入於窯尾之混合室 (如 B 廠)。高揮發份替代燃料的投入於 ILC 及 SLC 位置並不相同。

相較於傳統管末處理的脫硝方式，本文評估分析生質燃料分段燃燒的脫硝減碳效益。水泥窯還原區之脫硝機制，包含使用生質燃料具有高水分產生火焰冷卻效果；高揮發份強化再燃脫硝反應；於預煅爐脫酸之高  $CaO$  環境下，採用分段燃燒之貧氧區創造  $CO$  在  $CaO$  觸媒下，有利非均相觸媒反應強化脫硝，其為最主要的脫硝機制。而剩餘之  $CO$  將在富氧區燃盡，可降低環境影響。就國內實測檢測數據顯示，不論在 ILC 或 SLC 型水泥窯，皆可透過高揮發份生質燃料分段燃燒技術，將  $NO_x$  濃度自 350 ppm 之基準下，改善至 220 ppm。惟生質燃料成分不穩定，建議仍需要持續監控並優化系統。當生質燃料不足時，業者可透過 SNCR 管末處理技術以降低  $NO_x$  排放濃度，期符合加嚴排放標準。此外，我國推動 2050 年淨零碳排放政策，SRF、木屑等替代生質燃料可提供水泥窯減碳路徑，目前替代燃料雖然仍供不應求，如木屑應用在 B 廠，以本次實驗 5.6 噸 / 小時，僅能供應 8 小時 / 天，雖然尚無法達成連續供應，但業者未來仍需持續優化系統，回收未反應之  $CO$  熱值，以利擴大替代燃料替代率。本研究證明，SRF 可有效運用，在廢棄物減量、減碳外，也能對  $NO_x$  空污減量有所貢獻。

## 參考文獻

- Neuffer B., & Laney M. (2007). Alternative Control Techniques Document Update: NO<sub>x</sub> Emissions from New Cement Kilns, Report EPA-453/R-07-006, USEPA, Research Triangle Park, North Carolina, USA.
- Best Available Techniques (BAT), (2010), Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, page 392.
- 盧彥廷、陳秉圻、吳宗德、郭子豪（2020），水泥業升級空污防制設備因應循環經濟案例探討，綠色技術與工程實務研討會，經濟部工業局。
- Smoot, L.D., Hill, S.C., & Xu, H. (1998). NO<sub>x</sub> control through reburning. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24, 385-408.
- Tokheim, L. A. (1999). The impact of staged combustion on the operation of a precalciner cement kiln.
- Li S., Ge Y., & Wei X. (2018), Experiment on NO<sub>x</sub> reduction by advanced reburning in cement precalciner. *Fuel* 2018, 224, 235-240.
- Kicherer A., Spliethoff H., Maier H. & Hein K. R. G. (1993), The effect of different reburning fuels on NO<sub>x</sub>-reduction, *Fuel* Volume 73 Number 9, 0016-2361/94/09/1443-04.
- Kim D.J., Peter F.B.H., & Søren R. (1995), Catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over calcined limestone: reversible deactivation in the presence of carbon dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 5, Issue 4, Pages 283-304.
- 李森（2020），水泥爐窯氮氧化物排放控制最新研究進展，*燃燒科學與技術*，26(05),383-390.
- 李森、方立軍、孫立超（2020），水泥爐分解爐中 CO 還原 NO 試驗研究，*潔淨煤技術*，

26(5),64-69.

Kentucky G. S., (2023, April 26), coal rank system showing the parameter used to defined ranks. <https://www.uky.edu/KGS/coal/coal-rank.php>.

行政院環保署 (2021), 「評估多元燃料應用於鍋爐燃燒之能源效益及污染物排放特性之驗證研究」期末成果簡報。

Kim, G.-M., Jeong, J.-W., Jeong, J.-S., Kim, D.-Y., Kim, S.-M., & Jeon, C.-H. (2019). Empirical Formula to Predict the NO<sub>x</sub> Emissions from Coal Power Plant using Lab-Scale and Real-Scale Operating Data. *Applied Sciences*, 9(14), 2914. <https://doi.org/10.3390/app9142914>

Keigo M., Kazuhir D., Koutaro F., Naofumi A. Hirotomo H., & Jun K., (2013), Development of Ultra-low NO<sub>x</sub> Coal-firing Burner, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review Vol. 50 No. 3.

KHD H. W. (2023, April 26). <http://www.khd.com/>.

FLSmidth & Co. A/S. (2023, April 26). <http://www.flsmidth.com/>.

Polysius A. (2023, April 26). <http://www.polysiususa.com/index.htm>

Taiheiyo C. C. (2023, April 26). <http://www.taiheiyo-cement.co.jp/english/index.html>

日本三菱水泥公司 (1984), 新研製的 N-MFC 系統, DOI: 10.13739/j.cnki.cn11-1899/tq.1984.03.014.

行政院環保署 (2022)。小規模減量方法 - 以固體再生燃料 (SRF) 替代煤炭在鍋爐及燃燒裝置產生熱能, TMS-III.007, 版本 01.0. 範疇別: 01 能源工業、04 製造工業。

亞洲水泥 (2021)。企業永續報告書, 環境永續, Page19.



## 空氣污染與噪音類

# 石化業 RTO 工安案例分析 及設計操作建議

林楷傑 \*、郭子豪 \*\*、吳郁君 \*\*\*、蔡明曉 \*\*\*\*、王義基 \*\*\*\*\*

## 摘 要

為改善空氣品質，環保署推動各項改善措施。包含 102 年 1 月 3 日修正通過之揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 空氣污染管制及排放標準，加嚴石化業儲槽、燃燒塔、廢水處理設施等管制規定。除冷凝、吸脫附、洗滌等防制措施外，部分 VOCs 採用熱氧化爐 (Thermal Oxidizer, TO) 處理，而蓄熱式熱氧化爐 (Regenerative Thermal Oxidizer, RTO) 為 TO 眾多型式之一。TO 以火焰或高溫處理 VOCs 廢氣，若上游製程廢氣無法有效管理則有可能造成工安事故。

因石化業 RTO 過去幾年發生多起工安事件，因此有單獨檢討之必要。在考慮焚化設備之火災和爆炸風險時，應將其視為完整的廢氣處理系統，包括前端製程、通風管線、熱氧化器及後端設備，確保 RTO 入口進氣濃度低於 25%LEL，是石化業處理 VOCs 之關鍵要素。本篇透過探討燃燒三要素中可燃物、助燃物及點火源，逐一盤點可能造成 RTO 工安事故原因，其中由於空氣隨時存在於風管內，故一般較難避免；可燃物之防範可透過源頭減量、設置緩衝槽、前處理、設置氣體偵測器及連鎖冷熱旁通等方式進行；點火源之防範可透過去除靜電、安裝阻火器、加強保養等方式進行；並於 RTO 廢氣收集管道採弱點設計或安裝洩壓破裂盤，以降低意外發生時之損害程度。

本文收集國內 RTO 事故調查報告，並參考國際間安全措施規定，彙整為檢核表 (Checklist)，以提供業者兼顧環保與安全之設計及操作建議，期能降低類似案例發生。

| 【關鍵字】揮發性有機物、焚化處理、燃燒三要素、製程安全、檢核表 |       |
|---------------------------------|-------|
| * 環興科技股份有限公司                    | 工程師   |
| ** 環興科技股份有限公司                   | 計畫主任  |
| *** 社團法人中華民國工業安全衛生協會            | 副處長   |
| **** 國立台灣科技大學化工所 (系)            | 前兼任教授 |
| ***** 經濟部工業局                    | 科長    |

## 一、前言

為強化高風險事業單位之定期製程安全評估監督機制，職業安全衛生法第 15 條規定，從事石油裂解之石化工業及從事製造、處置或使用危害性之化學品數量達中央主管機關規定量以上之工作場所，事業單位應定期實施製程安全評估。勞動部並依該法授權訂定「製程安全評估定期實施辦法」，該辦法要求高風險事業單位辦理製程安全管理。石化中下游業者多數非上述納管工作場所。在辦法中之機械完整性六大類設備包含：(1) 壓力容器與儲槽、(2) 管線系統、(3) 釋放及排放系統、(4) 緊急停車系統、(5) 控制系統、(6) 泵浦。TO 非上述六大類設備。

## 二、TO、RTO 介紹

### 2.1 TO 型式 (NFPA® 86, 2015)

TO 型式包含：(1) 後燃器 (Afterburners)、(2) 熱氧化爐 (Direct thermal oxidizers)、(3) 觸媒氧化爐 (Direct catalytic oxidizers)、(4) 燻煙焚化爐 (Fume incinerators)、(5) 換熱式熱氧化爐 (Recuperative thermal oxidizers)、(6) 換熱式觸媒氧化爐 (Recuperative catalytic oxidizers)、(7) 蓄熱式熱氧化爐 (Regenerative thermal oxidizers, RTO)、(8) 蓄熱式觸媒氧化爐 (Regenerative catalytic oxidizers)、(9) 無焰式熱氧化爐 (Flameless thermal oxidizers)、(10) 其他可限制火爐通風的設備。通常大型設備可以結合熱回收 (蓄熱式、換熱式等) 達節能及經濟效益，或採用觸媒降低燃燒溫度，惟須考量鹵素、含硫份等觸媒毒化影響。

### 2.2 RTO 系統概述

RTO 燃燒系統係由燃燒器、蓄熱床、進排氣控制裝置及溫度控制單元等而組成，如圖 1 所示，蓄熱床內填充石質或陶瓷等蓄熱材，透過焚化處理去除 VOCs，並將氧化所產生之高熱量以蓄熱裝置進行廢熱回收，以降低系統所需之熱能燃料用量，達成加熱、冷卻、淨化之循環 (林文川, 2009)。其流程分述如下：

### 1. 高溫滯留氧化分解

經過蓄熱床被預熱後的廢氣進入燃燒室中。在燃燒時，由焚化爐輔助燃料所提供的熱量及 VOCs 成分氧化分解產生的熱量，經由控制器自動控制，使燃燒室保持一定的溫度，在一定的停留時間下，廢氣所含 VOCs 成份將被完全氧化成  $H_2O$  及  $CO_2$ 。

### 2. 蓄熱式廢熱回收裝置

待處理廢氣先進入一蓄熱室預熱所需溫度已去除 VOCs，處理後高溫氣體通過另一蓄熱室時，將氣體熱能傳入冷卻之蓄熱材提高溫度，經熱交換後之氣體則以低溫排放，另一股待處理廢氣則導入該已預熱之高溫蓄熱室，使系統重覆「放熱使廢氣加溫→補充熱能使 VOCs 氧化分解→蓄熱降低排氣溫度」之流程，可節省大量的燃料費用，甚至在廢氣含一定濃度的 VOCs 時，可完全不需補充熱能。

### 3. 引風機變頻控制

引風機採正壓設計，以確保系統可以完全穩定配合生產線所產生廢氣量及靜壓之大小變化及節省能源，系統的引風機採連鎖變頻器控制，使得系統之風量負載可以自動比例調整。

### 4. 最終排氣

經最後餘熱回收冷卻後之氣體，導入排氣煙囪。

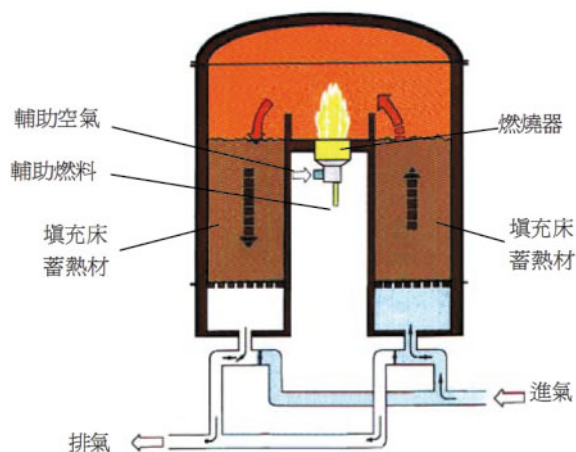


圖 1 雙槽式 RTO 構造圖 (經濟部工業局，2007)

## 三、國內石化業 RTO 工安調查報告彙整

### 3.1 可燃三角圖

以可燃三角圖 (圖 2) 來說明燃燒三要素：燃燒需要可燃物、助燃物與點火源三要素及連鎖反應。VOCs 通常具有可燃性，與助燃氣體 (空氣、氧氣) 混合後若處於可燃範圍內，此時如遇點火源 (明火、電火花、靜電火花、高溫物體等) 即可發生火災、爆炸；石化及化工製程在設計或操作上，常遵守採用「本質較安全設計」(Inherently Safer Design)，即去除或減少製程中的危害，以提升製程本質的安全程度 (張承明等，2019)，例如使設備或管線之廢氣永遠保持在不可燃範圍，燃燒三要素只要消除其中一個，即使產生如靜電火花之點火源，也不會著火燃燒。

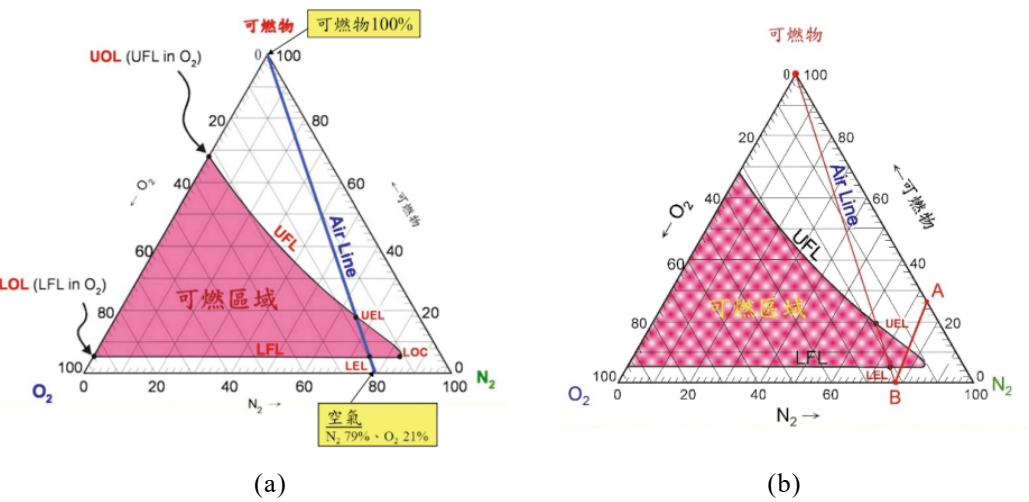
可燃性圖表顯示了對燃料、氧氣和惰性氣體 (通常是氮氣) 混合物的可燃性的控制，三種氣體的混合物通常用三角形圖表示，如圖 2(a) 所示，以某可燃物為例，相關說明如下：

1. 三軸分別是可燃物、氧氣、氮氣各個濃度，圖上每一點 3 成分總合均為 100%；三頂點各代表該成分為 100%；三邊線各代表該成分有一成分為 0%。
2. 紅色區域內所有組成都是可燃區域，可燃上限 (Upper Flammability Limit, UFL) 右上方不會燃燒；可燃下限 (Lower Flammability Limit, LFL) 以下不會燃燒。
3. Air Line 為可燃物與空氣各種比例混合之所有組合，故爆炸上限 (Upper Explosion Limit, UEL) 為 Air Line 與 UFL 之交叉點；爆炸下限 (LEL) 為 Air Line 與 LFL 之交叉點，並可知道可燃物在氧氣中之可燃範圍遠比在空氣中寬廣甚多。

可燃三角圖於實務操作上之應用，如圖 2(b) 所示，可燃有機物之儲槽雖有氮封，沒有氧氣 (A 點)，於槽內氣相空間是不可燃、安全，但若氣體外漏，與空氣 (B 點) 混合可能進入可燃區域，即有火災或爆炸之風險；或者於 RTO 系統中，進料氣體組成 A 不可燃，但若突然異常停俾，引入空氣就會進入爆炸範圍；故 RTO 於設計上將稀釋空氣導入期間，需控制氧氣及可燃物濃度，避免進入爆炸範圍。

然而大部分 RTO 廢氣組成內容物並不是單成分，而是多成分，故也可藉由組成

比例及相關公式推估混合物之 LEL 及 UEL，並且可燃區域並非固定，會隨著惰性氣體種類、溫度及壓力等因子改變而不同，故仍需參考相關文獻而調整。



註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 (<https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>)

圖 2 可燃三角圖

3.2 國內石化業 RTO 工安調查報告彙整

國內石化業 RTO 的工安事故調查方法通常採用失誤樹分析。以燃燒三要素搭配失誤樹分析起火原因，因助燃物為空氣隨時存在於風管內，因此檢討重點為可燃物及點火源。收集國內工安事故調查報告，並摘錄重點如下：

1. 環氧樹脂製程

(1) 事故概況

- a. 值班人員巡俚時聽到巨響，查看發現 RTO 主風車進氣風管爆裂並著火。
- b. 值班人員立即通知消防隊，同時開始滅火，消防隊與主管機關入場前事故現場已完全控制。

## (2) 事故原因

- a. 可燃物：因製程異常，導致大量有機蒸氣無法有效冷凝，高濃度有機廢氣導入 RTO，案發當下 RTO 入口 VOCs 濃度飆高至爆炸範圍內。
- b. 點火源：事故後清查風管發現表面附有他物，可能增加靜電之累積；另製程區有一阻火器 (Flame arrester)，發現已破損並含有大量綠色粉末，故推測阻火器平時已腐蝕成銅渣粉末，銅渣粉末被帶出於風管內產生靜電。

## (3) 改善作法

- a. 控制純化系統操作溫度：減少物料移送時至系統時有機蒸氣逸散現象。
- b. 管理 RTO 入口 VOCs 濃度：建至預警並連鎖三向閥與風車，於緊急狀況時將廢氣直接排至煙囪並停止製程操作。
- c. RTO 風管清潔：定期檢查清潔，並免髒污累積造成靜電或可燃物累積。
- d. 阻火器檢查：定期檢查更換，避免失效。
- e. 增設廢氣冷凝器：新增冷凝設備，避免導入 RTO 前之廢氣濃度進入爆炸 / 可燃範圍。

## 2. 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯 (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS) 樹脂製程

## (1) 事故概況

- a. 流化床乾燥機 (Fluidized Bed Dryer, FBD) 發出高壓警報及現場傳來爆炸聲，由監視螢幕看到 FBD 有冒煙現象，控制室廣播全廠支援，各區同仁就滅火位置拉設水線並開啟消防蒸汽進行滅火，乾燥系統主電源斷電。
- b. 製程跳車後，ABS 製程廢氣排放至廠內 RTO 處理，使得 RTO 處理設備受到爆炸波及。

## (2) 事故原因

主要係因 FBD 系統濕粉段火源經踢料機送入流動乾燥床，致乾燥床內發生基本粉燃燒塵爆。燃燒三要素搭配失誤樹分析如圖 3。

- a. 可燃物：乾燥床粉塵濃度可達爆炸下限 ( $45 \text{ g/m}^3$ )。
- b. 點火源：
  - (a) 齒輪箱溫度過熱：基本粉濕粉經由油封漏進粉碎 (分散) 機齒輪箱，齒輪箱

的潤滑油因此逐漸失去潤滑功能甚至碳化，溫度升高，如圖 4 所示。

- (b) 濕粉段產生點火源：累積於粉碎（分散）機齒輪箱外部及軸承上的濕粉受熱產生氧化分解反應，分解熱累積促進濕粉乾燥並且升高溫度終至自燃發火，火源被踢料機送至乾燥床。

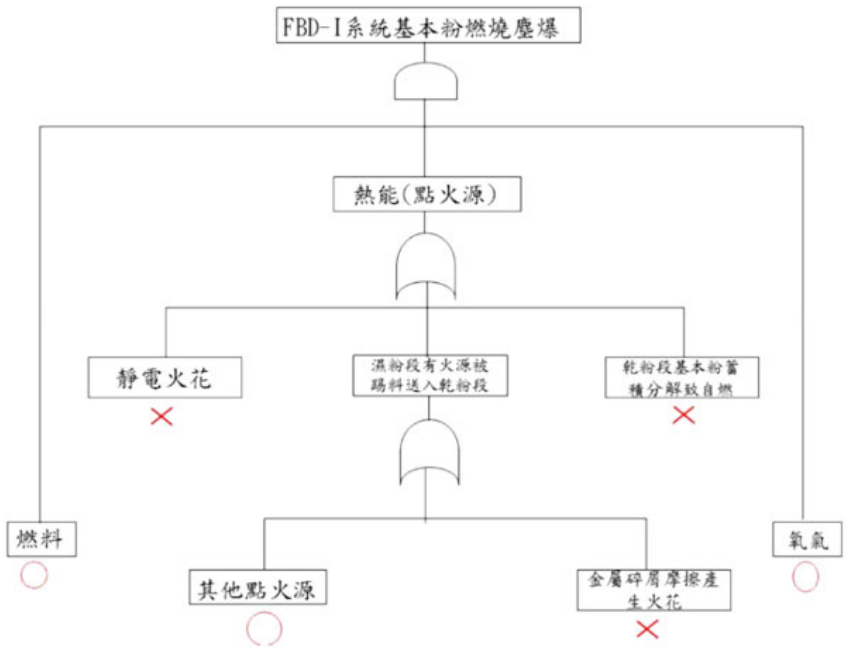


圖 3 FBD-I 系統基本粉燃燒塵爆之失誤樹分析

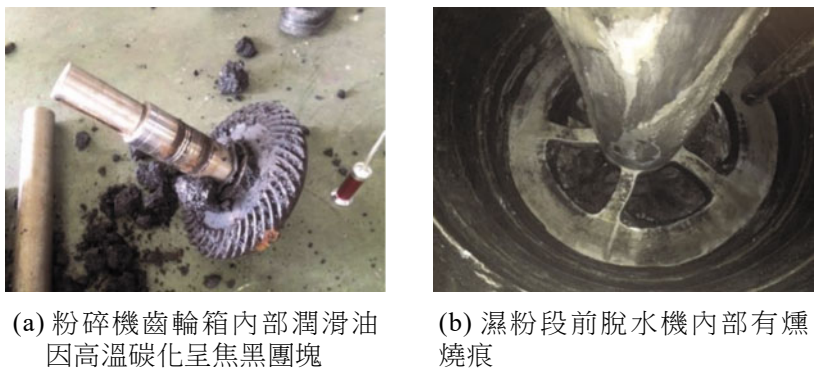


圖 4 濕粉斷其他點火源調查

### (3) 改善作法

- a. 增加粉碎機檢查、保養頻率：將粉碎機的檢查、保養頻率由每 2 年 1 次改為 6 個月 1 次，確保齒輪箱油封及軸承密合度的完整性和齒輪箱機油潤滑能力的有效性。
- b. 定期清理濕粉段累積的粉塵：將原先隔週進行燥床內部清理的作法擴及濕粉段，確保濕粉段無過多的基本粉堆積。
- c. 監控齒輪箱機油溫度：於齒輪箱殼體加裝溫度感測器，除現場顯示並連結至分散式控制系統（distributed control system, DCS）進行監控。

