

環境管理規劃類

節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統開發研究—從材料到系統整合

楊昇府*、李恆毅**、陳俊良*****、陳昱任****、黃財富***、蔡明瑞***、梁智超*****、卓憲和*****、林威廷*****

摘要

本研究從吸附材料到系統整合進行節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統開發研究。將煉鋁產業冶煉過程產生的鋁渣和鋁灰純化提取活性氧化鋁吸附材料，再將活性氧化（比表面積 177~250 m²/g）鋁製造成吸附顆粒和蓄熱陶瓷，於自行設計系統整合節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理設備，吸附及脫附揮發性有機物 (Volatile organic compounds, VOCs) 和蓄熱焚化熱回收。處理系統將濃度 500 ppm VOCs 以吸附濃縮方法從進氣氣流中移除，隨後利用蓄熱焚化熱回收單元內的熱交換器，回收從 VOCs 高溫氧化過程中產生熱氣，廢熱回收率超過 96%，並獲得 200°C 熱風脫附在吸附槽內的 VOCs 並濃縮至 1,500 ppm，濃縮的 VOCs 在自製積層 3D 列印多孔蓄熱陶瓷燃燒室內經高溫氧化後排出，VOCs 破壞去除率超過 98%，符合環保法規標準。提供了環境效益（減少 VOCs）、經濟效益（材料循環再利用）及節能效益（廢熱回收）等 3 大效益。研發團隊目前已完成風量為 1 m³/min 的小型模廠設備全系統測試。由於具備吸附濃縮程序、蓄熱焚化熱回收程序和熱交換器的設計與計算能力，並結合多年系統運行經驗和實際場域測試經驗積累了研發能量，未來將可輸出 100 m³/min 以上容量的系統設備，以滿足產業需求。

【關鍵字】節能、揮發性有機物、吸附濃縮、蓄熱焚化熱回收。

- | | |
|-----------------------|-------|
| * 國家原子能科技研究院物理研究所 | 副所長 |
| ** 國家原子能科技研究院物理研究所 | 研究員 |
| *** 國家原子能科技研究院物理研究所 | 副研究員 |
| **** 國家原子能科技研究院物理研究所 | 助理研究員 |
| ***** 國家原子能科技研究院物理研究所 | 技術員 |

一、前言

揮發性有機化合物 (Volatile organic compounds, VOCs) 大多具有劇毒、致癌和危害性，對生態環境和人類健康構成嚴重威脅。對於人類健康大多數 VOCs 是病態綜合症的重要促成因素，在封閉空間中，VOCs 會刺激眼睛、鼻子和喉嚨，更嚴重的會引起頭暈、頭痛、記憶力和視力障礙，甚至死亡。除了對人類的損害外，揮發性有機化合物是平流層臭氧消耗和區域臭氧形成的主要因素，在工業製程中，VOCs 若未經妥善收集處理，亦容易引起起火、爆炸等工安事故 (環境部專案計畫，2022)。

VOCs 係指有機化合物成分之總稱，包括碳氫化合物以及含氧、氮、硫、及鹵素等碳氫化合物，但不包括甲烷、一氧化碳、二氧化碳、碳酸碳化合物、碳酸鹽及碳酸銨等化合物。美國空氣清潔修正法指出，VOCs 在有害空氣污染物種中，比例多達 70% 以上，含揮發性有機物廢氣主要源自該等化合物的製造及使用之事業，例如石油煉製、石化工業、油漆製造及塗佈業、PVC 製造業及電子工業等。環境部已於民國 86 年公告實施石化業、半導體業、PU 合成皮業、汽車製造業及乾洗業揮發性有機空氣污染管制標準，故揮發性有機物為目前空氣污染防治重點 (呂伊涵，2020)。

VOCs 排放可以通過藉處理技術及設備，進行改造處理及減少排放。減少 VOCs 排放的處理技術可分為 VOCs 回收及或破壞兩類方法，回收方法如膜分離、吸收、吸附、冷凝，破壞技術包括催化氧化、生物降解、熱氧化和等離子體催化等。而破壞法是消耗大量能量產生高溫反應，將 VOCs 轉化為 CO_2 和 H_2O 。高溫燃燒不可避免地會產生 NO_x 、 O_3 、OH 自由基、二次有機氣溶膠等有毒副產物等問題 (蕭世盈，2020)。

參考經濟部 110 年度輔導低污染排放計畫 - 空污防制技術研討會資料，目前市售 VOCs 處理設備以水洗塔和活性碳吸附槽居多，少數使用沸石轉輪結合直接燃燒爐、觸媒燃燒爐或蓄熱式燃燒爐，前者無法將 VOCs 破壞去除，後者價格昂貴，本研究發展技術的破壞去除效果與後者相當但成本價較低。各種燃燒器按照成本由低而高依序為直接燃燒，觸媒燃燒，蓄熱燃燒和觸媒蓄熱燃燒，燃燒效率與成本成正比，本計畫開發的多孔介質燃燒器成本介於直接燃燒和觸媒燃燒之間，而效率與蓄熱燃燒相當。

台灣近年來發展高科技產業政策，帶來大量進出口產值及眾多工作機會，但也產生能源需求及大量的污染源，各產業所產出之製程污染源，需要依規定處理後才能排放，該生產製程所產出之排氣、排水對環境傷害日益明顯及衍生之排放處理費也是產業大筆負擔，日後如何減少能源的消耗及使用可行的排放處理技術以減少污染物排放，是未來科技應重視的問題。

在台灣半導體及相關電子產業，有機溶劑排氣處理之能源消耗占生產成本一大部份。目前常見的有機氣體處理方式以吸附、冷凝及燃燒等方式最為常見，在設計 VOCs 處理設備時，常以有機氣體排氣濃度為設計依據，然後再尋求最佳設置及操作費用，以決定是使用何種方式處理排放之 VOCs。目前大部份產業之有機氣體排放現況是風量大、濃度低以及排放濃度變異大之特性。在考慮運轉及操作成本下，VOCs 排放處理設備大多會採用燃燒方式進行處理，排放之 VOCs 經沸石轉輪吸附後，再熱脫附燃燒為主要處理方式 (尤皓鈺, 2021)。行政院環境保護署公告最佳可行之 VOCs 排放處理技術為沸石轉輪結合焚化系統，其對 VOCs 處理效率可達大於 90% 以上。

吸附及濃縮廢氣之沸石轉輪為關鍵組件，以往設計或選用 VOCs 處理設備時，都會參考以往 VOCs 燃燒處理設備之操作參數以及研究數據，以得最佳配置的 VOCs 排放處理設備，沸石轉輪材質也是相當重要的參考參數，若沸石轉輪材質有所改變，會明顯影響 VOCs 處理設備效率，經研究顯示，設備在最佳參數操作運轉下，沸石材質性能若再提升，可大大精進處理設備效益 (Carter et al., 2011; Dou et al., 2011)。沸石吸附轉輪主要材料為陶瓷或玻璃纖維，經高溫燒結而成，利用沸石微孔徑對污染物有高吸脫附的特性進行吸附，沸石材質轉輪的優點如下：

- (1) 沸石具有不燃性且高活性及選擇性
- (2) 不腐蝕反應器及管線
- (3) 再生重覆使用
- (4) 反應物、產物易與沸石分離
- (5) 處置廢棄沸石較容易
- (6) 脫附效率高，解決高沸點殘留問題

目前所使用處理 VOCs 之沸石轉輪焚化系統，吸附劑沸石多以 ZSM-5 為主，ZSM-5 主要以小孔洞為主，適用於吸附較小分子之 VOCs，對於較大分子的 VOCs 吸附效率較差，且後端焚化爐溫度需大於 800°C 以上以確保 VOCs 完全燃燒，若能改善現有之沸石轉輪焚化系統之缺失，可以有效提升沸石濃縮轉輪焚化系統處理 VOCs 之效率及降低能源需求 (Tidahy et. Al., 2007; Yousef et al., 2011; Chen et al., 2015; Yan et al., 2017)。

本研究從吸附材料到系統整合進行節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統開發研究。研發技術項目包括節能綠色吸附活性氧化鋁材料開發、多孔氧化鋁蓄熱陶瓷元件、吸附濃縮及蓄熱燃燒的設備、能源管理整合系統，以全方位解決方案提供各種產業如材料循環產業、陶瓷元件或環保設備製造業、能源技術服務業、電子產品製造業和化學材料製造業等不同的需要。

二、要研究材料與方法

2.1 綠色活性氧化鋁材料開發

活性氧化鋁 (Activated alumina) 是一種非平衡形式的部分氧化鋁，以非化學計量數表示為 $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$ ，其中 x 值在 0 至 0.8 之間。除了熱穩定相 α -氧化鋁外，活性氧化鋁一詞廣泛包含經熱活化製程加工的產物，也有人稱其為 γ -氧化鋁、催化氧化鋁 (Catalytic alumina)、相轉氧化鋁 (Transition alumina)。透過對氫氧化鋁前驅物進行活化熱處理，過程會將氫氧化鋁前驅物的羥基 (-OH) 去除，在原位置形成空孔結構，最終形成多孔結構的固體活性氧化鋁。在本製程中，活性氧化鋁的晶相實際上為 χ -氧化鋁、 κ -氧化鋁，各溫度相變如圖 9，而若製程溫度達到 1,200°C，則產品會全部轉變為 α -氧化鋁，並且失去大部分的孔洞，具有極低的比表面積特性。活性氧化鋁本身無健康危害性，僅須防範飛灰吸入，並廣泛應用在吸附劑、催化劑或催化劑載體等用途。