## 3. 聚乙烯製程

### (1) 事故概況

- a. 中控室將尾氣導入 RTO，此時 DCS 畫面立即顯示 LEL High Alarm，控制室人員由 DCS 畫面發現 RTO 之 LEL-101 在 1 分鐘內由 9.14% 竄升至 52.36%、90.56%，VOCs 入口靜壓 (PI-114) 由 -32.56 mmH<sub>2</sub>O 升至 -1.5 mmH<sub>2</sub>O。
- b. 緊接著出現 RTO 系統隨即出現跳機之訊息，同時由現場傳來氣爆聲，經現場支援人員回報 RTO 區域內無著火、人員無損傷及部分設備損毀，如圖 5 所示。



圖 5 混合箱爆炸後之狀況，槽體右側破裂

(2) 事故原因

以燃燒三要素搭配失誤樹分析起火原因結果如圖 6，說明如下：

- a. 可燃物：VOCs 導入量過大、導致風管內平均氣體濃度高於燃燒下限；或 VOCs 導入混合不均，有局部 VOCs 進入燃燒下限。
- b. 點火源：由於 RTO 入口管固定座損害後向右偏移將近 1 公尺，若爆炸是由風機引燃，爆炸震波應是由右向左進入 RTO，故 RTO 的明火為最有可能之引火源。

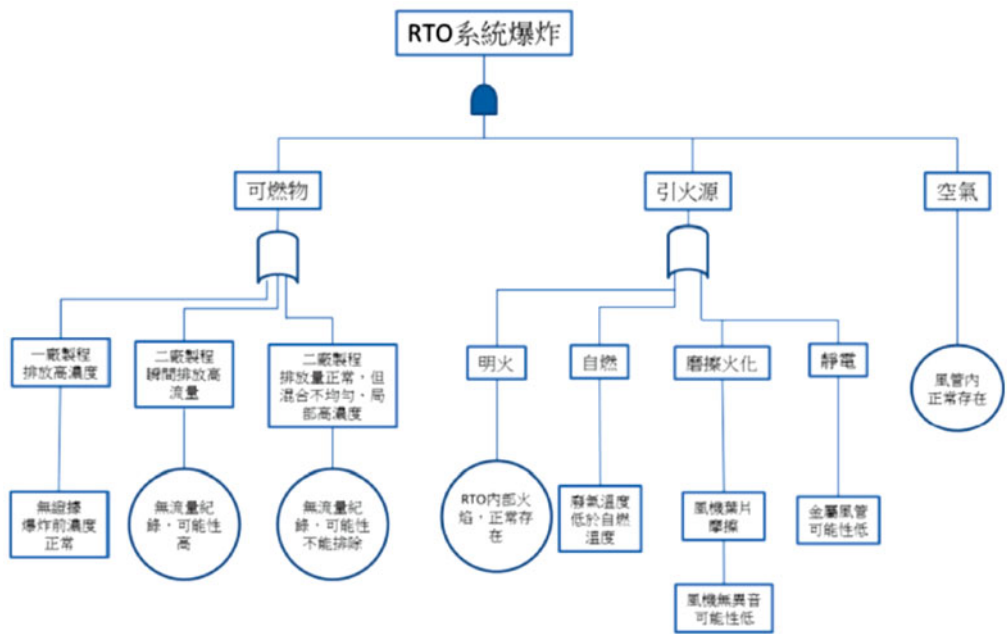


圖 6 RTO 系統爆炸之失誤樹分析

(3) 改善作法

- a. 在 VOCs 管線應加裝流量控制閥、稀釋風門開啟速度加快、稀釋風門應設置盡量靠近於風機入口管線，避免進入爆炸界限。
- b. 混合箱改為線上混合、縮短混合處至 RTO 入口的距離，使可燃性氣體蓄積少，爆炸危害降低。
- c. 風管上裝設爆炸洩壓破裂盤，爆炸過壓排放，使爆炸危害降低。

4. 合成乳膠製程

(1) 事故概況

- a. RTO 突發異常，造成風管管路破裂，現場產生瞬間閃光及煙霧與一聲巨響後該系統即停止運作，現場立即採取應變措施，如圖 7 所示。
- b. 因製程屬低溫低壓操作，當時已運作中設備廢氣暫時停止廢氣抽除及暫存於廢氣緩衝槽內，故未有大量空氣污染物排放（包括未啟動廢氣燃燒塔緊急排放使用、現場 VOCs 監測器無異常及廠區附近亦無異味傳出及監測異常等）。



圖 7 風管管線破裂情形

## (2) 事故原因

以燃燒三要素搭分析起火原因，說明如下：

- a. 可燃物：瞬間高濃度可燃性氣體異常排放，超過 LEL 濃度。
- b. 點火源：事故後檢查無明顯轉動設備或機械異常，排除機械產生火花問題；另在 RTO 入口廢氣聯通管油泥蓄積多，進行燃燒試驗及搭配熱重分析儀 (TGA) 分析結果，具揮發或裂解的反應，為易燃物質。

## (3) 改善作法

- a. 入 RTO 廢氣聯通管設置檢視及清理口，及定期每 3 個月清理油泥、油漬。
- b. 製程中可能異常排放高濃度可燃性氣體的管路、廢水場廢氣排放管路及 RTO 入口管路等 3 處裝設氣體偵測器，即時監控廢氣濃度（廠內因用地小，故廢氣管線監測位置距離 RTO 相當近，無法利用連鎖關斷管線）。
- c. RTO 風管增設弱點設計（類似破裂盤），降低事故嚴重性（避免風管破裂）。

### 5. 合成橡膠製程

#### (1) 事故概況

因後處理 (Finish) 區至 RTO 閒置備用管線發生粉體自然裂解爆燃意外，引發 Finish 廠房局部的著火事故，RTO 風管因管內壓力過大造成破裂，如圖 8 所示；經公司員工自行滅火，火勢於 15 分鐘左右撲滅，工廠安排緊急停車。消防隊與主管機關入廠前事故現場已完全控制。



圖 8 RTO 風管管線破裂情形

#### (2) 事故原因

以燃燒三要素搭配失誤樹分析起火原因，因助燃物為空氣，隨時存在於風管內，其餘說明如下：

- a. 可燃物：風管堆積的膠粉，因百葉型活動擋板 (damper) 內漏，膠粉吸附 VOCs 後持續揮發。
- b. 點火源：風管堆積的膠粉，持續產生 VOCs，伴隨長時間老膠碳化產生熱裂解，引發火災。

#### (3) 改善作法

- a. 管道定期清理，避免粉體堆積。

- b. 洗滌塔前百葉型閥門改為閘閥型式。
- c. 增設 VOCs 監測系統，原 1 組改為 3 組。
- d. 重新檢討 HAZOP 危害與可操作性分析，以及增加安全聯鎖等保護層。
- e. 風管修改後，增設破裂盤及阻火網。

## 6. ABS 製程

### (1) 事故概況

- a. ABS 廠基粉製程 (BP) 區配合工檢停車，並進行丁二烯乳膠聚合反應區內 1 支高壓蒸氣管夾具止漏移除，將 7 座聚丁二烯乳膠反應槽排空滿水，確保明火作業安全。
- b. 檢修後，進行反應槽丁二烯吹驅排水作業，在排水過程中因水封槽液位控制閥定位器故障失效，丁二烯氣體排入廢水集水坑 (PIT) 內，再經 PIT 抽氣管排至蓄熱式焚化爐 RTO-2，接觸到爐內高溫造成氣爆，無人員受傷，RTO-2 底部轉子 (ROTOR) 轉動部損壞。

### (2) 事故原因 (如圖 9 所示)

- a. 可燃物：在排水過程中，因水封槽液位控制閥定位器故障失效，丁二烯氣體排至 RTO-2 爐。
- b. 點火源：高濃度丁二烯氣體被排至 RTO-2 爐，接觸到爐溫 850℃ 的蓄熱磚產生氣爆。

### (3) 改善作法

- a. 廢水儲槽抽氣管手動閥增設閥位定位器，若其未關閉則連鎖上游水封罐入口電磁閥無法開啟。
- b. 水封罐液位開關出現高液位警報時或排水流量計累積量達到 31.8 噸，均可連鎖水封罐出口電磁閥，使水封槽保持滿水狀況。
- c. 水封罐液位計低於 70%，連鎖水封罐入口電磁閥關閉。
- d. 廢水儲槽排氣管處增設 1 道氣體偵測器，並連線至 DCS 持續監控內部抽氣 VOCs 數值，當監測 VOCs 濃度達 2,000 ppm 以上時，連鎖關閉排氣管遮斷閥。

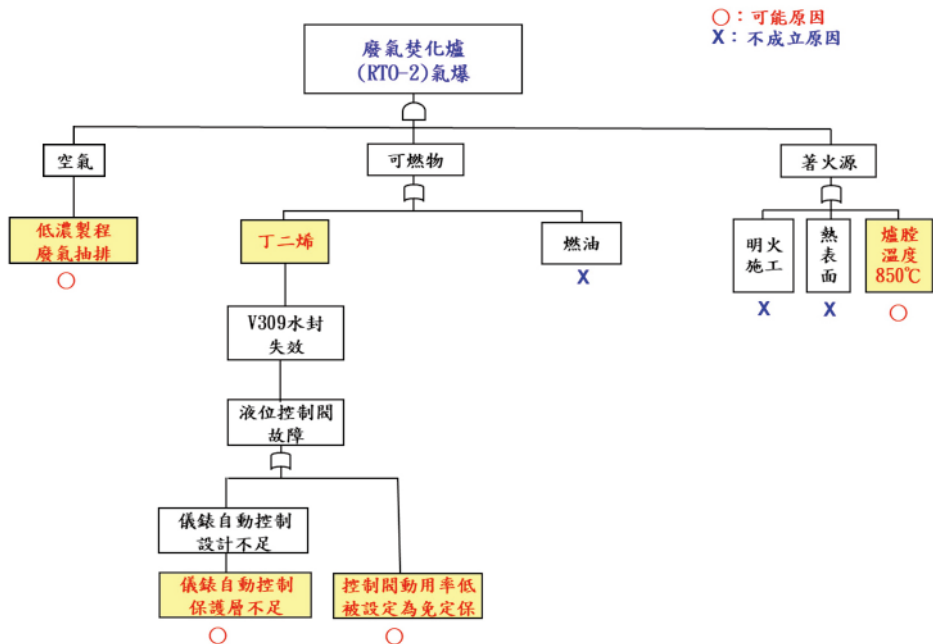


圖 9 RTO 系統爆炸之失誤樹分析

3.3 綜合討論

綜整國內 6 起 RTO 事故案例，於 RTO 系統中發生位置示意如圖 10 所示。除案例二係粉塵爆炸於製程設備，其餘案例多發生於近 RTO 前之主風管或混合箱，係達到 LEL 之 VOCs 透過 RTO 之明火或是靜電火花點燃爆炸，進而引起風管之破裂，以及周遭設備之毀損。

另探討主要發生原因，可大致分為 6 點，如表 1 所示。除案例二屬於粉塵爆炸以外，其餘均屬管道中 VOCs 濃度 $\geq$ LEL，提供了可燃物之燃燒必要條件，而明火之產生，除了 RTO 本身存在明火外，因忽略了清潔保養之重要性，進而產生高溫物體自燃或是靜電火花發生；另外亦可透過適當設置氣體偵測器、破裂盤、阻火網等處理措施，爭取應變時間及降低事故發生的損失。

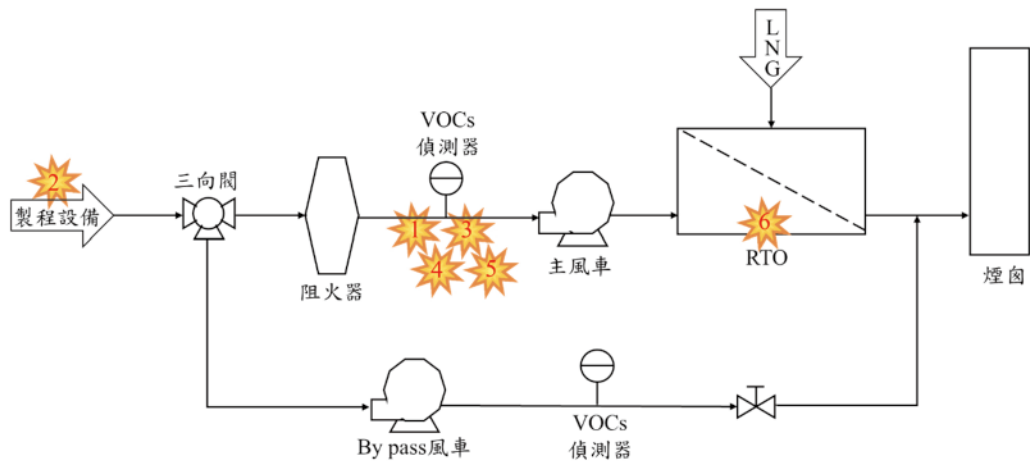


圖 10 RTO 系統流程圖與事故案例發生位置

表 1 事故案例主要發生原因

|     | 管道 VOCs 濃度 ≥ LEL | 未適當設置氣體偵測器 | 未適當設置破裂盤等壓力洩放裝置 | 未適當設緩衝槽、氣液分離等裝置 | 管道系統中未設置阻火器、逆火網 | 未妥善清理粉塵、油泥等保養維護 |
|-----|------------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 案例一 | ✓                | ✓          |                 |                 | ✓               | ✓               |
| 案例二 |                  |            |                 |                 |                 | ✓               |
| 案例三 | ✓                |            | ✓               | ✓               |                 |                 |
| 案例四 | ✓                | ✓          | ✓               |                 |                 | ✓               |
| 案例五 | ✓                |            | ✓               |                 |                 | ✓               |
| 案例六 | ✓                | ✓          |                 | ✓               |                 |                 |

## 四、檢核表初擬

依照製程安全評估定期實施辦法第 5 條規定，評估及確認製程危害之評估方法包含：(1) 如果 - 結果分析、(2) 檢核表、(3) 如果 - 結果分析／檢核表、(4) 危害及可操作性分析 (HAZOP)、(5) 失誤模式及影響分析、(6) 故障樹分析、(7) 其他經中央主管機關認可具有同等功能之安全評估方法。此外，製程安全管理實施指引 (張承明等，2019) 附錄八保護層分析 (Layer of Protection Analysis, LOPA) 則指出 LOPA 主要應用於執行安全評估後，以安全評估的結果為基礎，進一步考慮安全措施的完善程度，可視為安全評估的延伸。

透過國內石化業 RTO 工安調查報告彙整，及國際間安全措施規定，並參考製程安全評估方法中的檢核表方法 (優缺點詳製程安全管理實施指引附錄六)，初擬石化業 RTO 檢核表，說明如下：

### 4.1 國際間安全措施規定

#### 1. 化學工程師學會 (Iqbal and Tony, 2004)

化學工程師學會 (Institution of Chemical Engineers, IChemE) 是全球性的專業工程機構，早於 2001 年之論文集提及，在考慮火災和爆炸風險時，不應僅單獨評估熱氧化器設備本體，而應將其視為完整的廢氣處理系統，包括前端製程、通風管線、熱氧化器及後端設備；並且在任何情況下，到達熱氧化器入口的 VOCs 濃度都不得超過 25%LEL，除非在熱氧化器上游提供連續監測，才可以接受至 50% LEL 之上限。

#### 2. 英國 HSE(Gordon Newsholm, 2004)

英國衛生安全局 (Health and Safety Executive, HSE) 針對熱氧化器系統，於 2004 年提出安全操作建議，以針對歐洲標準 EN 12753:1999 提及之火災及爆炸危險，提供實際防範方式。其中強調有效控制送入熱氧化器的可燃混合物濃度為安全操作的基本要求，因為氧化設備明火通常存在；除了提醒應系統性考量火災和爆炸風險外，VOCs 進入燃燒室前大多會進行預熱，自燃溫度較低之 VOCs 可能開始與氧氣反應，因此降低進入燃燒室之濃度，惟芳香烴自燃溫度較高，通過預熱器所造成之濃度影響

較低，故當芳香烴於廢氣中占比較大時，需要更大之安全範圍。芳香烴質量分率與可容許之 LEL 如表 2 所示。

表 2 芳香烴質量分率與可容許之 LEL

|   | 預熱器<br>最高溫度 | 芳香烴質量分率 | 可容許濃度<br>(以 %LEL 表示) | 參考溫度   |
|---|-------------|---------|----------------------|--------|
| 1 | 無關          | <25%    | 25%                  | 20° C  |
| 2 | 無關          | >25%    | 20%                  | 20° C  |
| 3 | 450° C      | 無關      | 50%                  | 熱交換器溫度 |

3. 美國 NFPA®

美國消防協會 (National Fire Protection Association, NFPA®) 於 2015 年針對商業及工業用烤箱及熔爐所致之火災及爆炸風險，提出相關指引規定。其中建議 TO/RTO 系統於設計上，應採取預防措施來減少火災危險，避免因廢氣性質能導致可燃液體凝結或固體沉積在系統之間；所採取安全措施包括安裝高溫連鎖裝置，透過中斷母火燃燒或廢氣進入，以防止燃燒室溫度持續升高。

針對氣體濃度監測器，也強調系統本身必須至少能達 5 秒以上的反應時間，以利適時採取緊急應變措施；且若廢氣中含有特定物質 (如矽化物、硫化物、磷化物、氯化烴和鹵化烴等)，可能會使某些儀器靈敏度降低，造成監測濃度低估，故應諮詢設備業者以調整相關校正頻率。

4. 中國生態環境部

中國生態環境部於 2020 年發布《蓄熱燃燒法工業有機廢氣治理工程技術規範》，提供 RTO 之原材料選擇、設計、施工及運行等技術規範。針對安全設計，重點原則如下：

- (1) 當 RTO 進氣濃度較高時，通常於排風機前安裝旁路閥門，以直接吸取部分冷空氣對高濃度廢氣進行稀釋，調整廢氣中有機物濃度至 25%LEL 以下，確保 RTO 運行安全。

- (2) 於治理工程與主體生產裝置之間安裝阻火器或防火閥。其中，阻火器可參考《石油氣體管道阻火器》（GB/T 13347）的相關規定、防火閥則需滿足《建築通風和排煙系統用防火閥門》（GB 15930）要求。
- (3) 對於蓄熱燃燒裝置，必須設置過載、溫度過熱保護、防爆泄壓裝置等安全措施。防爆泄壓裝置的設計應符合《石油化工企業設計防火規範》（GB50160）的規定。為了防止發生爆炸後對人員造成傷害，泄壓口應該安裝在燃燒裝置的頂部或背部能夠避開操作人員的位置。
- (4) 對於有機廢氣的治理必須選用具有防爆功能的風機、電機、儀表等。
- (5) 規定了其他如短路保護、接地保護、避雷、管道防靜電、燃料供給系統的高低壓保護和壓縮空氣的低壓保護等內容。

4.2 VOCs 檢測誤差與校正

國內常見之 VOCs 管道檢測方式，大致分為個別物種及非甲烷碳氫化合物 (NMHC) 2 大類。個別物種檢測以 NIEA A721/A722 採用氣相層析搭配質譜儀或火焰離子化檢測器 (GC/MS 或 GC/FID) 手動分析，常用於有害空氣污染物 (HAPs)，因可使用待測物種校正，故測值準確，但也存在昂貴、物種較少之缺點；NMHC 檢測則以 NIEA A723 採用 FID 自動測定，並以甲烷校正及甲烷當量表示，由於待測 NMHC 成分與甲烷差異，故檢測誤差較大。有關我國 VOCs 檢測方法，彙整如表 3 所示。