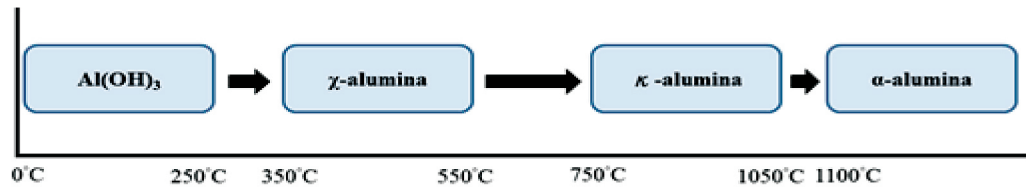


圖 1 氫氧化鋁活化相變圖

活性氧化鋁前驅物為自煉鋁飛灰廢棄物提煉純化的循環再生氫氧化鋁，研究團隊先前開發煉鋁飛灰純化技術可產出循環再生氫氧化鋁，本次前驅物的製作亦用同技術進行製造，預計採用循環再生氫氧化鋁達單批次公斤級進行活化製程測試。循環再生氫氧化鋁原料一樣採用煉鋁飛灰，以固液比 1：3 與氫氧化鈉鹼液進行混合反應。反應完成後，將反應液離心分離，取澄清液部分進行蒐集。蒐集完成後，將反應液倒入研究團隊設計大型連續滴定酸鹼度可控直讀式氫氧化鋁沉降分離收集系統中進行酸液滴定。滴定過程當 pH 值到達析出點，會開始析出氫氧化鋁固體粉末懸浮於其中。再將反應液取出再次離心分離出固體氫氧化鋁，重複水洗數次，即可獲得循環再生氫氧化鋁粉末。公斤級循環再生氫氧化鋁進行活化製程測試，將採用活化溫度 400°C 進行活化，調整持溫時間 0.5~3.5 小時，產出循環再生活性氧化鋁粉末產品，再分析確認樣品成份及 BET 特性。

2.2 自行開發活性氧化鋁球吸附劑及積層製造 3D 列印多孔蓄熱陶瓷

本研究將自行開發的活性氧化鋁造粒製作活性氧化鋁吸附球作為吸附劑，吸附球的比表面積 254~260 m²/g、孔洞體積 0.33~0.36 cm³/g、孔洞尺寸 5.12~5.68 nm。

導入智慧製造，開發積層製造 3D 列專用印漿料，成型直流通孔，改善氣流流道，搭配孔洞設計逐層堆疊產生所需要的零組件或直接成為成品，增加孔洞型態多樣性，不須過多製作程序，更符合永續製造的環保趨勢，兼具除濕、潔淨及低耗能轉輪元件。有別於既有以活性氧化鋁為基材拌製陶瓷漿料，填充和均勻塗佈在多孔泡棉的網狀架構上，漿料於有機泡棉塑型，燒結移除的連通多孔陶瓷結構，為傳統粉末冶金及燒結陶瓷製作程序，經過各式各樣的漿料拌製、生胚成型、燒結集加工切削後，成為所需要元件，材料利用率相對較低，增加研究開發的廣度和多樣性。

多孔吸附關鍵陶瓷結構元件積層製造開發流程包括孔洞尺寸及型態設計、積層圖說及外觀型態繪製、輸入積層製造列印機台軟體、輸入列印速度、填充、支撐等積層參數、積層活性氧化鋁漿料調製、均質及分裝、逐層堆疊成型及樣品烘烤。積層製造蓄熱陶瓷結構元件製作參數為列印速度 50 mm/s 和供料單元擠出裝置回抽速度 45 mm/s，孔洞逐層堆疊設計圖和元件預計外觀如圖 2 所示，外型為矩形長和寬各 10 公分，厚度 2.5 公分，元件上下表面為矩形孔洞，孔洞與孔洞之間壁厚為 0.2 公分，孔洞密度為 3.0~5.0 個 /cm²。矩形元件積層製造 3D 列印實況如圖 3 所示，設計圖說輸入積層製造列印機台軟體、輸入列印速度、填充、支撐等積層參數，完成製作長和寬各 10 公分厚度 2.5 公分，孔洞密度 4 個 / cm² 和孔隙率 62.1% 多孔蓄熱陶瓷結構元件 (圖 4)。

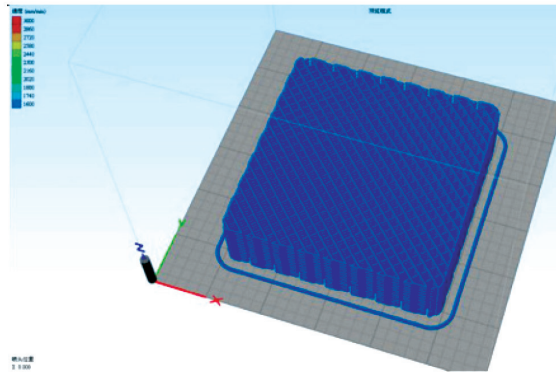


圖 2 積層製造蓄熱陶瓷結構元件圖說

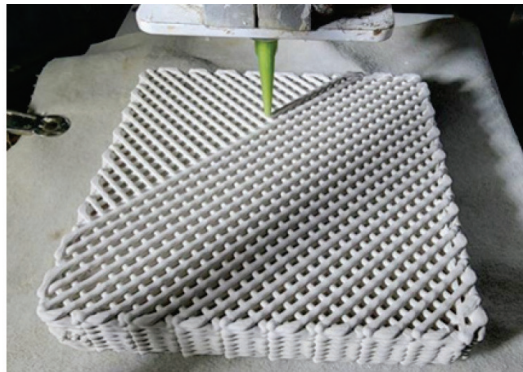


圖 3 積層製造 3D 列印實況

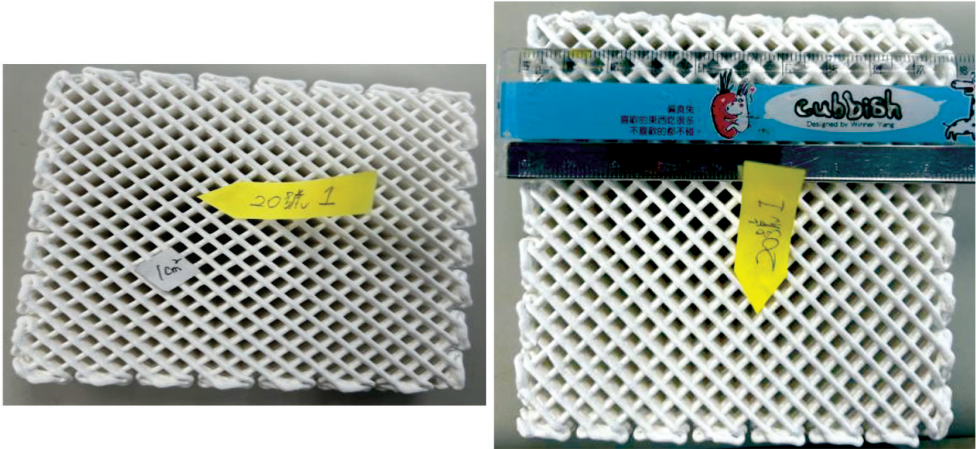


圖 4 積層製造多孔蓄熱陶瓷結構元件成品

2.3 系統整合節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理設備

本研究除了開發鋁渣高值化技術生產活性氧化鋁，發展節能綠色吸附材料，製作成為吸附濃縮陶瓷顆粒和積層製造 3D 列印多孔蓄熱陶瓷元件外，應用系統整合技術加以擴大應用，將雙槽式吸附濃縮設備、多孔介質燃燒室和熱交換器加以結合，應用智慧型能源管理，配合蓄熱陶瓷元件和熱交換器，將兩次熱回收燃燒熱能，藉以節省燃料，提高能源效率和降低排氣溫度。節能蓄熱式吸附濃縮處理系統流程圖如圖 5 所示，可以滿足電子產品製造業或化學產品製造業的需求，將製程排放的揮發性有機物廢氣，處理成為潔淨氣體，最後從煙囪排出，符合環保法規標準。

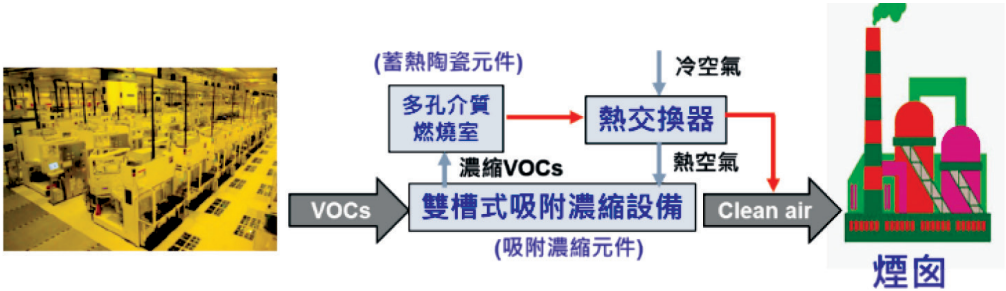


圖 5 節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統流程圖

本套系統設備的管線和儀器圖如圖 6 所示，設備包括：吸附濃縮槽 (CT)，多孔介質燃燒室 (CB)，熱交換器 (HE)，鼓風機 (IDF) 和控制閥 (CV) 及感測儀器。吸附及脫附氣流路徑如圖 7 所示，透過可程式控制系統 (PLC) 啟動變頻器和鼓風機，開啟或關閉各控制閥，導引氣流管線路徑。吸附濃縮槽 (CT1) 吸附路徑如黑色虛線所示，VOCs 混合氣從 CT1 和 CT2 的共同連接管進入，經 CT1 內的吸附濃縮元件吸附 VOCs 成為潔淨空氣後，再從煙囪排出；同時，吸附濃縮槽 (CT2) 脫附路徑如紅色虛線所示，環境冷空氣經熱交換器 (HE1) 加熱成為熱空氣，進入 CT2 脫附 VOCs 後，再進入多孔介質燃燒室 (CB3) 高溫氧化，燃燒餘熱部分儲存於 CB3 內的蓄熱陶瓷，其餘將透過 HE1 加熱環境冷空氣，最後從煙囪排出。如果切換成 CT2 吸附和 CT1 脫附，則氣流行經對稱路徑。節能蓄熱式吸附濃縮處理系統設備的立體圖如圖 8 所示，VOCs 混合氣的入口在 CT1 和 CT2 前方的共同連接管，處理後的潔淨空氣從排氣管轉接煙囪排出，CB3 和 HE1 位於 CT1 的後方。各單元設備如吸附濃縮槽、多孔介質燃燒室、熱交換器等於圖說內有標示尺寸，整體系統所需空間長寬高至少分別為 3、3 和 4 公尺，處理量體變大相關各單元尺寸及系統所需空間也會增加，研究團隊可依需求進行規劃設計建置。