表 3 我國 VOCs 管道檢測方法

| 我國方法 | NIEA A721.70B<br>NIEA A722.76B | NIEA A723.75B       | NIEA A433.71C       |
|------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| 方法簡稱 | VOCs 個 別 物 種<br>(GC/MS、GC/FID) | VOCs(FID)           | THC(FID)            |
| 適用範圍 | 排放量推估、係數<br>建置等                | 排放標準符合度、防制<br>設備削減率 | 排放標準符合度、防<br>制設備削減率 |

| 我國方法 |    | NIEA A721.70B<br>NIEA A722.76B | NIEA A723.75B                              | NIEA A433.71C                                                                   |
|------|----|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 效能標準 |    | 個別物種校正<br>物種偏差 <±15%           | 以甲烷校正<br>1. 甲烷誤差 <±10%<br>2. 丙烷回收率 75~125% | 以甲烷校正、適用烷<br>烴、烯烴、芳香烴<br>1. 多 點 校 正 曲 線<br>R <sup>2</sup> >0.995<br>2. 中濃度：±5 % |
| 美國方法 |    | Method 18                      | Method 25A                                 | Method 25A                                                                      |
| 差異   | 我國 | -                              | 甲烷當量                                       |                                                                                 |
|      | 美國 | -                              | 丙烷當量或碳當量                                   |                                                                                 |

註：NIEA 方法測定對象，A723 為 THC 及 NMHC、A722 為氣態有機化合物、A433 為總有機氣體，統一簡稱為 THC( 含甲烷 ) 及 VOCs( 不含甲烷 )

在理想情況下，FID 是碳離子計數器，其響應與被分析材料的碳計數成正比，然而會因檢測器單元之設計限制、解離不完全、干擾等因素，使偵測值不等於理論值 ( 實際碳數 )，差異倍數稱為感應因子 (Response Factor, RF)。我國 A723 以甲烷校正，反觀美國 Method 25A 及歐盟則以丙烷校正，且歐盟另訂定效能標準 (EN 12619)，規範物種別 RF 範圍。以德國 J.U.M. 公司之 FID 儀器為例，在丙烷校正下，RF 平均值彙整如表 4 所示，可發現如脂肪烴、芳香烴之 RF 平均值為 0.94、0.97，代表偵測值為理論值之 0.94、0.97 倍；然而脂肪醇、酯和酮等綠色溶劑 RF 平均值為 0.74，偵測值已明顯低估。該低估雖可符合歐盟效能標準，然美國 Method 25A 規定方法僅適用於烷烴、烯烴及芳香烴，顯示對綠色溶劑之 FID 適用性有所保留。本研究建議以 FID 執行 NMHC 檢測者，可要求 FID 設備商提供校正氣體及對應之感應因子，依據待測物 NMHC 成分進行 RF 校正，以降低檢測誤差而造成誤判。

表 4 J.U.M 公司 FID(丙烷校正)RF 值

| 類別     | 物種                   |             | 分子式                                           | 碳數 | RF   | RF 平均 | 歐盟<br>效能標準 |
|--------|----------------------|-------------|-----------------------------------------------|----|------|-------|------------|
| 1. 甲烷  | Methane              | 甲烷          | CH <sub>4</sub>                               | C1 | 1.26 | 1.26  | 0.9~1.2    |
| 2. 脂肪烴 | Acetylene            | 乙炔          | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                 | C2 | 0.92 | 0.94  | 0.9~1.1    |
|        | Propane              | 丙烷          | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                 | C3 | 1    |       |            |
|        | n-Butane             | 丁烷          | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                | C4 | 0.98 |       |            |
|        | Cyclohexane          | 環己烷         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                | C6 | 0.93 |       |            |
|        | n-Hexane             | 正己烷         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                | C6 | 0.85 |       |            |
|        | n-Heptane            | 正庚烷         | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                | C7 | 0.91 |       |            |
|        | iso-Octane           | 異辛烷         | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>                | C8 | 0.99 |       |            |
| 3. 芳香烴 | Benzene              | 苯           | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | C6 | 1.05 | 0.97  | 0.8~1.1    |
|        | Toluene              | 甲苯          | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                 | C7 | 1.02 |       |            |
|        | p-Xylene             | 對二甲苯        | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                | C8 | 0.91 |       |            |
|        | 4-Ethyl Toluene      | 4- 乙基甲苯     | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>                | C9 | 0.88 |       |            |
| 4. 鹵代烴 | Chloroform           | 氯仿          | CHCl <sub>3</sub>                             | C1 | 0.82 | 1.04  | 0.75~1.15  |
|        | Methylene Chloride   | 二氯甲烷        | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | C1 | 1.09 |       |            |
|        | Trichlorethene       | 三氯乙烯        | C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>               | C2 | 1.03 |       |            |
|        | 1,1,1-Trichlorethane | 1,1,1- 三氯乙烷 | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | C2 | 1.06 |       |            |
|        | Tetrachlorethylene   | 四氯乙烷        | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> | C2 | 1.22 |       |            |
|        | Chlorobenzene        | 氯苯          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl              | C6 | 1.01 |       |            |
| 5. 脂肪醇 | Methanol             | 甲醇          | CH <sub>3</sub> OH                            | C1 | 0.69 | 0.74  | 0.7~1.0    |
|        | Ethanol              | 乙醇          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH              | C2 | 0.65 |       |            |
|        | iso-Propanol         | 2- 丙醇       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O               | C3 | 0.82 |       |            |
| 6. 酯和酮 | Acetone              | 丙酮          | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | C3 | 0.72 |       |            |
|        | Ethyl Acetate        | 乙酸乙酯        | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | C4 | 0.70 |       |            |
|        | Isobutyl Acetate     | 乙酸異丁酯       | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | C6 | 0.88 |       |            |
| 7. 有機酸 | Acetic Acid          | 乙酸          | CH <sub>3</sub> COOH                          | C2 | 0.58 | 0.58  | 0.5~1.0    |

4.3 石化業 RTO 檢核表

由於石化業之 VOCs 廢氣排放，需面對流量、濃度快速變化的操作情況，故於設備設計階段即須嚴謹檢討，設計單位應具備專業設計資質，瞭解瞬間流量、意外狀況應對等設計情況；初擬之石化業 RTO 檢核表，如表 5 所示，適用於該評估或設計過程，可採用現場巡查方式進行，以確保評估結果與現場相符。

表 5 石化業 RTO 檢核表

| 項目                    | 項次 | 檢核項目     | 檢核結果 (打✓) |     | 現況說明 | 備註                                                                                                                       |
|-----------------------|----|----------|-----------|-----|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       |    |          | 合格        | 不合格 |      |                                                                                                                          |
| 避免 VOCs 廢氣濃度超過 25%LEL | 1  | 源頭減量     |           |     |      | 高濃度 VOCs 廢氣可先使用加壓或冷卻方式進行冷凝回收，也可以使用吸附 / 脫附法進行預處理，減少進入 RTO 系統中的 VOCs 總量。                                                   |
|                       | 2  | 設置緩衝槽    |           |     |      | 透過設置緩衝槽儲放，補充新鮮空氣稀釋使低於爆炸下限，再經由穩定的壓力或流量控制釋放。                                                                               |
|                       | 3  | 廢氣前處理    |           |     |      | 1. 主要為除油、除塵與除濕，以避免有機物黏附累積，加大靜電和可燃沉積物產生之可能。<br>2. 應依廢氣成分採用以袋濾 / 靜電集塵器或其他有效裝置 ( 林文川，2009)。<br>3. 使用靜電集塵器時須注意 VOCs 之爆炸安全評估。 |
|                       | 4  | 點火前進行預吹驅 |           |     |      | 以氮氣進行預吹驅 (Purge)，吹驅時間應能保證系統內所有可燃物的濃度低於 25%LEL(FM Global, 2018)。                                                          |
|                       | 5  | 清潔與維護    |           |     |      | 1. 清除冷凝物和可燃沉積物 ( 如油泥及粉塵等)。<br>2. 檢查的頻率應取決於堆積的嚴重程度及其帶來的風險 (Iqbal and Tony, 2004)。                                         |

| 項目                                         | 項次 | 檢核項目                  | 檢核結果 (打✓) |     | 現況說明 | 備註                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------|----|-----------------------|-----------|-----|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            |    |                       | 合格        | 不合格 |      |                                                                                                                                                      |
| V O C s<br>廢 氣 濃<br>度 超 過<br>25%LEL<br>之應變 | 1  | 設 置 LEL<br>濃度偵測裝<br>置 |           |     |      | 1. 安裝位置須設計在氣體濃度最高的<br>部位。<br>2. 根據氣體流速考量設置地點，<br>反應時間須至少能達 5 秒以上<br>(NFPA®86, 2015)。<br>3. 設備須與原廠進行相關 RF 校正。                                         |
|                                            | 2  | 設置溫度、<br>壓力偵測裝<br>置   |           |     |      | RTO 系統氣體進出口、燃燒室、蓄熱<br>室和熱交換器，均應設有自動警報功<br>能之溫度、壓力偵測裝置。                                                                                               |
|                                            | 3  | 連鎖冷 / 熱<br>旁通設計       |           |     |      | 1. 廢氣進氣閥關閉，無法進入 RTO<br>系統，進而導入冷旁通直接排放，<br>或以備用設備處理後排放。<br>2. 高溫連鎖裝置透過中斷母火燃燒或<br>廢氣進入，以防止燃燒室溫度持續<br>升高 (NFPA®86, 2015；FM Global,<br>2018)。            |
| 點火源之<br>去除                                 | 1  | 去除靜電                  |           |     |      | 風管、風機葉片等廢氣輸送設施，非<br>不得已不採用塑膠材質，並採取法蘭<br>跨接、系統接地等措施，防止靜電產<br>生和累積 (蘇振基，2006)。                                                                         |
|                                            | 2  | 安裝阻火器<br>或防火閥         |           |     |      | 1. 確定阻火器的使用位置、類型 (爆<br>炸級別) 及操作條件 (壓力、溫度)<br>等三項基本因素 (NFPA®69, 2014)。<br>2. 評估阻火器用於處理可能積聚、<br>形成沉積物的系統所帶來的風險，<br>例如背壓和堵塞 (Gordon Newsholm,<br>2004)。 |
|                                            | 3  | 安裝<br>水封槽 / 罐         |           |     |      | 水封罐液位開關出現高液位警報或排<br>水流量計累積量達限值時，連鎖水封<br>罐出口電磁閥，使水封槽保持滿水狀<br>況。                                                                                       |
| 其他                                         | 1  | 收集管道採<br>弱點設計         |           |     |      | 每隔一定距離應安裝洩壓破裂盤，其<br>洩壓面積應大於管道橫截面積，且洩<br>壓壓力應小於風管承受壓力。                                                                                                |

## 五、結論

在我國空污管制政策下，部分業者為降低廢氣燃燒塔之使用，或增加整廠廢氣處理效率，選擇設置 TO、RTO 等焚化設備處理常態廢氣，也使其成為匯集廠內製程、儲槽、廢水處理場等污染源之最終處理設備，導致在 VOCs 濃度變化大之情形下，衍生安全問題。

在考慮焚化設備之火災和爆炸風險時，應將其視為完整的廢氣處理系統，包括前端製程、通風管線、熱氧化器及後端設備，確保 RTO 入口進氣濃度低於 25%LEL，是石化業處理 VOCs 之關鍵要素。本文透過探討燃燒三要素中可燃物、助燃物及點火源，逐一盤點可能造成 RTO 工安事故原因，其中由於空氣隨時存在於風管內，故一般較難避免；可燃物之防範可透過源頭減量、設置緩衝槽、前處理、設置氣體偵測器及連鎖冷熱旁通等方式進行；點火源之防範可透過去除靜電、安裝阻火器、加強保養等方式進行；並於 RTO 廢氣收集管道採弱點設計或安裝洩壓破裂盤，以降低意外發生時之損害程度。

本篇結合 RTO 處理流程，彙整國內歷史事故、國際間安全措施規定，並參考製程安全評估方法，初擬石化業 RTO 檢核表，從防火防爆、VOCs 濃度、風管設計等方面提出初步之防範措施建議；對於廢氣成分複雜之系統，建議輔以其他的方析方法（如 HAZOP）妥善預作因應。未來仍可嘗試從危害分析或個別製程事故案例進行深度探討，希冀提供國內業者更多有關 RTO 環保與安全設計之經驗參考。

## 六、致謝

本專題探討受經濟部工業局之指導、中華民國工業安全衛生協會技術交流，以及各案例廠提供寶貴之改善歷程，特此致上感謝之意。

## 參考文獻

NFPA® 86 (2015), Standard for Ovens and Furnaces.

林文川 (2009)，製程 VOCs 廢氣之收集與處理，工業污染防治刊物，第 110 期。

經濟部工業局 (2007)，揮發性有機物廢氣減量及處理技術手冊。

張承明、陳強琛、王振華 (2019)，製程安全管理實施指引，勞動部勞動及職業安全衛生研究所，技術叢書 ILOSH108-T-156。

M Iqbal Essa and Tony Ennis (2004), THERMAL OXIDISER FIRE & EXPLOSION HAZARDS, IChemE ,SYMPOSIUM SERIES No. 148, 2001.

Gordon Newsholm, THE SAFE USE OF THERMAL OXIDISER (INCINERATION) SYSTEMS FOR POTENTIALLY FLAMMABLE MIXTURES, HSE, October.

中國生態環境部 (2018)，蓄熱燃燒法工業有機廢氣治理工程技術規範。

J.U.M. Engineering GmbH, FID Response Factors for all JUM Analyzers.

<http://jum-aerosol.com/fidresponsefactors.html>

BS EN 12619:2013，Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionisation detector method, 31 Jan.

FM Global (2018), Property Loss Prevention Data Sheets 6-11 THERMAL AND REGENERATIVE CATALYTIC OXIDIZERS.

蘇振基 (2006)，廢氣焚化爐相關空氣污染防制設備火災爆炸預防對策之探討，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系碩士專班。

NFPA® 69 (2014), Standard on Explosion Prevention Systems.

BS EN 12753:2005+A1:2010, Thermal Cleaning Systems for exhaust gas from surface treatment equipment Safety requirements.

郭政憲 (2017)，RTO 尾氣收集系統安全設計與驗證，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系碩士專班。

張光成 (2022)，橡膠廠 VOCs 廢氣處理及能源回收再利用，工業污染防治刊物，第 154 期。

張榮興、黃承榮、許文彥 (2017)，化工企業的 VOC 廢氣處理系統爆炸案例分析及預防對策，豐映科技股份有限公司。



空氣污染與噪音類

## 膠帶業排氣二次濃縮回收技術

管大慶\*、張瑞琪\*\*、許正平\*\*\*

### 摘 要

膠帶業製程所使用溶劑量大，一般排氣的總碳氫化合物 (THC) 濃度，相對於甲烷 (as CH<sub>4</sub>) 約 2,000~3,000 ppmC，同時排放的揮發性有機物 (VOCs) 成份相對單一 (如甲苯，乙酸乙酯)，因此相當適合回收。目前膠帶產業常使用的處理設備為活性碳吸 / 脫附罐搭配蒸氣脫附回收系統，處理削減效率約 90 %，煙囪排放的總碳氫廢氣濃度約 200~300 ppmC as CH<sub>4</sub>。依據 111 年 6 月 22 日修正公告之「膠帶製造業揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」既存製程且全廠 VOCs 年用量達 250 公噸以上，其 VOCs 之處理效率應達 96% 以上，或其單一排放管道之揮發性有機物排放量每小時 2.2Kg 以下，已無法符合現行法規。

VOCs 處理設備主要以焚化系統為主，燃料及 VOCs 燃燒過程中造成大量二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 排放，無法有效達到節能減碳的目標。本研究發展的技術為球狀活性碳 (BAC) 流體化床濃縮脫附回收設備，其中運用高效的 BAC 吸附材，串聯既有的 VOCs 回收設備，經過層層處理後達到排放標準，協助業者提昇處理效率，同時二次回收 VOCs，除了增加回收量，更進一步有效解決空污問題。

【關鍵字】BAC球狀活性碳、高效濃縮脫附設備、二次回收、BAC流體化床濃縮脫附回收設備

---

|                    |      |
|--------------------|------|
| * 吉能科技股份有限公司       | 總經理  |
| ** 工業技術研究院綠能與環境研究所 | 研究員  |
| *** 慧群環境科技股份有限公司   | 環工技師 |

## 一、前言

膠帶業為大排氣風量，同時排放揮發性有機物 (VOCs) 的廢氣量也相對較高；製程中產生之纖維及油霧也經常造成 VOCs 處理設備的堵塞，進而造成處理效率降低與設備保養成本增加的困擾，甚至產生相關廠區與周界的異味問題，影響附近居民生活品質。近年來產業發展演變，空氣污染問題在台灣或全球，皆已成為社會大眾熱烈關注的議題，因此如何針對防治設備的效能提昇及改善，一直以來為相關廠商處理的挑戰與難題。

本文所介紹的膠帶業排氣二次濃縮回收技術，乃針對原有 VOCs 設備處理效能，無法有效提昇處理效率問題，進行相關處理模式參數設計上的技術研發與探討。本系統主要串聯原有的活性碳吸脫附罐中蒸氣脫附回收系統，再加設 BAC 流體化床濃縮脫附回收設備，此模式相較於現有的濃縮焚化處理設備將更為適切、安全與節能減碳，同時具有循環再利用機制的污防設備。

## 二、活性碳吸脫附原理

物理性吸附原理，主要作用為凡得瓦爾力 (Van der Waals' force)，其為分子與吸附劑表面形成一微弱之吸引力，其吸附之特徵包括低吸附熱 (通常吸附熱小於 2 至 3 倍之蒸發潛熱)，及快速而可逆之吸附平衡。一般在常溫操作時，吸附作用與大部分氣態污染物之控制，多為物理吸附現象，故可藉由脫附操作參數，達到再生利用系統中吸附劑之目的。

由於吸 / 脫附是一種表面現象，利用這種現象可將碳氫化合物和其他化合物，有選擇性的吸附至吸附材質表面上，這些吸附劑包括活性碳、矽膠和礬土等物質。現今活性碳是應用最廣泛的吸附劑，對於某一給定的 VOCs (如甲苯)，吸附劑的吸附能力經常用吸附等溫線圖描述 (見圖 1)。於理想情況下，吸附能力隨著被吸附的 VOCs 分子量增加而增加；此外，在一般情況下，不飽和化合物比飽和化合物吸附更完全，環狀化合物比直鏈結構的物質更容易被吸附。另外，吸附能力亦隨著操作溫度的降低和廢氣濃度的升高而增加；具高沸點、低蒸氣壓特性的 VOCs，則比低沸點、高蒸氣壓

的 VOCs 更容易被吸附。

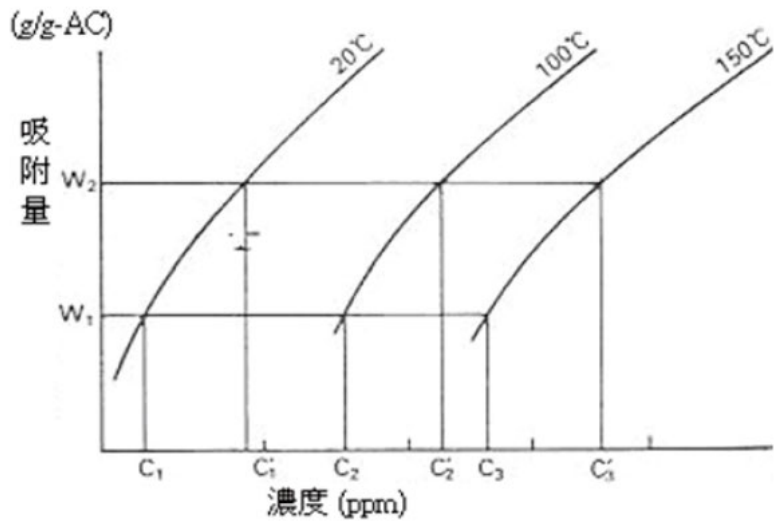


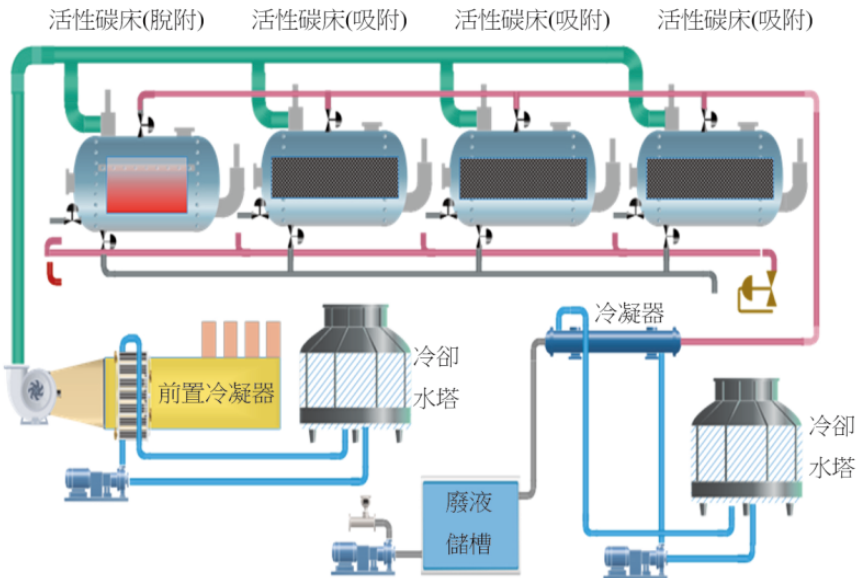
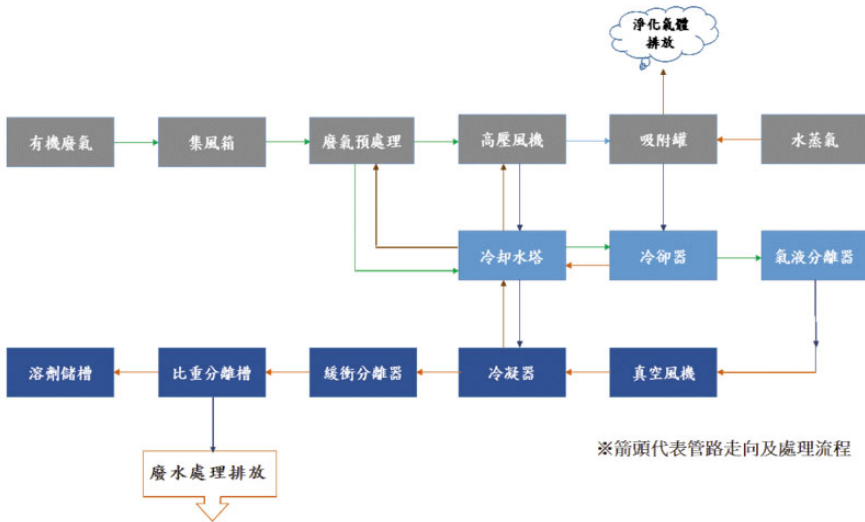
圖 1 吸附等溫線圖

操作過程如下所詳述。首先含有 VOCs 廢氣的氣流，通過活性碳床後則被吸附在碳床上，當活性碳床的吸附能力趨於飽和時，也就是在出口排放端監測到 VOCs 濃度時，即表示吸附床已達到吸附的臨界點；此時將排氣引流到另一個並聯且已被再生過的吸附床。上述過程可不斷循環進行。

過程中，再生流程則為將已吸附飽和的吸附床，通入加熱的低壓蒸氣，或者聯合使用抽真空和加熱氣體，使飽和的吸附床進行脫附。雖然吸附飽和的活性碳是一種可逆轉的過程，藉著通過加熱（數量相當於在吸附過程中所釋放的熱量）可以將吸附在活性碳床上的 VOCs 脫附出來；但是完全脫附乾淨在技術面甚難達到，並且在實務上也不切實際，故總有一些“殘餘物”留在吸附床上。

執行蒸氣脫附過程中，通入空氣的步驟可將吸附床內殘留的水蒸氣吹出，進行乾燥和冷卻；此模式運用蒸氣執行脫附，在蒸氣流中被脫附出來的 VOCs 一般需給予冷凝，然後依不同 VOCs 物 / 化特性，選用以下 2 種方法中的 1 種回收技術進行回收：對不溶於水的物質，可採用簡單的比重法；對於可溶於水的物質，則採用蒸餾法執行回收作業；如果要求高純度地回收 VOCs，特別在 VOCs 是由溶劑混合物組成的情況

下則需要配置蒸餾系統。此架構設備會因蒸氣脫附後的降溫排氣造成大量水蒸氣及含有 VOCs 的廢氣排放造成尾氣排放濃度過高情況，相關處理流程圖與示意圖如圖 2 與圖 3 所示。



### 三、球狀活性碳 (BAC) 的使用特性

球狀活性碳 (Bead-shaped Activated Carbon) 由日本吳羽化工製造生產，生產過程主要使用石油瀝青，將其球狀化並活化後過篩製造而成，平均粒徑  $0.5 \pm 0.05 \text{ mm}$ ，比重約 0.6，比表面積  $1,100\sim1,300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，發火溫度  $450\sim480 \text{ }^\circ\text{C}$ ，高耐磨耗性  $5 \text{ \%}/\text{year}$ ，特性資料如表 1 所列，相關設計則可依據圖 4 參數選擇合宜條件模式。

表 1 BAC 特性

| 項目                     | 特性值                                   |
|------------------------|---------------------------------------|
| 形狀                     | 球狀                                    |
| 堆積密度 (packing density) | 約 $0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$         |
| 比表面積                   | $1,100\sim1,300 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| 硬度                     | 95 % 以上                               |
| 乾燥減量                   | 5 % 以下                                |
| 碘吸收性能                  | $1,200\sim1,350\text{mg}/\text{g}$    |
| 四氯化碳吸收性能               | 70~85 %                               |
| 糖蜜值 (カラメル脱色力)          | 80~95 %                               |
| 亞甲基藍值 (メチレンブルー脱色力)     | $220\sim270 \text{ mL}/\text{g}$      |
| ABS 值                  | 50 以下                                 |
| 苯酚值 (フェノール値)           | 60 以下                                 |
| 點火殘渣 (灰)               | 0.05 % 以下                             |

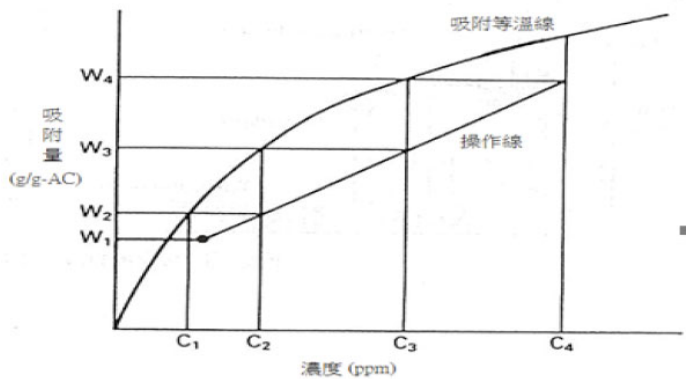


圖 4 吸附量濃度

BAC 流體化床操作原理，主要將 VOCs 廢氣經由排氣風機 (Exhaust Fans) 導入吸附塔 (Adsorber) 底部，通過空氣分配器，將 VOCs 廢氣均勻分配，直接向上穿透一連串的篩狀拖盤 (Sieve Trays)，以及流體化的球狀活性碳 BAC 均勻分佈在篩狀拖盤上，接觸 VOCs 廢氣，BAC 流動可有效地自 VOCs 廢氣中吸附有機溶劑蒸氣 (Solvent Vapor)，同時利用推力使 BAC 達到置換新舊 BAC 設計吸附段數。

吸附飽和的 BAC，自吸附塔最底層拖盤掉落至底部的收集槽中，經過 BAC 輸送系統 (Airlift Blower + Fluid Ejectors) 傳送至脫附塔 (Desorber) 頂部。BAC 由脫附塔頂部向下流動，以流動的方式穿過脫附塔中段之加熱區；BAC 通過加熱區時，VOCs 自 BAC 的孔洞中被脫附出來，熱氣則被引進脫附塔內部，向上逆流過 BAC 層，氣流攜帶已被脫附的 VOCs 到熱交換器回收一部份的熱能以進行脫附；同時高濃度的 VOCs 廢氣再經冷凝器冷凝回收，至於無法冷凝的廢氣則排放至排氣管路，再次經由活性碳吸脫附罐蒸氣脫附回收處理。至於已經脫附完成的 BAC，經由 BAC 輸送系統送回到吸附塔頂部，流過吸附塔頂部的冷卻區段，被冷卻後繼續吸附，相關流體化處理過程如圖 5 所示，現場設置實際圖與設備外觀如圖 6 所示。

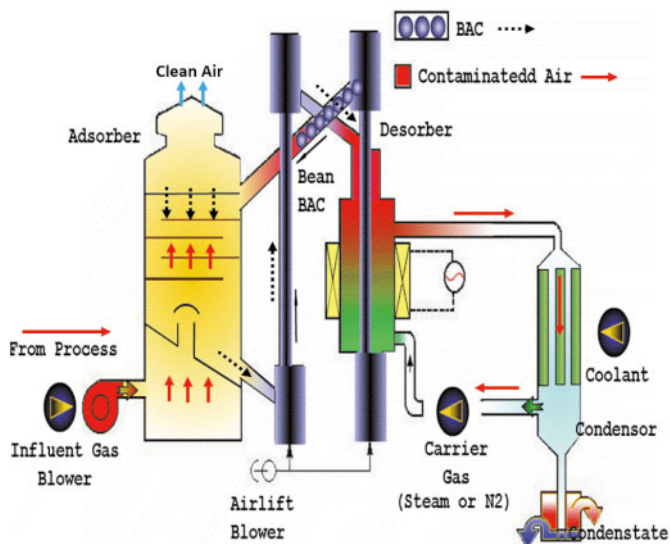


圖 5 BAC 流體化示意圖

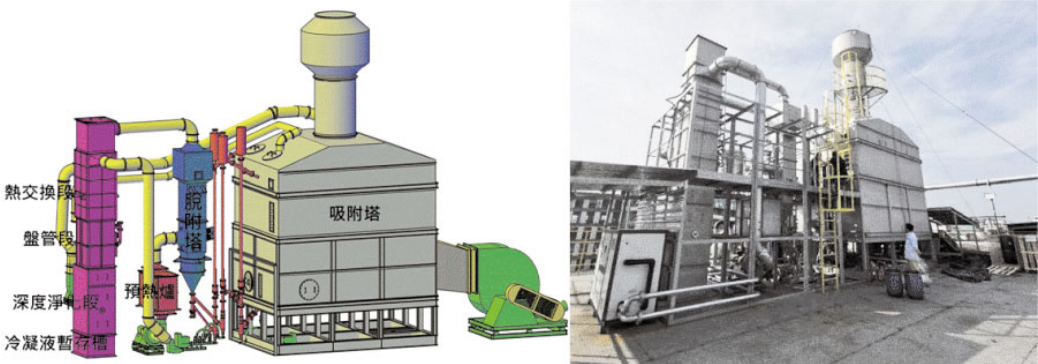


圖 6 設備外觀示意與現場設置圖

四、高效的濃縮吸脫附架構

脫附塔中 VOCs 藉由向下流動的活性碳，與向上流動熱氣之間的接觸逆流進行連續脫附，活性碳脫附效能越高，則會獲得越高的吸附效能；吸附平衡濃度下降時剩餘的吸附量變小，並且難以進行吸附。在這種情況下，須使用較高的溫度進行脫附，因此大量的 VOCs 可以用少量的熱空氣脫離出來，而脫附乾淨的活性碳可再輸送到吸附塔進行吸附，著實為一節能且確實可行的處理模式；圖 7 為脫附氣量和活性碳剩餘吸附量的實驗關係圖例。另經由圖 8 所顯示濃縮流程示意圖可知，在一般情況下，脫附溫度為 200 ℃～250 ℃，低風量高濃度廢氣濃縮脫附，可達到的濃縮倍數範圍為 25~80 倍。

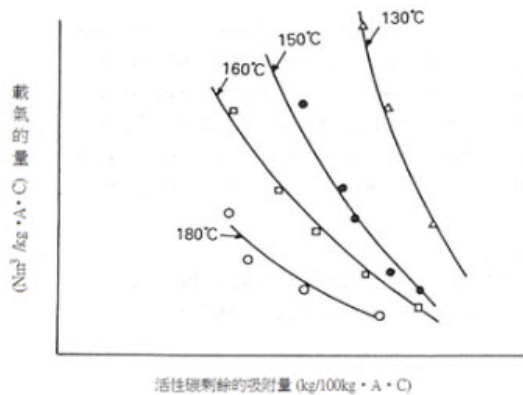


圖 7 脫附溫度對可吸附量曲線圖

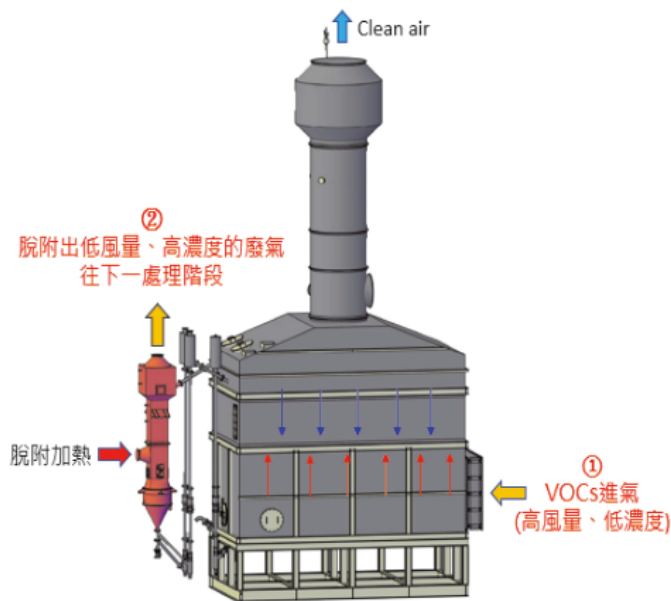


圖 8 濃縮示意圖

五、二次濃縮回收系統

回應環保議題中節能減碳的施行，以及降低 VOCs 的排放量，提高整體 VOCs 的回收效率，故系統流程設計了第二次的濃縮回收。經由本設備的發展，除了獲得上述處理效益外，在設置與操作實務成本上亦有相當的回饋，相關資料如表 2 所列。

表 2 VOCs 處理成本效益

| 設備名稱     | 處理規格 (CMM) | 設置成本 (萬元 / 套) | 操作成本 (萬元 / 年 / 套) | 回收甲苯量 (公升 / 年) | 成本效益 (萬元 / 年) |
|----------|------------|---------------|-------------------|----------------|---------------|
| 流體化床濃縮設備 | 750        | 2,500~3,000   | 250~300           | 75,000         | 750           |

系統回收整體流程為 VOCs 排氣經過除霧器阻絕油霧及纖維後，進入既有的活性碳吸附罐蒸氣脫附設備，開始第一次的濃縮回收；接著將第一次濃縮回收處理後的尾氣，導入 BAC 流體化床濃縮脫附回收設備，經冷凝回收後的尾氣，再重新導入第一次的濃縮回收流程，如此重複的回收設計與步驟，更進一步提升處理效率與回收效率，系統示意簡圖如圖 9 所示，至於實務操作提高處理效率及降低出口排放量之案例則如圖 10 所示。

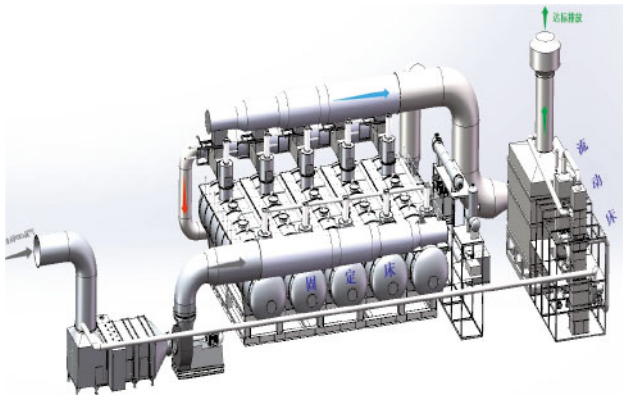


圖 9 二次濃縮回收系統

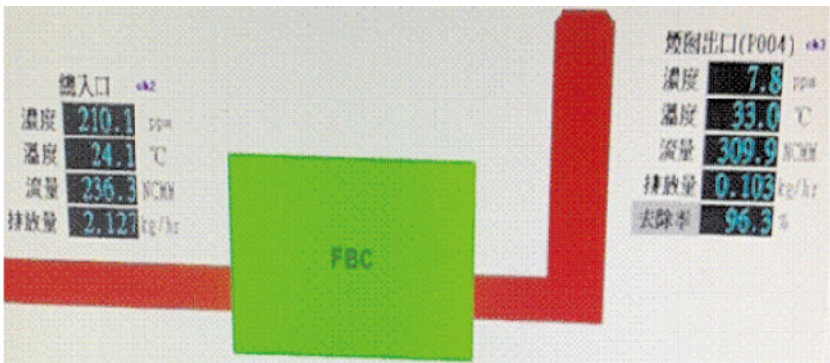


圖 10 某廠處理效率值

經長期經驗且實際勘查與討論後發現，針對揮發性有機物質，此方面檢測技術已非常成熟，為了解高沸點物 (SVOCs) 質真實濃度，在工研院綠能所團隊協助下，針對複雜製程氣體，進行整體性與全面性調查評估模式的檢測。基於產業與污染控制原理

不同，工研院研發以適切的採樣與分析模式，取得有效樣品，還原廢氣中高沸點物質真實濃度，另外也應用了環檢所公告的方法施行檢測以獲得更具代表性數據與資料，部分相關測試結果分別如表 3 與表 4 所列。

表 3 高沸點化合物檢測結果

| 採樣點         | 檢測結果                                |           |                      |
|-------------|-------------------------------------|-----------|----------------------|
|             | 高沸點 (SVOCs)<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |           | 總有機碳 (TOC)<br>(mg/L) |
|             | 二甲亞砜 (DMSO)                         | 乙醇胺 (MEA) |                      |
| 入口 (Inlet)  | 340.7                               | 1330.5    | 69.3                 |
| 出口 (Outlet) | 61.8                                | 192.0     | 1.9                  |

表 4 某廠活性碳殘留分析

| 溫度範圍<br>(°C) | 化合物名稱              |               | 波峰面積<br>百分比<br>(%) | 沸點<br>(°C) |
|--------------|--------------------|---------------|--------------------|------------|
|              | 英文                 | 中文            |                    |            |
| 50~300       | Sulfur dioxide     | 二氧化硫          | 100.00             | -10        |
| 300~700      | Phthalic anhydride | 鄰苯二甲酸酐        | 31.68              | 295        |
|              | Sulfur dioxide     | 二氧化硫          | 23.75              | -10        |
|              | Phthalimide        | 鄰苯二甲醯亞胺       | 22.03              | 310        |
|              | Benzoic acid       | 苯甲酸           | 6.25               | 249        |
|              | Benzonitrile       | 苯甲腈           | 5.60               | 191        |
|              | Naphthalene        | 萘             | 3.96               | 218        |
|              | Benzene            | 苯             | 2.92               | 78         |
|              | Pyruvicaldehyde    | 丙酮醛           | 1.32               | 72         |
|              | N-Vinylphthalimide | N- 乙烯基鄰苯二甲醯亞胺 | 1.22               | 305        |
|              | Methylphthalimide  | 甲基鄰苯二甲醯亞胺     | 0.69               | 286        |
|              | Toluene            | 甲苯            | 0.57               | 111        |

藉由工研院專業檢測技術，獲得詳細與真確濃度後，針對應用於高沸點化合物去除與回收技術設備，整體設計與研發上的發展，則為目前尚需努力的方向與目標。因此本研發設備開發初期，藉由尋求工研院技術支援並運用創新且合宜的檢測，幾經測試與參數調整，其相關處理效率經計算已可達 96 % 以上，現階段成效可說相當顯著。

## 六、結語

關於有機廢氣防制技術，目前經常使用燃燒式破壞性的處理方式，如何有效的利用回收技術及提昇效能，一直是設備廠商所努力的方向。將 BAC 流體化床濃縮脫附回收設備，串聯活性碳吸脫附罐蒸氣脫附回收系統，應用於高濃度廢氣處理，為一項創新與符合環保需求中節能減碳的處理模式。本技術具備了操作簡化、可客製化、穩定性與可靠度高等優點與特性；實務操作上除可提升回收與再利用效率，同時有效解決空氣污染所造成的異味問題，更能經由回收機制，減少因燃燒甲苯產生的二氧化碳排放量 240,000 kg/ 年，可確實有效減少碳排放。

現階段，藉由運用實驗室專業且精準的檢測能量，同步進行理論與推估之間相關測試與結果，以釐清與解決開發技術上的問題，讓研發的設備與技術有更廣泛的應用面，進而精進與創新應用領域。於此更期望能藉此協助與釐清，產業界於污染議題與設備設置成本上實務操作效益，進一步協助業界以經濟可行技術解決環保問題。

## 參考文獻

1. Equipment & Systems Production Dept ,DAIKIN INDUSTRIES,LTD.
2. 吳羽化工 GASTAK 資料型錄。
3. 張瑞琪 (2010)，高科技產業高沸點製程廢氣調查技術研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。
4. 環境檢驗所 (2015)，排放管道中 N- 甲基吡咯酮與異丁醇檢測方法－試劑水吸收 / 氣相層析火燄離子偵測法 (NIEA A747.10B)，環署檢字第 1040030894 號。
5. 環境檢驗所 (2016)，空氣中二乙醇胺檢測方法－去離子水吸收 / 離子層析法 (NIEA A508.10B)，環署檢字第 1050001155 號。
6. 環境檢驗所 (2009)，水中生化需氧量檢測方法 (NIEA W510.54B)，環署檢字第 0980060634D 號。



廢(污)水處理類

## 印刷電路板廠含銅蝕刻廢液 回收技術及工程設計

林錕松\*、陳擷仁\*\*、蔡瑋晉\*\*、謝昀晟\*\*、林祐生\*\*、李瑩婕\*\*

### 摘 要

印刷電路板廠通常使用氯化銅蝕刻液製程，所排放含 10~15% 銅廢液濃度高，成份複雜不易處理，是目前 PCB 製程重金屬主要的污染來源。本研發技術之主要的目的是研究 PCB 廠蝕刻製程中  $\text{CuCl}_2$  廢液及濃縮後之蝕刻廢液 (Copper chloride waste etchants, CCWEs) 進行銅成分資源回收，利用微乳化程序法 (microemulsion process)，反應後分別製備高附加價值具有高傳熱性之奈米銅粉，亦可回製程作為銅原料，深具資源再生及回收的經濟價值。測試實驗中，銅奈米微粒已經可以從 CCWEs 中回收在可控的環境溫度和壓力下形成微乳液。並使用 XRPD、FE-SEM、TEM 或 XANES /EXAFS 光譜，進一步分析銅奈米微粒的物化性質。並以 10-TPD 和 20-TPD 之模廠，進行回收程序測試及經濟成本評估。此回收技術的回收年限分別為 2.63 年和 2.35 年，更能實現循環經濟的永續經營目標。