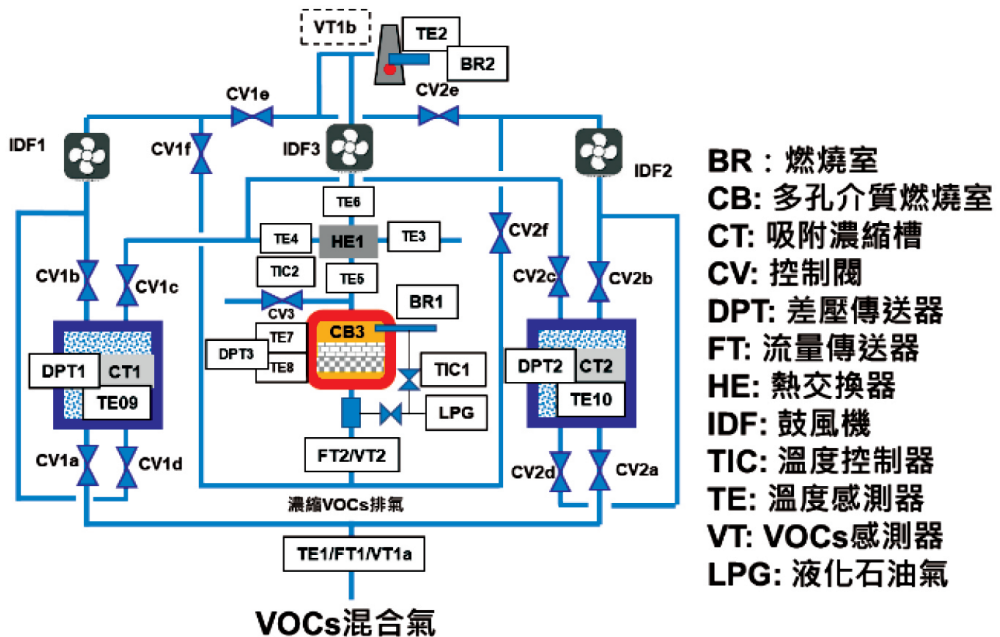


圖 6 節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統管線和儀器圖

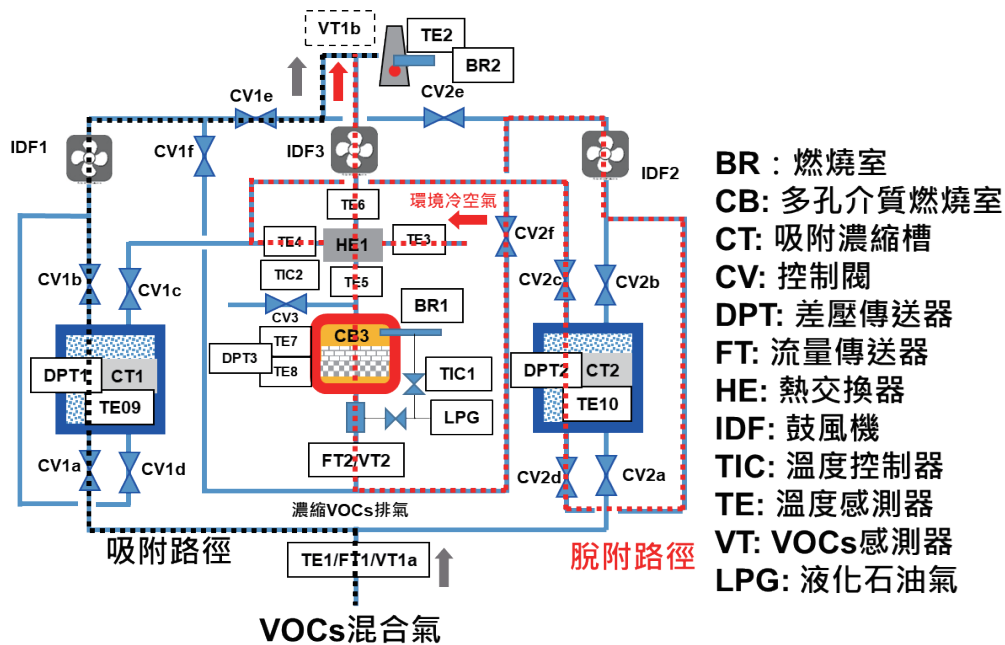


圖 7 節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統吸附和脫附路徑圖

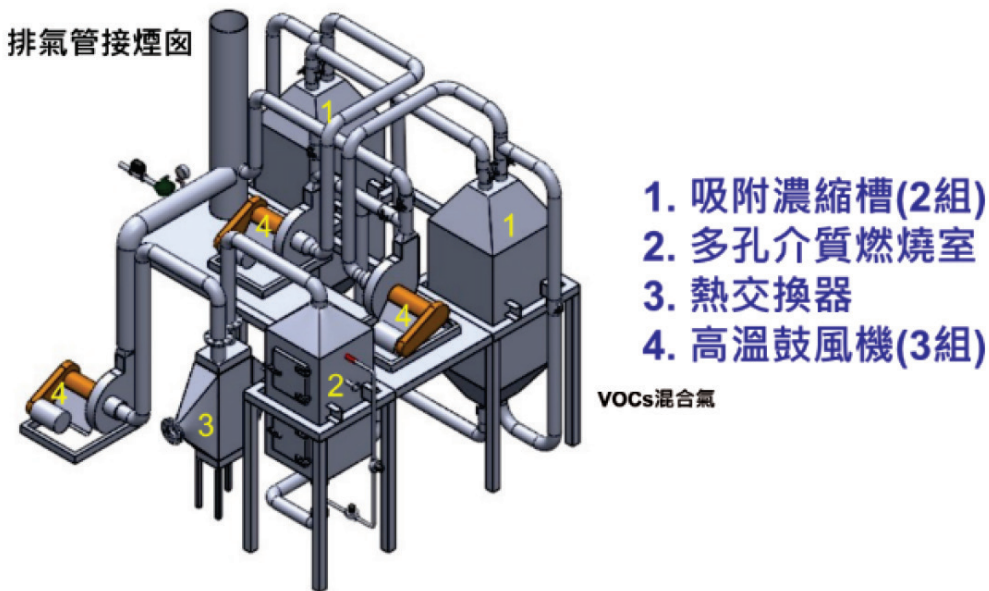


圖 8 節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統立體圖