【關鍵字】含銅蝕刻廢液、氧化銅、鹼液中和結晶法、印刷電路板廠、循環經濟

\* 元智大學化學工程與材料科學系

特聘教授暨環境科技研究中心主任

\*\* 元智大學化學工程與材料科學系

研究生

## 一、前言

印刷電路板 (printed circuit board, PCB) 製造業、金屬表面處理業及電鍍業，在我國經濟發展的過程中扮演極重要的角色，此 3 大行業的製程與表面金屬處理技術及過程息息相關，因此，製程中容易產生大量高濃度重金屬 ( 尤其是銅 (copper)) 廢液，若處置或回收過程不慎，極容易造成嚴重的環境污染問題。目前 PCB 製造業隨著電子工業的發展，是台灣第二大電子零組件產業，占國際 PCB 產業生產產值約 10%，僅次於美國、日本，位居全球第三位 ( 黃進華，2000；印刷電路板業資源化應用技術手冊，2002)，可見 PCB 製造業在台灣生產業占有舉足輕重的地位。但由於 PCB 廠通常使用氯化銅蝕刻液製程，所排放 10~15% 的含銅廢蝕刻劑 (CCWEs) 廢液濃度高 ( 含有 10~15% 銅 ( 主要來自氯化銅 ))。CCWEs 主要由氯化銅、鹽酸和水組成，由於成份複雜而不易處理，是目前 PCB 製程重金屬污染的主要來源之一。此製程是用氯化銅、鹽酸、氯化鈉或氯化銨配成，以氯氣或氯酸鈉或雙氧水連續再生而成，成本較氯化鐵蝕刻液便宜，廢液亦有回收價值。因為其具有良好的蝕刻因子，再生控制適當的蝕刻速率蝕刻能量不錯。由於未經適當處理的蝕刻劑的處置造成環境問題，以前使用昂貴的分離或儲存方法效率不彰，而銅奈米微粒形成與這些廢蝕刻劑進行資源回收且將具有經濟和環境的效應。一種通過微乳液法設計用於工業 PCB 廢蝕刻劑回收的銅奈米微粒的生產技術 ( 如圖 1 所示 )。如此，除了可減輕 PCB 製程含銅蝕刻廢液對環境造成衝擊外，亦可將 PCB 製程含銅蝕刻廢液轉換為有用的資源，變成附加價值高之再生原料或產品，是目前環保工作刻不容緩的課題 ( 江德馨，1988；林均輝，1988；黃光昭，1992；張良濤，1994；曾立鑫，1998；林忠舜，2004；鄭瑞慶，2005；曾繁信，2009；侯柄玄，2011；李建志，2018；王韋傑，2019；洪嘉澤，2019)。

印刷電路板業蝕刻製程產生氯化銅蝕刻廢液，台灣地區目前每年約產生 9,000 萬公升 ( 江德馨，1988；林介文，1999；林忠舜，2004)，加上經薄膜過濾濃縮所產生 1,000 萬公升之硫酸及過硫酸鈉去除銅面氧化物的微蝕刻廢液 ( 濃度約 2~7%)，若能有效利用回收技術，進行資源回收，除了可以降低對環境的衝擊，也可以提昇產業的競爭力。故本研究乃以 PCB 廠顯影蝕刻剝墨線 (developing etching stripping, DES) 製程中之氯化銅蝕刻廢液為原料，配合 TX-100/ 正己醇 / 環己烷混合溶液，經  $\text{NaBH}_4$

還原銅離子，再經靜置、油水分離及烘乾等絕氧程序而製得，反應製備成為高附加價值之奈米銅粉，深具資源再生及回收的經濟價值；並進一步以 FE-SEM、XRPD 及 TEM 分析奈米銅粉之表面結構、粒徑分布及結晶特性。此外，亦使用同步輻射之 X 光吸收光譜 (XAS) 分析包括延伸性 X 光吸收精細結構 (EXAFS) 光譜及 X 光吸收邊緣結構 (XANES) 光譜，來瞭解合成過程中銅原子與周圍的氧原子鍵結情形及配位狀態。並利用具有高傳熱性之奈米銅粉，進行添加奈米銅微粒所形成之奈米流體 (nanofluid) 提升熱傳之測試實驗，以利後續應用於工廠熱交換器之有效提升熱傳效率，達到政府節能減碳 2050 淨零碳排之終極目標。

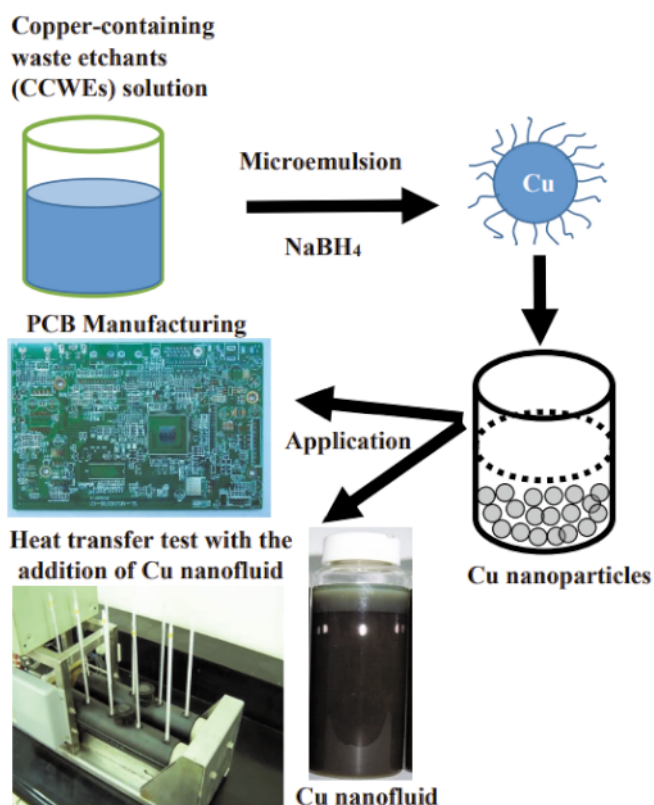


圖 1 PCB 含銅廢刻液轉化成奈米銅微粒回收示意圖 (自行繪製；製程流程細節請參見上述說明)

## 二、文獻回顧

### 2.1 背景與目的

隨著電子電氣行業的快速發展，對 PCB 的需求空前高漲。在 PCB 的製造過程中，電路板是大多數電氣和電子設備中的常見組件，PCB 的機械支撐是絕緣板，通常由環氧樹脂和玻璃纖維製成 (黃進華，2000；印刷電路板業資源化應用技術手冊，2002)。無論是在電路板 1 個表面上，在 2 個表面上，甚至在多層圖案中，都有一層薄薄的銅箔覆蓋著彩色阻焊層，用於絕緣銅跡線。電路的導電路徑由銅製成，用於連接焊接在 PCB 上的電子元件。PCB 可以視為電子設備的大腦，並且與電子設備的所有其他組件一樣，PCB 在其使用壽命結束時需要進行適當的管理 (楊智雄，1990；尤甘珍，2003；蔡玉書，2017；Rocchetti, 2017)。

### 2.1 印刷電路板

#### 1.PCB 製程

PCB 是通過一種製造技術將抗蝕劑塗在銅箔上，然後將銅箔粘合到基板上，不需要的銅被蝕刻掉，抗蝕劑被去除，邊緣觸點鍍鎳 / 金，最後在板上印上“阻焊膜”和機械加工、電鍍和蝕刻行業都使用水進行冷卻、潤滑和化學處理會產生廢水。在化學階段之後，用清水清洗電路板以防止化學浴的交叉污染，沖洗水被有機物、銅、鉻、鎘和氟化物等污染，化學處理和漂洗產生的廢水在排放到工業廢水處理廠之前進行處理，處理過程涉及用於金屬和化學需氧量去除的常規物理化學技術，產生含金屬污泥 (潘金平，2001；蔡淑芬，2002)。除廢水外該設施產生的廢氨蝕刻劑溶液、乾膜顯影劑、抗蝕劑剝離等，典型的 PCB 製造技術如圖 2 材料製備 (materials preparation) 後，將銅箔 (copper foil)、玻璃纖維 (glass fiber) 和聚合物樹脂 (polymer resin) 壓縮成 PCB 在表面處理和塗層 (copper clad plate) 技術之前，這些中間產品通過銅板、內部電路形成 (inner circuit formation)、多層 PC 製造 (multilayer PCB manufacturing) 和外部圖案形成 (outer pattern formation) 技術進行處理，以將銅電路塗覆到 PCB 上 (surface treatment/coating)，PCB 產品 (PCB production) 在輪廓加工 (outline process) 後最終製

造出來，剩下之廢蝕刻液儲存後進行回收處理 (waste etchants disposal for storage) ( 楊智雄，1990；潘金平，2001；蔡淑芬，2002；尤甘珍，2003；蔡玉書，2017)。

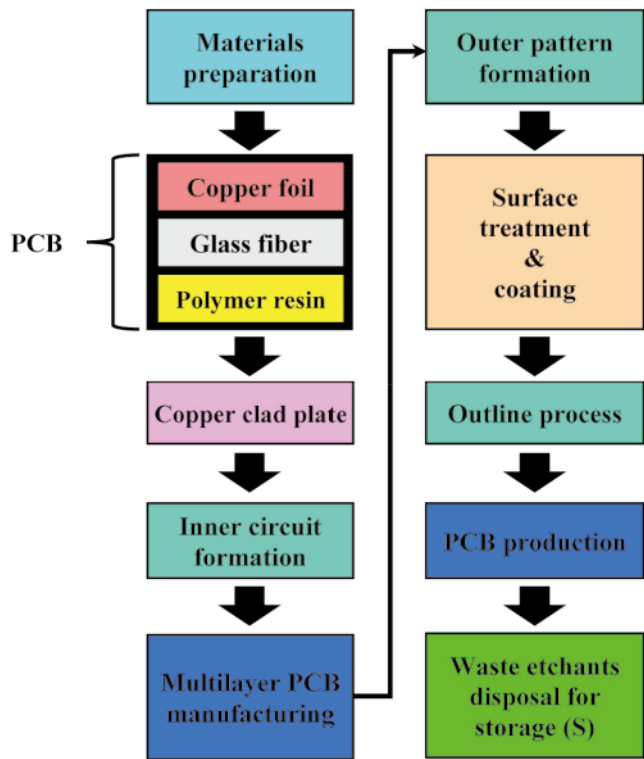


圖 2 台灣傳統典型印刷電路板產業製造程序之流程說明 (Mdlovu, 2018；自行繪製；製程流程細節請參見上述說明)

2. 污染來源

電路板製程一般可區分為乾式製程 (dry process) 及濕式製程 (wet process)，以典型多層板製程而言，乾式製程包含裁板、疊板層壓等。乾式製程所產生的污染物主要為空氣污染物及固體廢棄物。濕式製程包含剝錫鉛、前處理刷磨、防焊綠漆顯像等。各濕式製程所產之污染物包括廢水、廢氣及廢棄物 3 類。在廢水方面，由於各濕式製程單元在生產過程使用各類化學原料，因此在生產操作過程中會間歇或連續性的排出

各類無機性或有機性之高濃度廢棄槽液及低濃度清洗廢水。在廢氣方面，濕式製程之主要空氣污染源及污染物包括：製程酸性或鹼性槽液成份揮發逸散所排出之酸鹼廢氣，其中以硫酸、硝酸、鹽酸及氨氣等酸鹼煙霧為主（江德馨，1988；林均輝，1988；林介文，1999；曾繁信，2009；林業峻，2010；侯柄玄，2011）。

### 3. 污染物特性

印刷電路板製程廢水、廢液的污染特性隨產品層次的提昇而趨於複雜，並且與其製程使用材料有直接的關係，各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性以及典型電路板製造業原廢水污染濃度，單面板工廠排放廢水有 pH、COD 及銅離子 ( $\text{Cu}_2^+$ ) 等污染物，雙面板及多層板工廠則有 pH、COD、銅離子 ( $\text{Cu}^{2+}$ )、鉛離子 ( $\text{Pb}^{2+}$ )、鎳離子 ( $\text{Ni}^{2+}$ )、六價鉻 ( $\text{Cr}^{6+}$ ) 及氟化物 ( $\text{F}^-$ ) 等污染物。廠內部份高濃度廢棄槽液由於特性屬於強酸性或強鹼性，且廢液中含有高濃度的重金屬成份或含有高量之 COD 污染成份，產業界大部將之歸納為廢棄物進行處理處置，其中有部份高濃度廢液如蝕刻廢液、剝掛架廢液等，由於銅含量極高，其回收價值，國內早已成立多家廢液回收處理工廠，專門進行此等廢液之回收處理工作及實現循環經濟的永續經營目標（江德馨，1988；林均輝，1988；黃光昭，1992；張良濤，1994；曾立鑫，1998；林忠舜，2004；鄭瑞慶，2005；曾繁信，2009；侯柄玄，2011；李建志，2018；王韋傑，2019；洪嘉澤，2019）。

## 2.3 酸性蝕刻液簡介

在酸性蝕刻液中，氯化銅及氯化鐵仍有在使用，只是在蝕刻時，其要求的蝕刻品質不高，業者較少評估其價值，事實上僅使用單純的氯化銅、氯化鐵配方，不但效果不佳，而且在蝕刻成本上也較高。以成本及品質的觀點上，酸性蝕刻液配方，理應值得研究；國外在這方面的研究，有改良蝕刻因子者、增進蝕刻速率、提高蝕銅容量等；當然所有商品都須依市場導向，國內欲發展酸性蝕刻液，甚至中性蝕銅液，都依賴 PCB 業者之需求來決定（江德馨，1988；林介文，1999；林忠舜，2004）。

氯化銅蝕刻液在 PCB 的製造過程中，酸性氯化銅通常用於蝕刻電路板上不需要的銅，產生大量含銅酸性蝕刻廢水（Guo, 2022），由於酸性氯化銅 ( $\text{CuCl}_2$ ) 溶液具有蝕

刻速率高、溶解銅容量高、操作可控性好等優點，是 PCB 行業的主導蝕刻劑當使用酸性  $\text{CuCl}_2$  蝕刻劑去除暴露的銅以創建所需的電路圖案時，會發生比例化，如方程式  $\text{Cu(II)Cl}_2 + \text{Cu(0)} \rightarrow 2\text{Cu(I)Cl}$  所示。在該反應中，負責蝕刻的銅離子 ( $\text{Cu(II)}$ ) 被消耗，生成亞銅離子 ( $\text{Cu(I)}$ )。隨著溶解的  $\text{Cu(I)}$  在  $\text{CuCl}_2$  蝕刻劑中的積累，蝕刻表面會形成一層難溶的鈍化  $\text{CuCl}$  膜，蝕刻速率會急劇下降。因此，開發有效的去除  $\text{Cu(I)}$  的技術對於回收用過的  $\text{CuCl}_2$  蝕刻劑相當重要 (Chang, 2018)。

## 2.4 重金屬蝕刻廢液回收技術

在對電子廢物進行預處理後，需要進一步處理以獲得純金屬部分。目前技術在電子廢物的金屬的拆卸和分離後，已經採用各種冶金技術以及其他新穎技術，描述從廢印刷電路板 (waste printed circuit board, WPCB) 電子廢棄物中提取金屬的不同方法 (Kumari, 2022)。

### 1. 物理分離技術 (physical separation)

物理分離技術無須添加其他化學品，是種無污染的分離方法。利用顆粒的物理性質之間的不同如密度、磁性和疏水性等的差異，可以使用純物理方法清潔、高效地分離 WPCB 中的貴金屬 (Han, 2019)。由於金屬和非金屬成分之間的電導率存在顯著差異，WPCB 中的有機和無機物質可以通過電渦流分離進行分離，使用重力濃縮技術可以充分實現 WPCB 中金屬的重力回收。重力場分離器的形式有空氣分級機、振動氣固流化床和增強型重力集中器等 (Zhu, 2020)。

### 2. 火法冶金技術 (bath smelting)

火法冶金處理是具有代表性的回收方法之一，如圖 3 所示。火法冶金是一種傳統的、簡單有效的處理方法，它可以實現廢印刷電路板和能量回收。由於技術層次簡單，運營操作成本低廉，將 WPCB 研磨 (grinder) 後被送入高溫流體化床燃燒器 (fluidized incinerator) 及熔煉爐 (refining furnace)。熔煉爐的溫度通常設置在  $1,000^\circ\text{C}$  以上，以減少戴奧辛的排放，並能回收最終金屬產物 (Wang, 2017)。另外，火法冶金回收製程中需要魯式鼓風機 (roots blower) 提供空氣及運送粉煤 (coal powder)。最後廢氣 (flue gas)/ 煙霧 (smoke) 經過冷卻 (cooling) 及污染防制設備 (air pollution control device,

APCD)，包括兩道廢熱回收加熱器 (waste heat boiler)、袋式集塵器 (bag house)、鹼液吸收塔 (alkaline adsorption tower)、活性碳吸附塔 (activated carbon adsorption tower) 處理後，將尾氣 (flue gas) 排放。

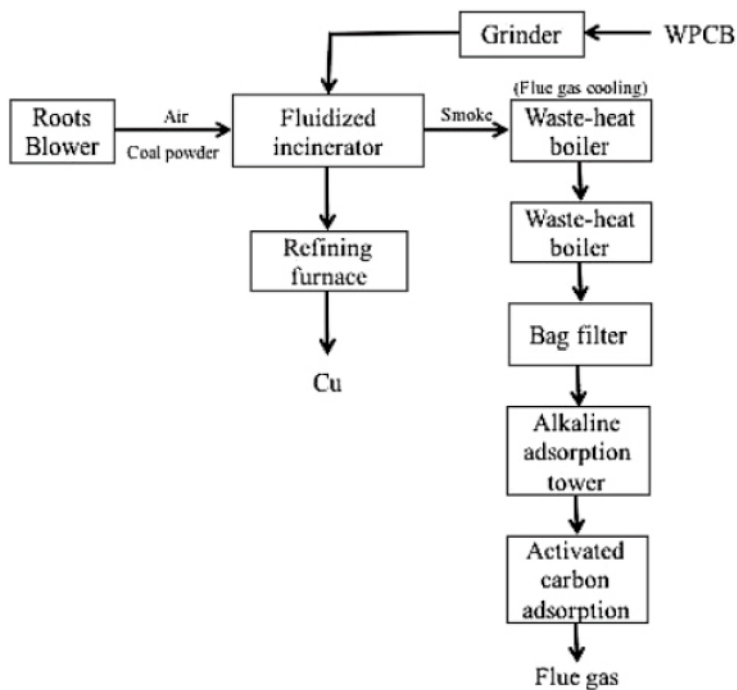


圖 3 印刷電路板廢棄物之火法冶金回收技術 (Li, 2018；流程細節請參見上述說明)

3. 濕法冶金技術 (hydrometallurgical method)

濕法冶金是用於從電子廢棄物中回收金屬的最常規技術，廢印刷電路板的濕法冶金回收過程可分為預處理 (pretreatment)、金屬 / 塑膠的完全 / 選擇性浸出 (leaching)、金屬從廢水 / 母液之浸出液 (waste water/mother solution) 中的提純 (purification) 和金屬作為最終產品 (products (metals/alloys/metal salts)) 的回收 (recovery)，如圖 4 所示 (Cui, 2016；Li, 2018)。



圖 4 印刷電路板廢棄物之濕法冶金回收技術。(Bui, 2021；流程細節請參見上述說明)

濕法冶金提取銅的方法可分為：(1) 強無機酸浸出，包括  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$ ；(2) 氨 - 銨；(3) EDTA (乙二胺四乙酸)；(4) 離子液體 (ionic liquid)；(5) 超臨界浸出法 (Li, 2018)。由於所用試劑的腐蝕性和揮發性，特別是在高溫下，無機酸和氨 - 銨浸出具有相當大工作人員的工安問題 (Li, 2020)。

#### 4. 綜合金屬回收技術

已採用 2 種或多種金屬回收技術 (混合技術) 的組合來有效地從電子廢物 (e-wastes) 中提取金屬。已經開發幾種集成的金屬提取 / 回收技術，如超音波聲輔助酸浸法 (Zhang, 2017)、火法冶金和濕法冶金技術 (Bui, 2021)、使用熱解 (pyrolysis) 和超音波 (supersonic) 處理技術從電子廢物中回收金屬的綜合方法 (Vaskelis, 1998; Jadhao, 2020)，經由綜合不同技術處理，進而得出最有效率且環保無毒的新回收技術，將會是未來發展的重要趨勢。

### 2.5 微乳液和電滲透從廢蝕刻劑中回收重金屬的比較

如表 1 所示這 2 項技術是根據成本、運行、能耗、安全和量產等幾個項目進行評估，可以看出微乳液更適合重金屬回收，借助微乳液技術，在大氣條件下使用合適的表面活性劑和助表面活性劑，可以將重金屬陽離子在油相中分離成幾個直徑很小的奈米微粒。重金屬陽離子向電場方向移動，形成高濃度溶液進行循環利用，在電滲透過程中，離子交換膜容易結垢。與微乳液相比，電滲透回收重金屬的成本和能耗相對較高，此外操作人員的操作可行性較低可能會導致不安全並降低批量生產能力。用於產生電場的高電壓和高電流在現場對操作員是危險的，此外通過電滲透回收的重金屬的

理化性質複雜且不穩定，需要優化操作條件，例如 pH 值、電壓 / 電流強度和離子交換膜更換。

表 1 微乳液和電滲析技術用於重金屬回收之比較 ( 自行整理 )

| 項目 | 微乳液 | 電滲透 |
|----|-----|-----|
| 花費 | 中等  | 高   |
| 操作 | 簡單  | 困難  |
| 能耗 | 低   | 高   |
| 安全 | 高   | 中等  |
| 產量 | 高   | 中等  |

三、實驗方法及設備

本研究乃以高濃度氯化銅及濃縮後之微蝕刻廢液回收奈米銅粉之合成方法、流程及項目，分別說明如下 ( 如圖 5 )：

3.1 奈米銅粉合成方法及實驗流程

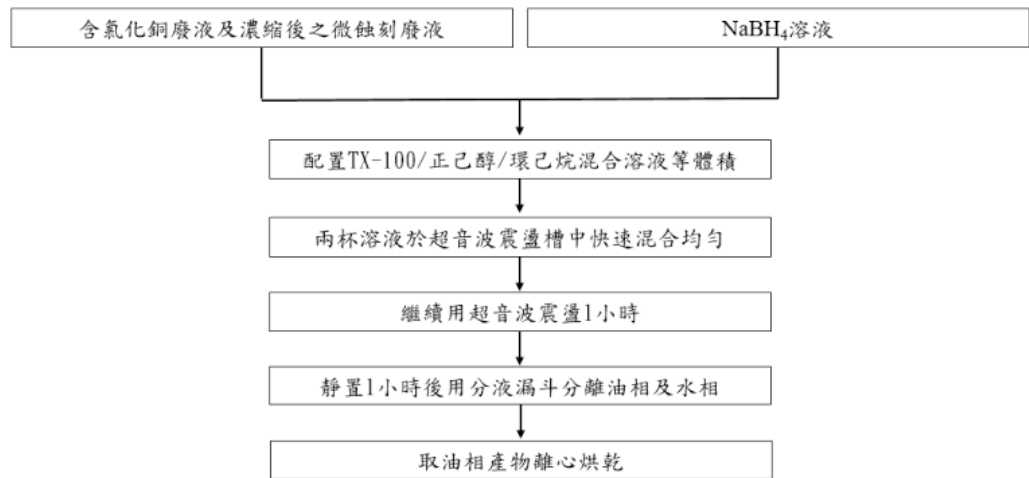


圖 5 水 / 油相微乳化法應用於回收含氯化銅廢液及濃縮後之微蝕刻廢液實驗流程

### 3.2 銅奈米微粒在奈米流體熱傳導實驗

二階合成製作方法中為達到穩定、持久的懸浮、低團聚現象及不具化學變化等特性，其有效解決方法有下列 3 點：(1) 改變懸浮顆粒的酸鹼值；(2) 用表面催化劑 / 分散劑 (如 thiol, oleic acid or laurate salts)；(3) 使用超音波震盪。奈米熱流實驗中所運用的奈米流體，為本研究以二階合成的方式將自行合成的奈米銅微粒分散在純水中所得到的，分散的方法選用上述第 (2) 及第 (3) 項合併使用，而分散劑則是在純水中加入月桂酸鹽類 (選用的鹽類為月桂酸鈉)。然而在配製奈米銅水溶液的過程中，發現經過酒精清洗過的奈米銅微粒分散在水中時僅能懸浮大約 2 h 左右，懸浮時間並不能符合後續實驗的要求。

在經過多次的實驗後可知一項重要結論，即為此經過反覆的測試發現把合成奈米銅微粒步驟中，分液漏斗所分離的油相直接加入純水中，跳過酒精清洗的動作，然後加入相對於奈米銅微粒 9 wt% 的月桂酸鈉經過 10 min 的超音波震盪之後靜置可維持懸浮狀態達 7 h 以上，已經可以滿足後續實驗所需要的懸浮時間。

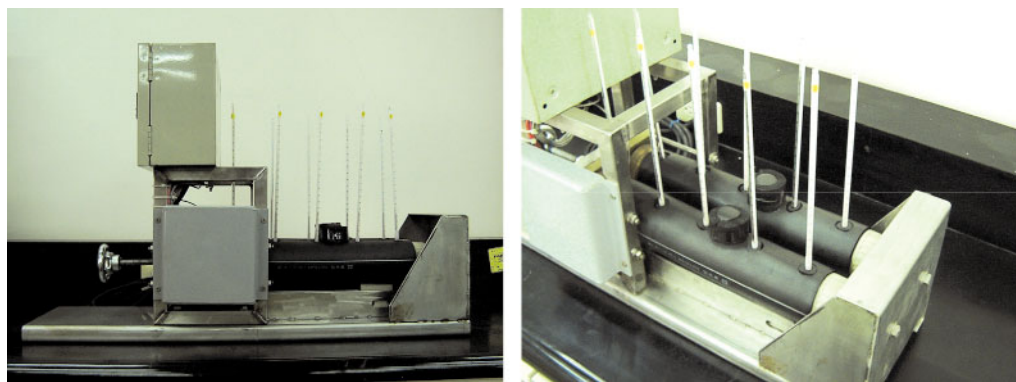


圖 6 銅奈米微粒在奈米流體熱傳導實驗之裝置設備

### 3.3 分析儀器及鑑定方法

#### 1. 同步輻射吸收光譜 (XANES 及 EXAFS)

同步輻射之 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 分析包括延伸性

X 光吸收精細結構 (EXAFS) 光譜及 X 光吸收邊緣結構 (XANES) 光譜，其能提供短距離內銅鐵原子周圍的鍵結情形 (bonding distance) 及配位狀態 (coordination number)，可彌補 XRD 不足之處。可利用 EXAFS 研究銅原子精細結構及 XANES 分析探討各銅原子存在之氧化價數及種類。X 光吸收光譜在新竹國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 設置及量測。其中 NSRRC 儲存環的能量為 1.5 GeV，電子束的電流大小介於 100~200 mA，銅原子的 K 吸收邊緣為 8,979 eV。實驗步驟包括：a. 將奈米銅粉淨化、乾燥、磨細及過篩 (300 mesh)；b. 將奈米銅粉裝填入樣品槽中、壓平及上膠帶；c. 將奈米銅粉表面與入射 X 光呈 45°，而偵測器窗口的法向量與入射光方向呈 90°；打開光柵欄進行掃描，收集數據。EXAFS 數據分析使用軟體為 UWXAFS 3.0 及 FEFFIT 8.0，分析步驟包括：a. 吸收邊緣的背景扣除；b. EXAFS 區域內平滑背景的扣除；c. 正規化處理 (normalization)；d. 將能量座標轉換至 k- 空間並進行  $k^n$  之加權運算；e. 傅立葉變換 (FT)；f. 曲線適配 - 結構參數的計算。

## 2. 場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM/EDS)

場發掃描式電子顯微鏡是用來分析奈米銅粉表面與元素鑑定。場發掃描式電子顯微鏡是一高性能的表面與材料分析利器。掃描式電子顯微鏡之廠牌型號為 (Hitachi, S-4700, Type II FE-SEM)，放大倍率為 1,000~100,000。

## 3. X 光繞射儀 (XRPD)

X 光線繞射分析可測定奈米銅粉排列結構及結晶構造，奈米銅粉以 XRPD 作晶體之結構分析後，所得到的繞射圖形與美國材料學會 (ASTM) 之 XRPD 標準圖譜比對，鑑定晶體的種類與構造。X 光繞射儀之機型：MAC Science, MXP18；掃描速度：4°/min； $2\theta$ ：20°~80°；能量：20 kV；吸收強度：10,000。

## 4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

穿透式電子顯微鏡 (TEM)，用此儀器可觀察奈米銅粉粒徑大小分布及構形。穿透式電子顯微鏡之廠牌型號為 Hitachi, H-7500，放大倍率為 10,000~700,000。

## 四、結果與討論

### 4.1 利用微乳化法製備奈米銅微粒

本實驗使用印刷電路業中之酸性蝕刻液以微乳化法的方式進行實驗，實驗最主要的目的為製備成為奈米銅微粒，並對於所生成之奈米銅微粉進行儀器的測試。本研究利用微乳化法並使用硼氫化鈉當還原劑合成奈米銅微粒 (Qi, 1997)。

### 4.2 蝕刻液中重金屬含量

本研究是使用由某廠所提供之酸性氯化銅蝕刻廢液 (CCWE)，蝕刻液中主要成份為氯化銅 (CuCl<sub>2</sub>) 及鹽酸 (HCl) 於水中稀釋而成，為使用同一批次之蝕刻廢液。對氯化銅蝕刻液初步之金屬離子含量測試，先以去離子水各將蝕刻液各別稀釋成 10 及 20% 後，以 0.2  $\mu$ m 濾紙過濾後經由 ICP/AES 量測廢液中重金屬含量如表 2 所示。因稀釋比例不同，其中 Cu 離子各 87.98 及 88.97%，而 Na 占 11.41 及 10.53% 含量略高外，尚含有 Zn 占 0.55 及 0.45%，以及鉛及其他微量金屬，可能對後續所合成出奈米銅微粒在應用上造成困擾，但分析結果可瞭解在蝕刻液中銅的含量極高，且含有少量之 Zn、Pb 等重金屬。此外，在印刷電路板業中氯化銅蝕刻液屬於高含銅量之廢液，如能先將氯化銅蝕刻廢液以分流方式進行處理，不但能減少污泥使用量，更能製備成為奈米銅粉末以利於回收再利用，增加其附加價值，達到廢棄物循環經濟之目標。

表 2 氯化銅蝕刻液中重金屬元素百分比

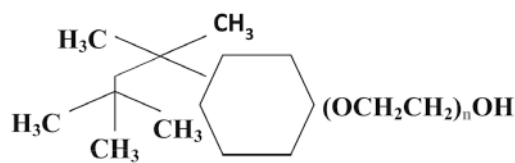
| 重金屬成分 | Test 1(%) | Test 2(%) |
|-------|-----------|-----------|
| Cu    | 87.98     | 88.97     |
| Na    | 11.41     | 10.53     |
| Zn    | 0.55      | 0.45      |
| Pb    | 0.04      | 0.03      |
| Cd    | 0.01      | 0.01      |
| Fe    | < 0.01    | < 0.01    |
| Cr    | < 0.01    | < 0.01    |
| Ni    | < 0.01    | < 0.01    |

### 4.3 比較 CCWEs 和製備的銅奈米微粒中重金屬的組成

通過 ICP-OES 和 AA 測量的重金屬含量如通過 ICP-OES 和 AA 測量的重金屬含量如通過 ICP-OES 和 AA 測量的重金屬含量如表 3 所示，而廢銅蝕刻劑由幾種元素組成，例如 Cu、Na、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr 和 Ni，銅占比最高，約為 88.48 wt.%。圖 7 顯示用作表面活性劑的 Triton X-100 的分子結構，由於 Triton X-100 具有適當的  $n=9.5$ ，比其他  $n$  值效率更高，圖 8(a) 和 (b) 使用  $\text{CuCl}_2$  前驅物，界面活性劑 Triton X-100 使用  $n=$  進行分析 9.5 和  $n=9-10$ ，分別可以看出，使用兩種  $n$  值 Triton X-100 作為表面活性劑製備的奈米微粒分散良好，粒徑可以達到 30~50nm。然而與使用圖 8 (a) 中  $n=9-10$  的 Triton X-100 製備的奈米微粒相比，(a) 中  $n=9.5$  的特定 Triton X-100 製備的微粒顯示出明顯的奈米晶格和顆粒狀表面形態圖 8(b) 基於成本較低的優勢，本研究選擇使用  $n=9-10$  的間歇性表面活性劑 Triton X-100。所示，而廢銅蝕刻劑由幾種元素組成，例如 Cu、Na、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr 和 Ni，銅占比最高，約為 88.48 wt.%。圖 7 顯示用作表面活性劑的 Triton X-100 的分子結構，由於 Triton X-100 具有適當的  $n=9.5$ ，比其他  $n$  值效率更高，圖 8(a) 和 (b) 使用  $\text{CuCl}_2$  前驅物，界面活性劑 Triton X-100 使用  $n=$  進行分析 9.5 和  $n=9-10$ ，分別可以看出，使用兩種  $n$  值 Triton X-100 作為表面活性劑製備的奈米微粒分散良好，粒徑可以達到 30~50nm。然而與使用圖 8 (a) 中  $n=9-10$  的 Triton X-100 製備的奈米微粒相比，(a) 中  $n=9.5$  的特定 Triton X-100 製備的微粒顯示出明顯的奈米晶格和顆粒狀表面形態圖 8(b) 基於成本較低的優勢，本研究選擇使用  $n=9-10$  的間歇性表面活性劑 Triton X-100。所示，而廢銅蝕刻劑由幾種元素組成，例如 Cu、Na、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr 和 Ni，銅占比最高，約為 88.48 wt.%。圖 7 顯示用作表面活性劑的 Triton X-100 的分子結構，由於 Triton X-100 具有適當的  $n=9.5$ ，比其他  $n$  值效率更高，圖 8(a) 和 (b) 使用  $\text{CuCl}_2$  前驅物，界面活性劑 Triton X-100 使用  $n=$  進行分析 9.5 和  $n=9-10$ ，分別可以看出，使用兩種  $n$  值 Triton X-100 作為表面活性劑製備的奈米微粒分散良好，粒徑可以達到 30~50nm。然而與使用圖 8 (a) 中  $n=9-10$  的 Triton X-100 製備的奈米微粒相比，(a) 中  $n=9.5$  的特定 Triton X-100 製備的微粒顯示出明顯的奈米晶格和顆粒狀表面形態圖 8(b) 基於成本較低的優勢，本研究選擇使用  $n=9-10$  的間歇性表面活性劑 Triton X-100。

表 3 CCWEs 和製備的銅奈米粒子中重金屬的組成比較

| 重金屬 | 蝕刻劑 (wt.%) | 製程銅奈米微粒重量 (wt.%) |
|-----|------------|------------------|
| 銅   | 88.48      | >99.90           |
| 鈉   | 10.97      | N.D.             |
| 鋅   | 0.50       | 0.08             |
| 鉛   | 0.04       | N.D.             |
| 鎘   | 0.01       | N.D.             |
| 鐵   | N.D.       | N.D.             |
| 鉻   | N.D.       | N.D.             |
| 鎳   | N.D.       | N.D.             |



Triton X-100  $p\text{-tert-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$   
( Alkylaryl polyether alcohol )

圖 7 Triton X-100  $p\text{-tert-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$  (alkylaryl polyether alcohol) 之分子結構

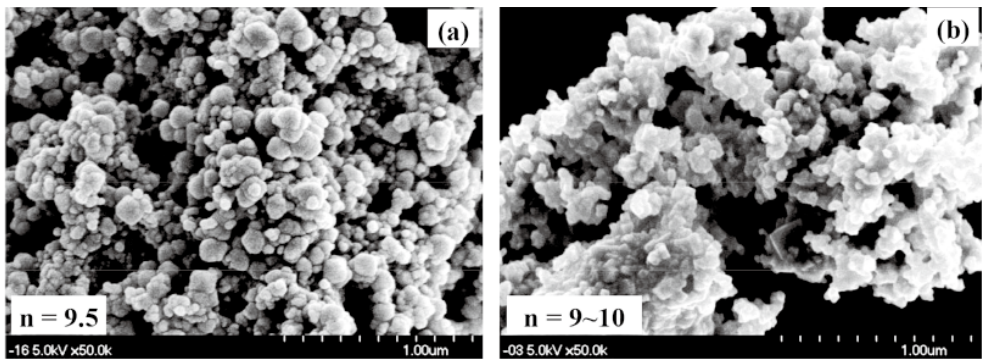


圖 8 由  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液及 Triton X-100 界面活性劑 (a)  $n = 9.5$  及 (b)  $n = 9.0\text{--}10.0$  所合成奈米銅微粒之 FE-SEM 分析

#### 4.4 奈米銅微粒表面特性及結構分析

##### 1. 由 $\text{CuCl}_2$ 前驅物合成的奈米銅微粒的 FE-SEM 表面分析

由  $\text{CuCl}_2$  前驅物合成的奈米銅微粒，將使用酒精作為清洗劑去除表面活性劑，如圖 9(a-d) 所示。僅洗滌 1 次的銅奈米微粒仍被表面活性劑覆蓋並且有些聚集。經過 3 次洗滌後，顯然與洗滌 1 次相比，奈米顆粒表面的表面活性劑塗層略有改善。另外將奈米微粒洗滌 5 到 9 次表明形態有顯著改善，奈米粒子變得相對更清潔且分散良好，最後洗滌至 13 次產生聚集微粒，因此選擇洗滌 5 次的奈米顆粒作為所有後續實驗分析的基準。同樣 FE-SEM 和 TEM 形態或粒徑分佈由商業  $\text{CuCl}_2$  合成的銅奈米顆粒 (圖 10(a) 和 10(b)) 和 CCWEs (圖 10(c) 和 10(d)) 分別，形成的銅奈米微粒主要由直徑為 20~50 nm 的球形奈米微粒組成。另外，TEM 分析也證實奈米顆粒分散良好。相較之下由  $\text{CuCl}_2$  合成與由 CCWE 合成的奈米顆粒相比表現出更多的超細顆粒。所有的顆粒都是由  $\text{CuCl}_2$  製備的奈米級和 CCWE。為了徹底檢查合成銅奈米微粒中銅物種的性質，對奈米銅粉的 XRPD 圖案進行測量和研究。圖 10(e) 所示的 XRPD 圖表明，由 CCWEs 合成的銅奈米微粒主要由金屬 Cu 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  組成對於  $\text{Cu}_2$   $\theta = 36.4^\circ$ 、 $35.9^\circ$ 、 $60.8^\circ$  和  $61.1^\circ$  的衍射峰分別位於 (111) 和 (220) 面這些結果與文獻中  $2\theta = 36.8^\circ$  和  $61.8^\circ$  的結果一致。類似地，(111) 和 (220) 面的 Cu 衍射峰在  $2\theta =$  本研究中的  $41.7^\circ$ 、 $74.1^\circ$  和  $73.1^\circ$ ，獲得的結果與文獻從  $\text{CuCl}_2$  形成  $\text{Cu}_2\text{O}$  並證明從  $\text{CuCl}_2$  形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，特別是由 CCWEs 和  $\text{CuCl}_2$  製備的銅奈米微粒的晶體結構 (圖 9(e)) 也與純銅粉的晶體結構 (圖 9(f))。由於銅奈米顆粒在與大氣中的氧氣接觸時容易氧化，因此在此製備的銅奈米顆粒中存在氧氣，就純銅粉而言，其理化性質穩定，保持金屬銅狀態。此 XRD 和 FE-SEM/TEM 分析顯示，由 CCWEs 和  $\text{CuCl}_2$  製備的銅奈米微粒的粒徑小於商業銅粉的粒徑。

FE-SEM 分析用於 pH 值對於 CCWEs 合成的銅奈米微粒形態的影響，結果通過將 pH 值調節為 2、3.5 和 5 合成的銅奈米微粒的尺寸分佈分別約為 50~200、30~50 和 20~30 nm，在 pH=3.5 下形成的銅奈米微粒分散良好，直徑範圍為 30~50 nm。當 pH 值從 2 增加 3.5 時，可以看出銅奈米微粒的直徑從 50~200 nm 減小到 30~50 nm。此由於顆粒聚集的減少，粒徑減小到 20~30 nm，而 pH 值增加到 5。圖 11(b)、(d) 和 (f)

的 TEM 觀察結果與之前的一致結果，pH 值是影響奈米顆粒大小和穩定性的重要因素。

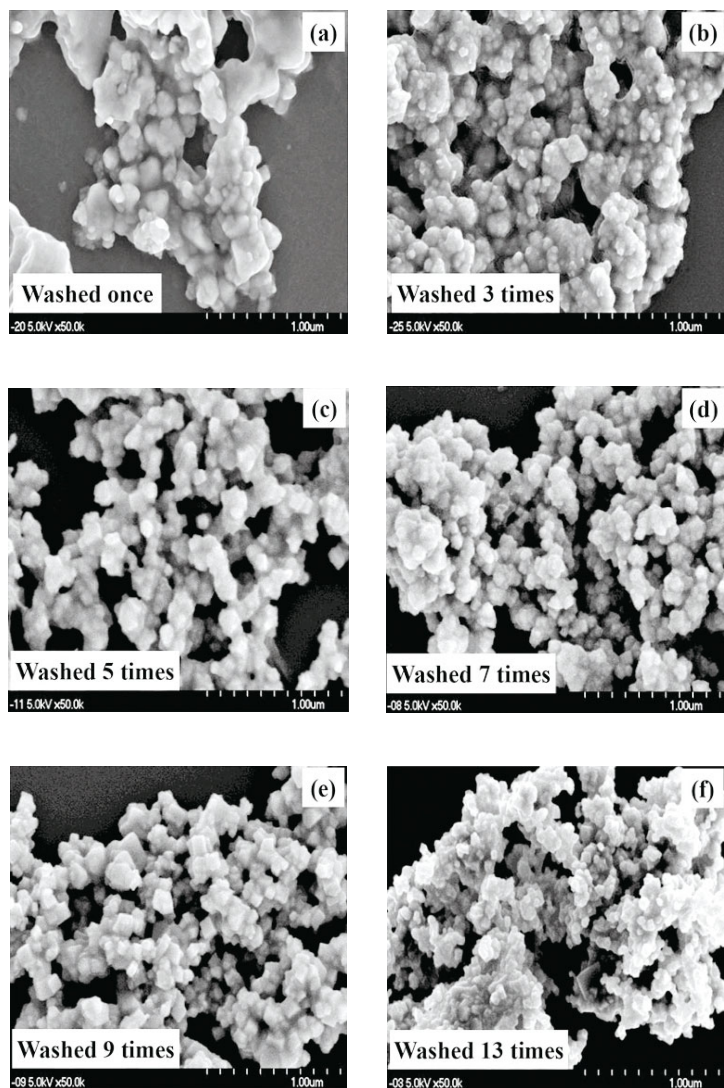


圖 9 由 CuCl<sub>2</sub> 前驅物及 Triton X-100 界面活性劑所合成奈米銅微粒在乙醇清洗 (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 9, 及 (f) 13 次之 FE-SEM 分析