吸附濃縮槽設計圖如圖 9 所示，垂直配置兩層抽屜，內置自行開發的活性氧化鋁陶瓷吸附球，當處於吸附轉模式時，低濃度 VOCs 混合氣自下方進入，潔淨空氣自上方出口，當處於脫附轉模式時，熱空氣自上方進入，中濃度 VOCs 混合氣自下方出口，進入多孔介質燃燒室高溫氧化。多孔介質燃燒室設計圖如圖 10 所示，內置自行開發的積層製造 3D 列印蓄熱陶瓷磚，蓄熱陶瓷磚的堆疊方式是依據燃燒效果和陶瓷磚的尺寸彈性調整。燃燒室上下兩側各配置 1 具點火器，上側點火器負責加熱上層陶瓷，下側點火器負責加熱下層陶瓷。來自 CT1 和 CT2 的中濃度 VOCs 混合氣自燃燒室下側進入，接觸高溫蓄熱陶瓷磚後即氧化分解為二氧化碳和水後，再從上側出口。熱交換器設計圖如圖 11 所示，屬於殼管式叉流型熱交換器，矩形外殼。多孔介質燃燒室出口的燃燒氣體從熱交換器上方進入管側，再從上方出口，環境冷空氣自左方進入殼側，再從右方出口，管側和殼側流體互相垂直。