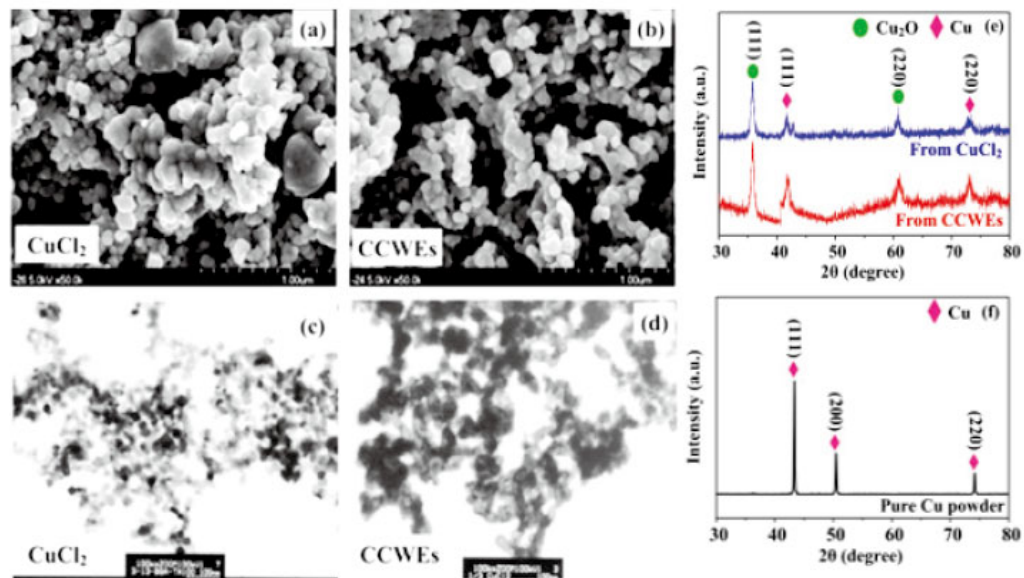


圖 10 由  $\text{CuCl}_2$  化學品溶液及廢蝕刻液所合成奈米銅微粒之 (a)–(b) FE-SEM、(c)–(d) TEM 及 (e) XRPD 分析；(f) 市售純銅微粒之 XRPD 分析及比較

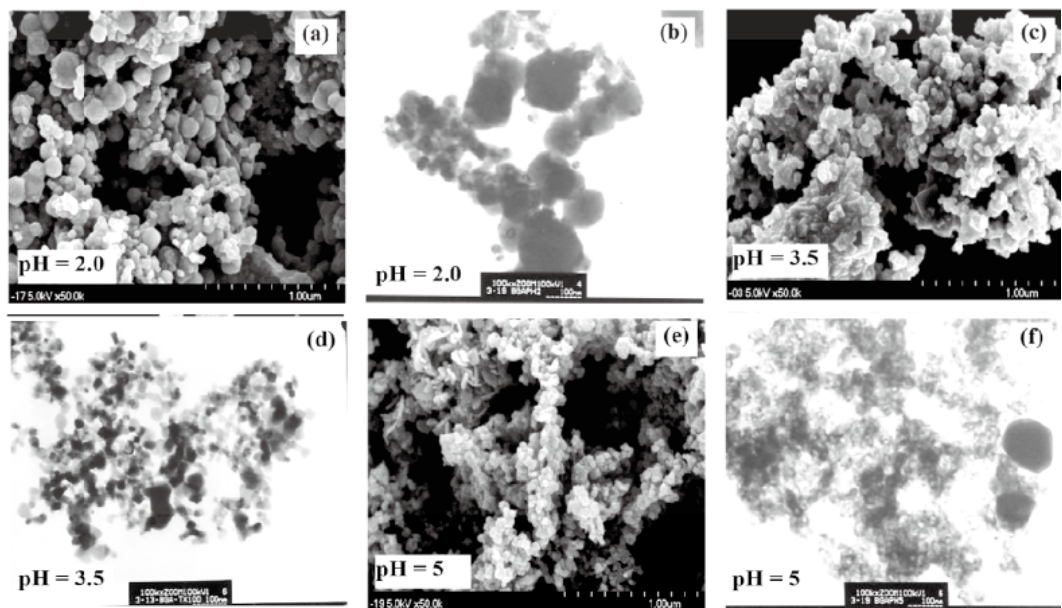


圖 11 由  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液及 Triton X-100 界面活性劑在 pH = 2.0、3.5 及 5.0 所合成的奈米銅微粒之 (a)–(d) FE-SEM 及 (e)–(f) TEM 分析

## 2. 奈米銅微粒之 XANES 光譜分析

XANES 光譜可以說明 Cu 金屬中心原子的吸收能與其氧化態相關，原則上 Cu 的第一個吸收峰 (K-edge = 8,979.0 eV) 隨著其更高的氧化態向更高的吸收能量值移動。因此根據 Cu 的氧化態，Cu 物種的吸收能順序為金屬銅、Cu(I) 和 Cu(II)，同樣圖 12 表示 2 個樣品 (商業 CuCl<sub>2</sub> 和 CCWEs) 和 3 個銅標準 (金屬銅、Cu<sub>2</sub>O 和 CuO) 可以觀察到金屬銅的吸收能量最低 (8,979.0 eV)，Cu(I) 和 Cu(II) 的吸收能分別為 8,980.9 和 8,983.4 eV，可以確定以純 CuCl<sub>2</sub> 化學品溶液和 CCWEs 合成的銅奈米微粒的組成主要為 Cu(I) 和少量金屬銅，使用 EXAFS 光譜研究銅奈米微粒形成過程中銅奈米微粒的共價結構，銅奈米微粒是在合成過程中通過有限氧化劑 (O<sub>2</sub>) 在非離子 w/o 微乳液中使用強還原劑 NaBH<sub>4</sub> 在 T=298 K 和 1 atm 下形成的。圖 13(a) 和 13(b) 表明由 CuCl<sub>2</sub> 和 CCWEs 製備的銅奈米微粒的分子構型相似。2 種奈米顆粒中的銅原子很可能主要通過 Cu-O (第一層) 和 Cu-Cu (第二層) 鍵進行配位。

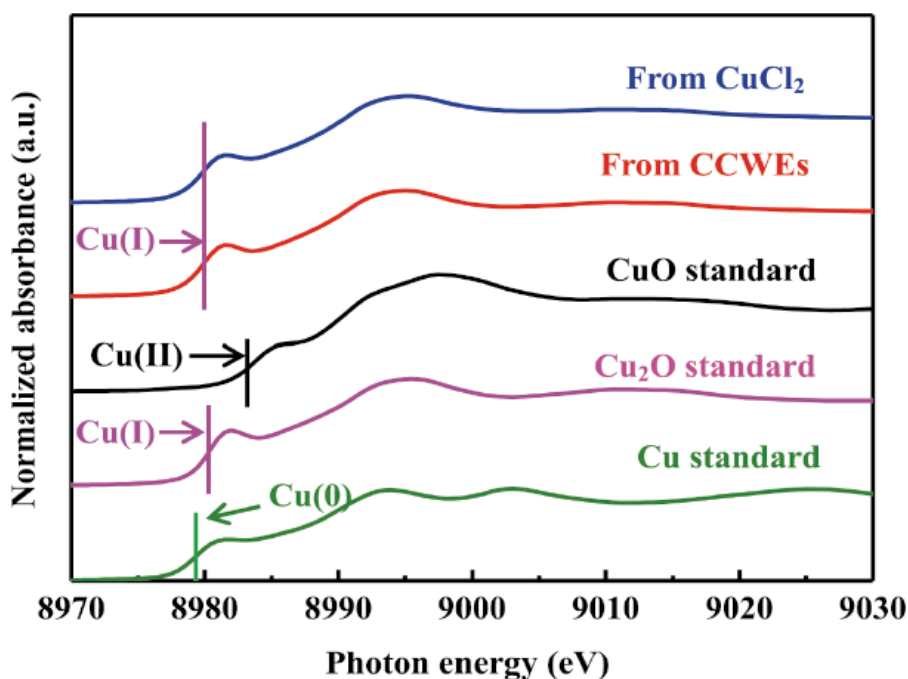


圖 12 由市售 CuCl<sub>2</sub> 所合成的奈米銅微粒之銅 XANES K-edge 分析

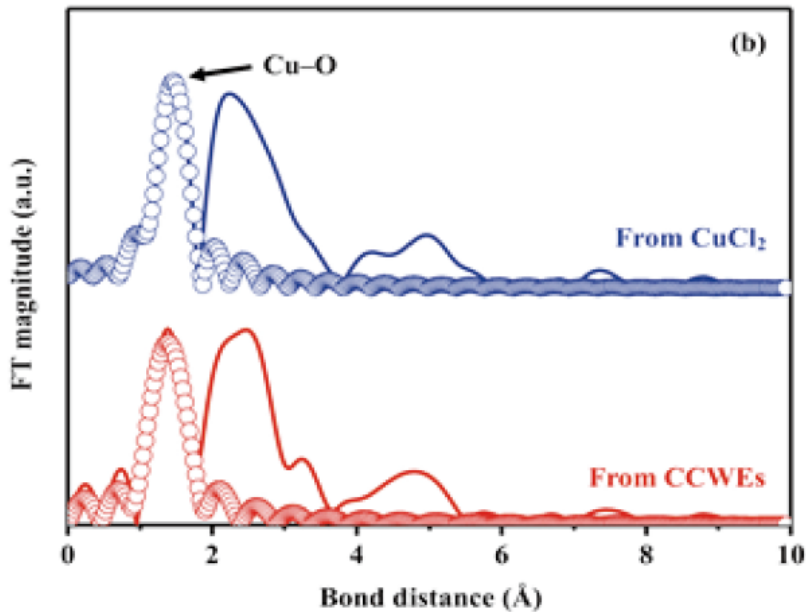


圖 13 由 CuCl<sub>2</sub> 化學品溶液及廢蝕刻液所合成奈米銅微粒之 EXAFS Cu K-edge FT 圖譜 (a) Cu 及 (b) Cu<sub>2</sub>O 標準品 (圓圈曲線是最好的擬合線)

4.5 銅奈米微粒在奈米流體熱傳導中之應用

實驗中在 pH=3.5 下，可以獲得的具有最佳尺寸的銅奈米微粒用於奈米流體應用，如圖 14 及圖 15。銅奈米微粒分散溶液 (0.1~0.5 wt.%) 在超音波震盪 10 min 後靜置 1、4、5 和 7 h 之沉澱現象 (圖 14(a)~(d))。銅含量與沈澱深度之間的相關性如圖 14(e) 所示，連續沉澱 0.3 wt.% 的銅奈米顆粒溶液，在 4、5 及 7 h 形成 8.0 和 9.0 mm 的沉澱深度。對於其他不同銅含量的溶液，其沉澱深度在 4 h 首先增加至 2.0~3.0 mm，然後在 5 h 時略有下降至 1.0~1.5 mm。最後在 7 h 後恢復到原來的 2.0~3.0 mm。圖 14(f) 中的 TEM 圖像分析觀察到銅奈米微粒在奈米流體中的分散，這顯示由 CuCl<sub>2</sub> 合成的球形銅奈米微粒直徑為 65~90 nm 的溶液，顆粒的尺寸減小，並且在奈米流體中實現良好分散性。此結果表示可以通過添加不同的銅含量來調節銅奈米流體中的溫度和熱通量。圖 15(a)~(f) 表明 0.0~0.5 wt.% 的銅奈米微粒分別在 120、90、80、70、55 和 50 sec 後達到指定的最終溫度 90° C。從此結果可以瞭解 0.4 和 0.5wt.% 之銅奈米微粒

達到指定的最終溫度 (90°C) 所需的時間短於低重量百分比的銅奈米微粒所需的時間。由此可知，熱導率的提高會隨著溫度的增加而增加，且此快速增加的速率取決於奈米微粒的重量百分比 (徐健力，2002；林建中，2003；劉博滔等人，2004)。在圖 16(a) 中發現 0~0.5wt.% 的銅奈米微粒的升溫速率 (T/T<sub>0</sub>) 曲線清楚地說明，溫升和溫升比 (T/T<sub>0</sub>) 隨著添加的銅奈米微粒的重量百分比增加。該結果說明可以通過添加不同重量比例的銅奈米顆粒來調節導熱率。此外，將計算的傳熱係數轉換為方程式中所示的傅里葉傳熱定律 (Fick law)，添加 0.5 ~ 0.1wt.% 得到的重量比為 2.5。觀察到銅奈米微粒的重量百分比的增加相對於熱通量的速率增加 (即  $-\Delta q/\Delta t$  的斜率更大)，如圖 16(b) 所示。

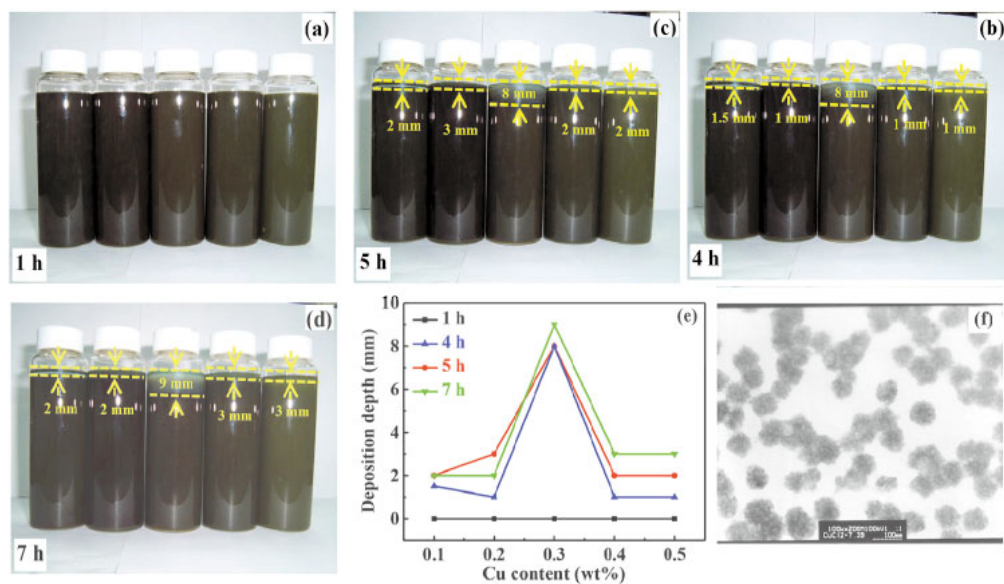


圖 14 奈米流體中添加不同奈米銅微粒 0.1~0.5 wt% (從左至右) 靜置 (a) 1、(b) 4、(c) 5 及 (d) 7 h 之外觀情形；(e) 靜置 1、4、5 及 7 h 之沉澱深度；(f) 由廢蝕刻液所合成奈米銅微粒之 TEM 分析

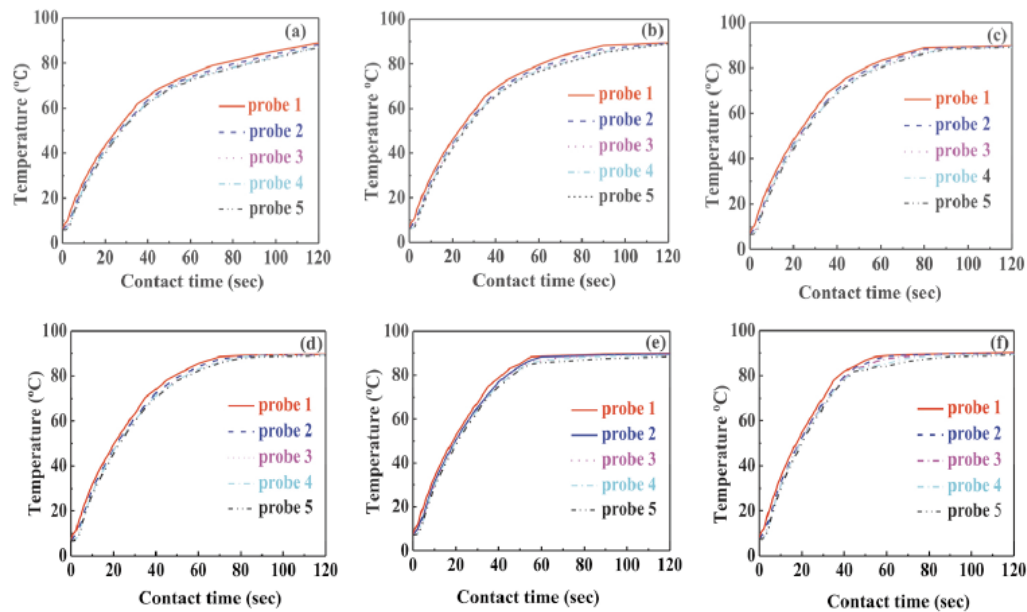


圖 15 添加不同重量比例之奈米銅微粒 (a) 0.0、(b) 0.1、(c) 0.2、(d) 0.3、(e) 0.4 及 (f) 0.5 wt% 之奈米流體溫度變化率 (X 軸為接觸時間，Y 軸為溫度 (°C))

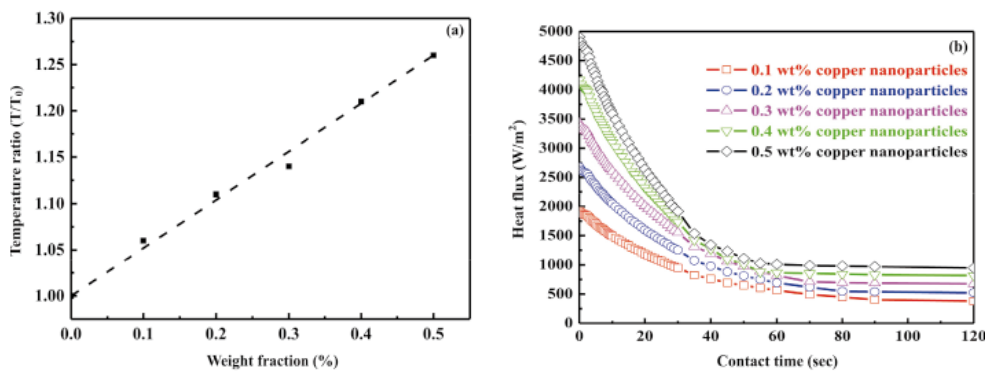


圖 16 奈米流體中添加不同重量比例奈米銅微粒 0.1~0.5 wt% 與 (a) 溫度變化率及 (b) 熱通量率之關聯圖

#### 4.6 銅奈米微粒製備之工程放大的經濟成本評估

在本研究開發的產業技術的基礎上，設計銅奈米微粒的工程放大製程、經濟成本估算及基本設計概念（如圖 17 所示）。含  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液的處理首先從 PCB 製造過程中收集並儲存在槽桶或是槽車中，作為銅奈米微粒生產的原料。後續再將  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液輸送到回收槽中，通過微乳化程序回收奈米銅粉體。微乳化液的構造如圖 17 中  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液回收槽下方所示。銅奈米微粒包覆有一層由表面活性劑 (Triton X-100) 和助表面活性劑 (正己醇) 組成的薄層，具有明顯的親水性和疏水端將奈米微粒分散於溶液中。2 種表面活性劑的疏水尾端錨定在銅奈米微粒的外層，另一親水尾部則以規則的環狀排列分散到水相中，圍繞著銅奈米微粒。如此，便可以有效地避免奈米微粒因凡德瓦力的吸引而聚集。更有趣的是氫的形成發生在使用還原劑 ( $\text{NaBH}_4$ )，將銅陽離子還原為金屬銅的過程中 ( $2\text{Cu}^{2+} + \text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Cu} + \text{B}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_2$ )，這種產氫可以作為  $\text{H}_2$  產品進行收集和純化以供銷售。在收集金屬銅奈米微粒前，需要從液體混合物中分離和純化。這些在油相中分散良好的銅奈米微粒從混合溶液中分離出來，然後水相可以位於分離器 I 的底部排出。此外，油相中的銅奈米微粒能在分離器 II 中被提取和純化，最後再從分離器 II 的底部收集純化的銅奈米顆粒以供進一步後續實廠之產業應用（鄭瑞慶，2005）。

#### 4.7 評估合成溶液和 PCB 廢蝕刻液中銅奈米微粒的回收效率

在實驗上，以  $100 \text{ kg h}^{-1}$  溶液的設計為基礎，評估重量計算如方程所示。對於  $100 \text{ kg h}^{-1}$  的模擬合成溶液：

$$\begin{aligned} 100 \text{ kg h}^{-1} \text{ 合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液} &= [\text{合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液之重量}] / [\text{合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液之密度}] \\ &= 100 \text{ kg h}^{-1} / 1.35 \text{ kg L}^{-1} = 74.07 \text{ L h}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 在溶液中之重量} = 1.99 \text{ kg h}^{-1}; \text{ Cu 在合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液中之重量} = 0.94 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\text{Cu 在合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液中之重量濃度} = 1:99 \text{ wt.}\%; \text{ 以 } 100 \text{ kg h}^{-1} \text{ 的 PCB 廢蝕刻液} \\ = 88.48 \text{ kg h}^{-1}.$$