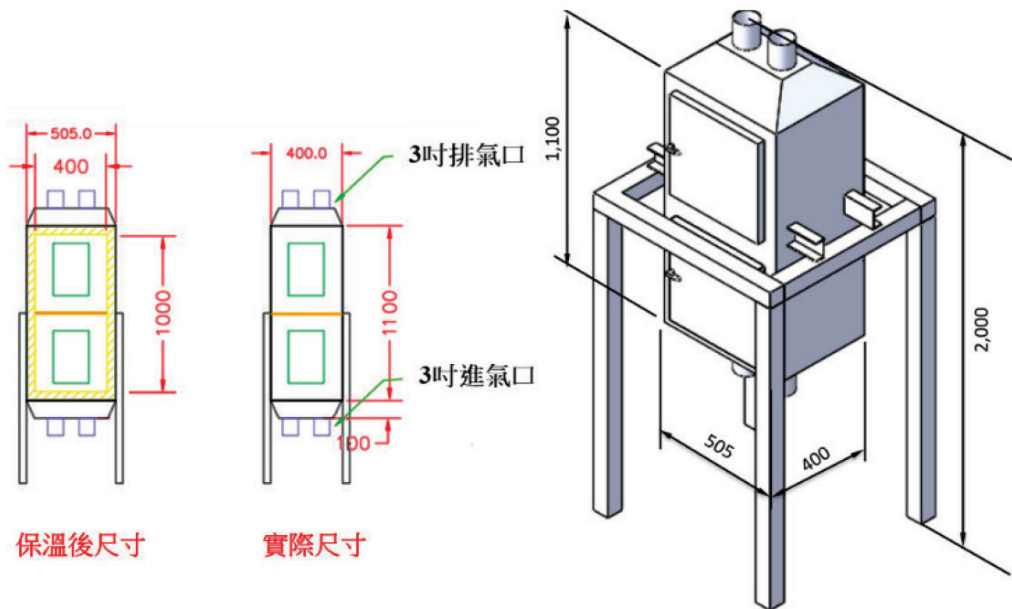


圖 9 吸附濃縮槽設計圖

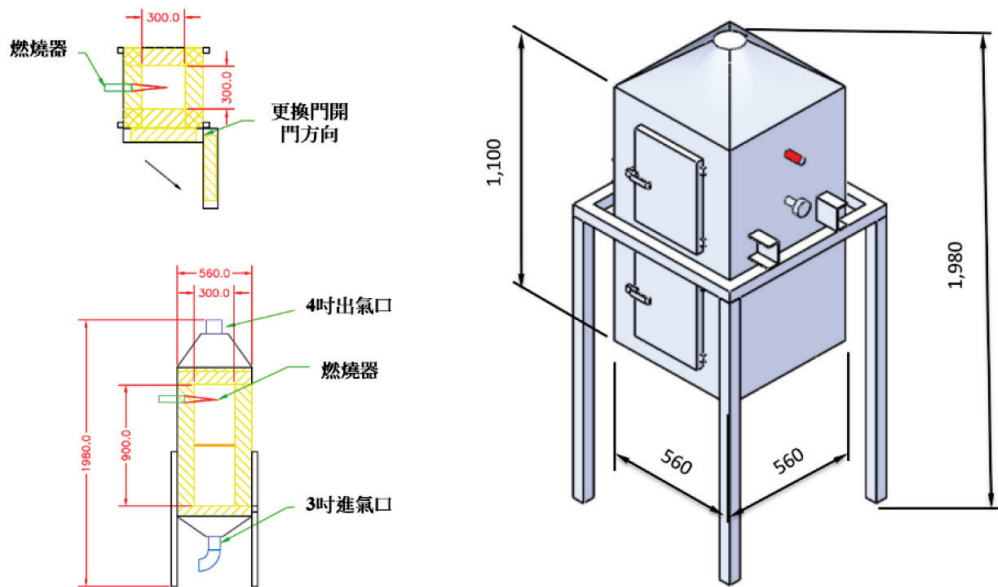


圖 10 多孔介質燃燒室設計圖

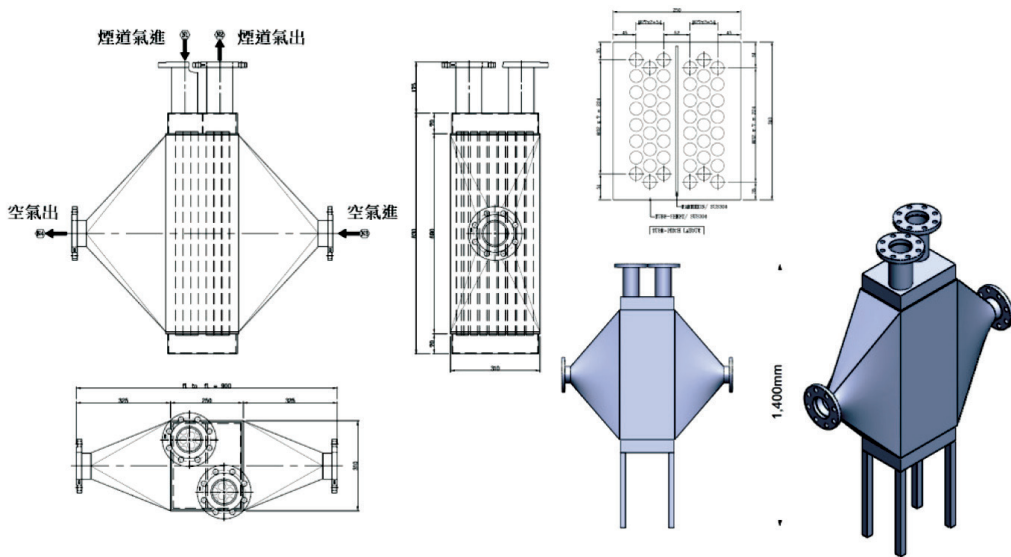


圖 11 熱交換器設計圖

控制系統硬體架構圖如圖 12 所示，觸控螢幕搭配可程式控制器 (Programmable logic controller, PLC)，觸控螢幕係作為人機介面並具有資料備份的功能，可程式控制器及其擴充模組執行類比控制、邏輯控制和信號轉換，下轄變頻控制器、溫度控制器和點火控制單元，並透過變頻器控制鼓風機，直接監控氣壓驅動控制閥、熱電偶、流量傳送器和 VOCs 檢測器。混氣設備流程圖如圖 13 所示，觸控螢幕搭配可程式控制器，透過兩台質量流率控制器，分別調整丙烷和空氣流體的體積流率，混合配製所需的 VOCs 濃度，丙烷在鋼瓶內蒸發後流出，空氣流體由空氣壓縮機產生，兩者在混氣桶充分混合。