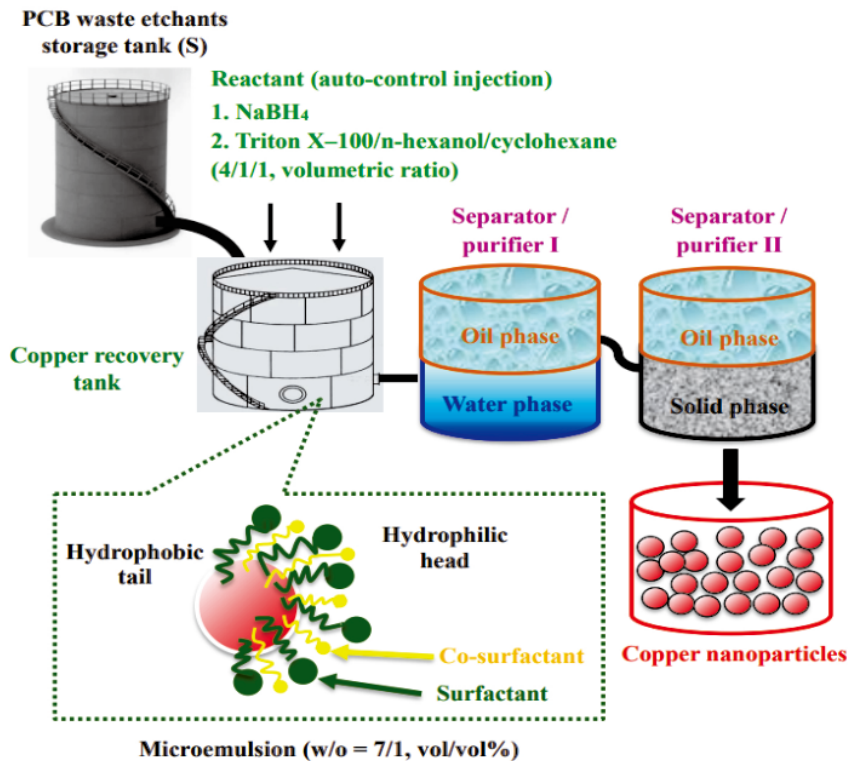


圖 17 由 PCB 實廠蝕刻製程中 CuCl<sub>2</sub> 廢液及濃縮後之微蝕刻廢液利用微乳化法回收奈米銅微粒之回收製程概念說明

表 3 說明由模擬合成溶液和 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液廢製備的銅奈米微粒的純度分為 99.92 wt% (>99.90 wt.%)，大多數鈉金屬離子溶解在液相中，然後在 9 次洗滌後在微乳化作用期間從產品中除去。其他重金屬的比例也降低到不可檢測範圍 (<100 ppb)。因此，模擬合成溶液和 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液廢中的銅奈米微粒皆可以回收再利用，故微乳化作用過程中銅奈米微粒的重量損失可以忽略不計。對於 PCB 之 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液廢，銅陽離子的濃度為 88.48 wt.%，適合作為通過微乳化作用徑，有效回收銅奈米微粒作為奈米流體的原料。

本研究除了說明回收技術內容外，亦根據最新的反應物和產品價格（網路牌價），對這種設計的銅生產技術的成本評估進行評估（請參見表 4）。目前高純銅粒子和奈米

微粒的最新價格分別為 6,728 美元 / 噸和 50,000~60,000/ 噸，顯示從 PCB 之 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液中，回收銅奈米顆粒是經濟而具有前瞻性的製程。此外，10-TPD 和 20-TPD 從 PCB 之 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液中回收技術用於銅奈米顆粒生產的經濟效益經由幾個項目進行評估，包括初始資本投資、生產成本、現金流入和投資回報 ( 如表 4 )。在從 PCB 之 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液中生產銅奈米微粒之前，初始資本投資是相當關鍵而重要。一般來說，初期資本投資與生產規模成正比。分別為 2,000,000 美元 (10-TPD) 和 3,500,000 美元 (20-TPD)。此外，10-TPD (600,000 美元 ) 和 20-TPD(1,050,000 美元 ) 的第二年和第三年的初始資本投資 ( 約為第一年的 30%)，需要支付設備維護費和折舊費。此外，從第一年到第三年的 10-TPD 和 20-TPD 回收過程的現金流量如表 4 所示。基於目前網站牌價，揭示從 PCB 之 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液中回收銅奈米粒子的過程與銅價的逐年上漲成正比 ( 設定每年以 2.0% 成長計算 )。生產成本包括廢蝕刻液原料成本、人事費、稅金、水電費等，並設定每年生產成本以 3.0% 成長計算。因此，從 PCB 之 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液中回收銅奈米粒子規模 10-TPD 或 20-TPD 回收技術的預期回收年期分別約為 2.63 年或 2.35 年。此工程放大設計之 10-TPD 和 20-TPD 試驗工廠皆為自動控制 ( 以 220 工作天 / 年為設計基準 )，原料、數據處理 ( 電腦直接讀出 ) 和採用 PID 自動控制，故僅需要 2 名操作員來執行回收工作及維護。

表 4 PCB 廠 CuCl<sub>2</sub> 廢蝕刻液及濃縮後之微蝕刻廢液回收奈米銅微粒 10-TPD 及 20-TPD 之經濟成本評估 ( 以 1,000 美元為單位 )

|            | 現金流量   |       |       | 現金流量   |        |        |
|------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
|            | 10-TPD |       |       | 20-TPD |        |        |
|            | 第一年    | 第二年   | 第三年   | 第一年    | 第二年    | 第三年    |
| 初始資本投資     | 200.00 | 60.00 | 60.00 | 350.00 | 105.00 | 105.00 |
| 生產成本       | 37.86  | 39.53 | 41.47 | 70.76  | 74.64  | 78.23  |
| 現金         | 55.00  | 55.61 | 56.24 | 110.00 | 111.22 | 112.48 |
| 回收年期 ( 年 ) |        | 2.63  |       |        | 2.35   |        |

## 四、結論

本研究主要是從 PCB 之  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液及濃縮後之微蝕刻廢液，進行銅成分資源回收，利用微乳化程序法製備高附加價值具有高傳熱性之奈米銅粉，亦可回製程作為銅原料，深具資源再生及回收的經濟價值，並吻合循環經濟之世界潮流趨勢及永續環保之終極目標。重要結論說明如下：

經由文獻 Limin 等人 (Limin, 1997) 得知，本實驗可以在常溫常壓的情況下進行合成奈米銅微粒，此特性不管在合成或是應用更甚至是工業上生產是絕對有利的。

本研發測試以氯化銅蝕刻廢液取代文獻 Limin 等人 (Limin, 1997) 的氯化銅溶液當作鹽類前驅物，經由 TEM、XRPD 等儀器的鑑定，得知本實驗成功的製備出奈米級 (約 20~70 nm) 的銅粉微粒。

由 Scherrer equation 計算後得到本實驗所合成之奈米銅微粒粒徑約為 20 nm 與 TEM 及 FE-SEM 分析所觀察的粒徑大小結果相符。

從 XPS 表面分析經由 XPSPEAK 分析軟體進行分析所得到的擬合曲線，可發現由氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒其表面含有零價的 Cu、一價的  $\text{Cu}_2\text{O}$  及二價的 CuO，而以氯化銅蝕刻廢液所合成的奈米銅微粒其表面含有零價的 Cu 及一價的  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，此結果可以解釋在 XPS 縱深分析時得到以氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒其氧化膜為何較厚之可能原因。

本研發所合成出之奈米銅微粒中含有 Cu 及  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，雖然與文獻 Limin 等人 (Limin, 1997) 中所合成出的奈米銅產品結果相同，但所合成出之奈米銅微粒如欲做為 Cu 觸媒或是其他的工業或是研究用途時，則需要再進一步的加以純化後使用。

由  $\text{CuCl}_2$  化學品溶液和 CCWEs 2 種樣品和 3 個銅標準 (金屬銅、 $\text{Cu}_2\text{O}$  和 CuO) 可以觀察到金屬銅的吸收能量最低 (8,979.0 eV)，Cu(I) 和 Cu(II) 的吸收能分別為 8,980.9 和 8,983.4 eV，可以確定以純  $\text{CuCl}_2$  化學品溶液和 CCWEs 合成的銅奈米微粒的組成主要為 Cu(I) 和少量金屬銅。

經由 EXAFS 光譜分析可得，具有  $1.85 \pm 0.02 \text{ \AA}$  ( $2.69 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ) 的 Cu-O (Cu-(O)-Cu)

鍵距離和  $1.39 \pm 0.05$  ( $3.50 \pm 0.05$ ) 的配位數之合成銅奈米微粒精細結構。

由熱傳導係數實驗可知，奈米流體的 100% 隨著銅奈米粒子的重量百分比顯著增加。更能瞭解銅奈米顆粒重量百分比的增加相對於熱通量的速率增加。

由從 PCB 之  $\text{CuCl}_2$  廢蝕刻液及濃縮後之微蝕刻廢液回收奈米銅微粒 10-TPD 及 20-TPD 之經濟成本評估，初步估算回收年期分別為 2.63 年和 2.35 年。

## 參考文獻

- 尤甘珍 (2003)，我國印刷電路板業發展趨勢，產業經濟，第 260 期，p 1-33。
- 印刷電路板業資源化應用技術手冊 (2002)，經濟部工業局。
- 江德馨 (1988)，鹼性蝕銅液與酸性蝕銅之介紹，電路板資訊，第 6 期，78-84。
- 林介文 (1999)，印刷電路板蝕刻液研究，碩士論文，國立清華大學化學工程研究所。
- 林均輝 (1988)，印刷電路板用蝕刻液發展趨勢，電路板資訊，第 6 期，p 24-30。
- 王韋傑 (2019)，印刷電路板蝕刻液製備氧化銅，碩士論文，國立清華大學應用科學研究所。
- 林業峻 (2010)，微蝕刻廢液及銅回收後之蝕刻廢液再利用之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。
- 林忠舜 (2004)，利用酸鹼中和法由氯化銅酸性蝕刻廢液製備奈米氧化銅微粒之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學研究所。
- 林建中 (2003)，矩形容器內奈米流體之自然對流熱傳現象之研究，碩士論文，國立成功大學機械工程研究所。
- 洪嘉澤 (2019)，以電解系統回收印刷電路板含銅廢液之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

侯柄玄 (2011)，化學置換法處理印刷電路板氯化銅蝕刻廢液之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

徐健力 (2002)，奈米流體之熱傳效能分析，碩士論文，中原大學機械工程研究所。

張良濤 (1994)，氯化銅蝕刻液之研究，技術學刊，第 9 卷第 3 期，p 291-297。

曾立鑫 (1998)，印刷電路板非氨系蝕刻液之研究，碩士論文，國立清華大學化學工程研究所。

曾繁信 (2009)，電子業含銅廢液最適化回收技術之研究，碩士論文)，國立中央大學環境工程研究所。

李建志 (2018)，印刷電路板產業濕式製程廢液回收鈹金屬可行性之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

黃進華 (2000)，回顧 2000 年台灣電路板產業，工業材料，第 168 期，p 81-88。

楊智雄 (1990)，氯化銅蝕刻液之監控，電路板資訊，第 30 期，p 91-93。

楊凱文 (2017)，台灣印刷電路板產業策略群組研究—結構關係與動態發展觀點，碩士論文，中原大學企業管理學系。

劉博滔、黃一德、王啟川 (2004)，高熱傳特性奈米流體之探討，能源季刊，第 34 卷第 1 期，p 117-128。

潘金平 (2001)，我國 PCB 技術發展趨勢及展望，工業材料雜誌，第 175 期，p 85-86。

蔡玉書 (2017)，六標準差在清潔生產效益評估上的應用，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

蔡淑芬 (2002)，我國印刷電路板工業發展概況，產業經濟，第 245 期，p 1-31。

鄭瑞慶 (2005)，利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅微粒及其在提升奈米熱流之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學研究所。

- Bui T. H., Jeon S. and Lee Y. (2021), Facile recovery of gold from e-waste by integrating chlorate leaching and selective adsorption using chitosan-based bio adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1): p 104661. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104661>)
- Chang Y., Deng L., Meng X., Zhang W., Wang C., Wang Y. and Crittenden J. C. (2018), Closed-loop electrochemical recycling of spent copper(II) from etchant wastewater using a carbon nanotube modified graphite felt anode, *Environmental Science & Technology*, 52(10): p 5940-5948.
- Hao C. and Anderson C. G. (2016), Literature review of hydrometallurgical recycling of printed circuit boards (PCBs), *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 6(1): p 142-153.
- Guo Y., Zheng J., Yan X., Xu W., Liu W. and Lin Z. (2022), Recovery of copper from printed circuit board (PCB) acidic etching wastewater: Ammonia regulates the crystallization of high valued copper salt, *Surfaces and Interfaces*, 31: p 101969. (<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101969>)
- Han J., Ducan C., Lu Q., Jiang H., Fan X., Wen P. and Ju Y. (2019), Improvement of the crushing effect of waste printed circuit boards by co-heating swelling with organic solvent, *Journal of Cleaner Production*, 214: p 70-78.
- Jadhao P. R., Ahmad E., Pant K. K. and Nigam K. D. P. (2020), Environmentally friendly approach for the recovery of metallic fraction from waste printed circuit boards using pyrolysis and ultrasonication, *Waste Management*, 118: p 150-160.
- Kumari R. and Samadder S. R. (2022), A critical review of the pre-processing and metals recovery methods from e-wastes, *Journal of Environmental Management*, 320: p 115887. ([10.1016/j.jenvman.2022.115887](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115887))
- Li H., Eksteen J. and Oraby E. (2018), Hydrometallurgical recovery of metals from

# 工業污染防治刊物徵稿

主辦單位：TDB 經濟部工業局 執行單位：財團法人台灣產業服務基金會

「工業污染防治刊物」自民國71年發刊至今，提供產業界各類工業污染防治之技術及管理工具，據以改善製程及提升管末處理設施效能，透過學術研究與實務技術發表，提供產、官、學、研技術交流之機會。本刊物竭誠歡迎**不限期徵稿**，惠請各界踴躍投稿。

## 本刊特點



1. 為國內歷史最悠久之環保期刊之一，至111年已發行156期，專業論著已逾1,833篇。
2. 列入國內重要專業期刊，專業技師投稿將取得60分之積分。
3. 納入國家圖書館期刊文獻資訊網，各期紙本刊物於國家圖書館永久保存。

## 徵稿範疇與方向



1. 空氣污染與噪音：空污防治及案例
2. 廢(污)水處理：節水及廢水回收再利用、廢水及重金屬處理技術、碳中和
3. 廢棄物：資源循環及減碳行動
4. 土壤處理與毒化物：土壤與地下水整治、毒性化學物質管理
5. 環境管理規劃：永續發展策略、生命週期評估、減碳管理議題、再生能源發展與應用
6. 第159期專題：2050淨零排放之軌跡與行動路徑，以製造業關鍵領域之技術、研究與創新相關文稿

## 投稿辦法



1. 投稿稿件，請以電子郵件寄至工業污染防治刊物編輯組
2. 檔案下載：徵稿啟事、撰寫格式及範例、著作權讓渡同意書
3. 稿件請勿一稿多投，來稿將依收件情況及範疇分期審查刊載

## 聯絡窗口



詹奇君專員 專線電話：(02)7704-5157

E-mail：[cjjhan@ftis.org.tw](mailto:cjjhan@ftis.org.tw)

陳筱薇工程師 專線電話：(02)7704-5167

E-mail：[sabinachen@ftis.org.tw](mailto:sabinachen@ftis.org.tw)



# 「工業污染防治」廣邀各界投稿

## 一、本刊特點

1. 為國內歷史最悠久之環保期刊之一，於71年1月創刊，至 111 年已發行 156期，專業論著已逾 1,833 篇。
2. 列入國內重要專業期刊，專業技師投稿將取得60分之積分。
3. 本刊物納入國家圖書館期刊文獻資訊網，各期紙本刊物於國家圖書館中永久保存。

## 二、徵稿內容

1. 本刊闢有下列類型領域，凡有處理技術、工程規劃設計、操作維護、污染防治實例、清潔生產、污染預防、資源循環技術及法令規章等稿件均歡迎。
  - (1) 空氣污染與噪音
  - (2) 廢(污)水處理
  - (3) 廢棄物
  - (4) 土壤處理與毒化物
  - (5) 環境管理規劃
2. 來稿限未在其他刊物發表過之文稿。稿件請勿一稿兩投，文稿篇幅盡量勿超過 25頁(含圖表)，請附中文摘要(300字以內)，並附關鍵字。一經採用酌酬稿費，其版權歸本刊所有，請檢附「著作權讓渡同意書」。
3. 來稿請附真實姓名、服務單位、地址及電話，以利聯絡並對讀者負責。
4. 本刊對來稿有刪改權，不採用恕不退稿，如需退稿或不願被刪改，請在來稿中註明。
5. 來稿請寄「工業污染防治編輯組」E-mail:cjjhan@ftis.org.tw；或透過計畫網站線上投稿 <https://proj.ftis.org.tw/oss/index.html#/>
6. 詢問本刊相關事宜，請電(02)2784-4188轉5157「工業污染防治」編輯組。

## 三、刊物編寫格式(文稿格式範例請洽本刊編輯組)

1. 版面設定：文稿請以 A4 規格 21cm\*29.7 cm 編排，本文版面規格則為上界 4.9cm、下界 4.9cm、左界 3.7cm、右界 3.7cm；內文段落則採固定行高 20 pt。
2. 字型設定：除標題(21號粗體字，置中)、作者(12 號，靠右)、摘要、章標題(16號粗體字，置中) 及節標題(12號粗體字，靠左)採標楷體字型外，其餘內容請採用新細明體(內文為10號，左右對齊，首行首字須位移2字元；圖名及表名則採10.5號粗體字並置中)；英文及數字請用Time News Roman。
3. 章節編序：一、1、(1)、a 依序類推為原則，章節編寫系統範例如下：  
一、→1.1→1.1.1→1.→(1)→a。

4. 圖表配置：文中之圖表請隨文插入，序號請依撰文順序依次編號，如表1、表2，圖1，圖2等；圖表則須清晰可供辨識，另圖表中之說明文字請採用中文。
5. 文稿篇幅：請依上述格式編排並盡量控制於25頁以內(含圖表)。
6. 外文引述：翻譯名詞應採易通易懂者，首次出現請附原文，如沉澱(sedimentation)；原文名詞為首字則不必大寫，如活性污泥法(activated sludge process)；一般通用之縮寫文字亦不必加點，如BOD、SS等(不必寫成S.S)。
7. 數據規範：文中數字請採用阿拉伯數字，年份則以西元紀年，可量化數字每超過3位數請以逗點區隔，如1,250；文中所用數據單位應為公制單位，如mg/L、m/d、kg/m<sup>3</sup>、d、m、min、°C等。數字及英制單位之間請空半形1格，如12mg/L，改為12 mg/L。
8. 行文要求：文句簡明，用字通俗即可，請儘可能避免如“的”、“之”混用情形。
9. 文獻格式：文獻引用請隨文以文獻作者、年份註解於括號內，如陳國城等(1991)、(Gzara, 1991)；參考文獻以中文在前，英文在後之原則序列，中文請依第一作者姓名筆劃順序排列，英文則依作者姓氏字母順序羅列。

期 刊：作者(出版年)。篇名。出處。卷期。頁數。

書 籍：作者(出版年)。篇名。出處。頁數。

機關出版品：編寫機構(出版年)。篇名。出版機構。頁數。

研討會論文：作者(出版年)。篇名。會議論文冊名稱。主辦單位。頁數。

報 告：作者(出版年)。報告名稱。○○○委託之專題研究報告(若是政府委託需填寫報告編號)。出版地點：出版商。

網 頁：作者(網頁日期)。資料名稱。網站站名網域網址。

#### 【參考文獻 格式範例】

王義基(2014)，製造業產品碳足跡輔導歷程與成果，永續產業發展季刊，第66期，p3-9。

林靜宏翻譯(1999)，儀器分析，美亞書版股份有限公司。

林振誠(2012)，IBP 塑網，「丙烯市場展望」，<http://goo.gl/ypB800>。

楊正邦、劉志成(2004)，快濾地反沖洗廢水之處理技術及回收再利用，自來水會刊第23期，p81-86。

經濟部工業局(2011)，放流口線上光學COD/SS監測開發計畫，100年度CITD專案計畫結案報告。

Gzara, L. and Dhahbi, M. (2001), Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants, Desalination, 137(1-3): p241-250.

附件

## 著作權讓渡同意書

作 者：\_\_\_\_\_

題 目：\_\_\_\_\_

作者通訊處：\_\_\_\_\_

一、保證本篇文章除本次投稿外，相同內容未投國內外其他有版權之期刊，或有抄襲之情事；如有上述情形願抽回本文。

二、同意將本篇文章之著作權自接受刊登日起，讓渡給經濟部工業局，財團法人台灣產業服務基金會因承辦經濟部工業局計畫，有重新製作並將本篇文章置於該會所屬網站及刊物等刊載供外界查詢之權利，但須註明本文章作者。作者保留引用文章在自己著作之權利。如爾後有抄襲、版權、著作權等之法律紛爭，文責由作者自負。

此 致

財團法人台灣產業服務基金會

作者：\_\_\_\_\_簽章

年 月 日



本期刊下載

發行所：經濟部工業局  
台北市106信義路三段41-3號  
TEL: (02) 2754-1255  
FAX: (02) 2704-3753

本期刊全文網址：<https://proj.ftis.org.tw/eta/>