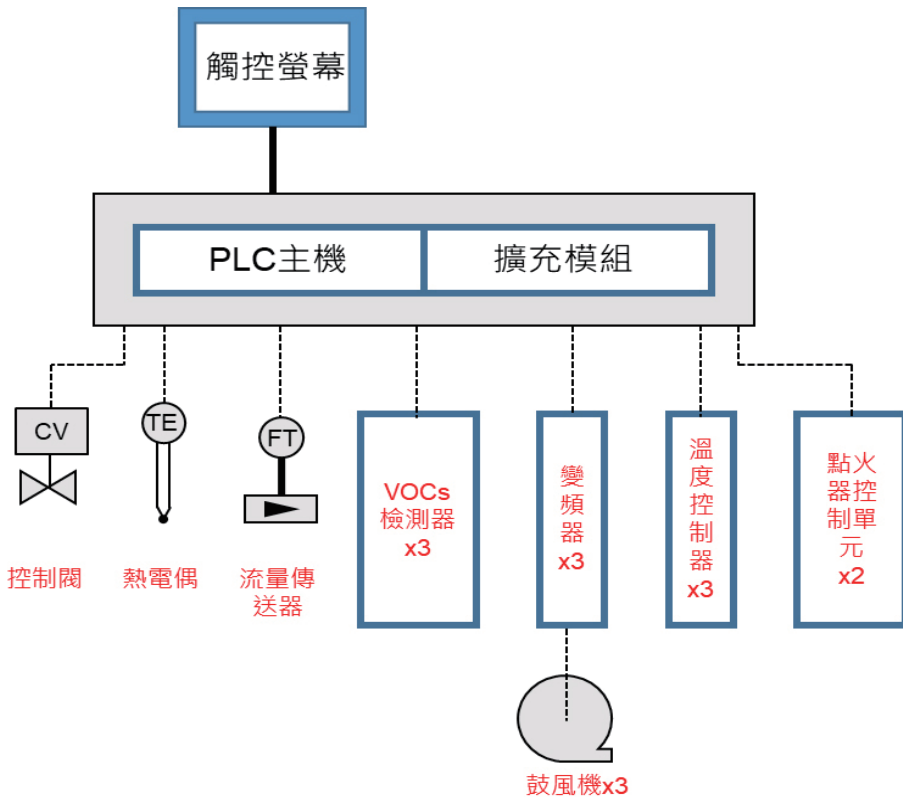


圖 12 控制系統硬體架構圖

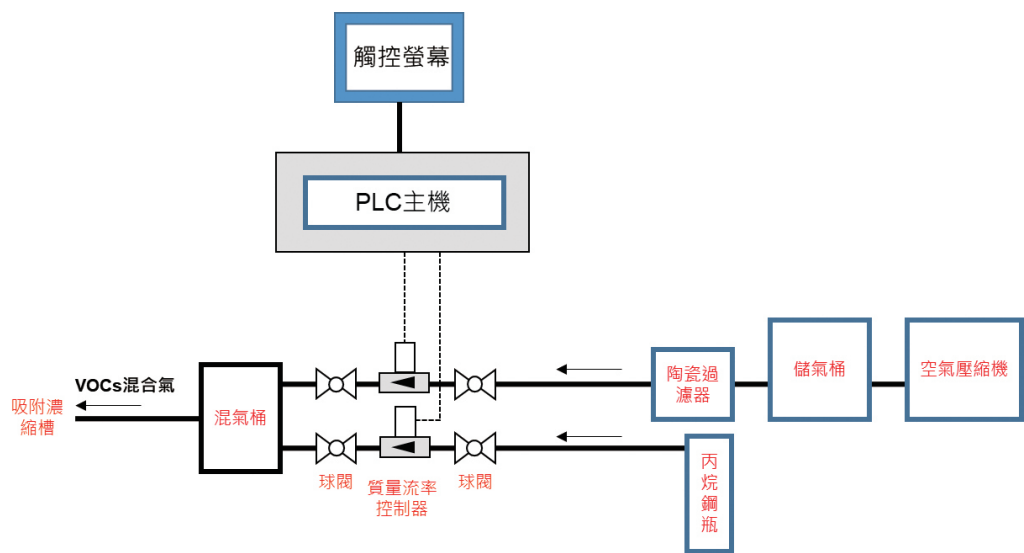


圖 13 混氣設備流程圖

節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統完成照片如圖 14 所示，安裝於國家原子能科技研究院 003B 館，低濃度 VOCs 混合氣入口在圖 14 左下方，潔淨氣體出口在右上方。兩組吸附濃縮槽的完成照片如圖 15 所示，低濃度 VOCs 混合氣入口在兩槽的中間下方，吸附濃縮槽的下側為低濃度 VOCs 混合氣入口和中濃度 VOCs 混合氣出口，上側為潔淨空氣出口和熱空氣入口。吸附濃縮槽內部為雙層空間，需用堆高機將抽屜推入內部空間。每座吸附濃縮槽共可放置 2 組抽屜，抽屜內填滿 80 公斤自行開發的活性氧化鋁吸附球。吸附濃縮槽脫附的濃縮 VOCs 混合氣的入口在多孔介質燃燒室下側，高溫氧化後的燃燒潔淨氣體出口在上側。多孔介質燃燒室內部下側有濃縮 VOCs 混合氣的入口，1 具點火器出口和 1 組熱電偶，上側有潔淨氣體的出口，1 具點火器出口和 1 組熱電偶。多孔介質燃燒室內部主體如圖 16 所示，堆置自行開發的積層製造 3D 列印多孔氧化鋁蓄熱陶瓷磚，可以半滿或全滿，堆疊樣式係特別設計，使熱傳面積和滲透率達到最佳。點火器為兩組控制單元，控制單元掌控高壓線

圈和瓦斯電磁閥，執行自動點火和安全保護功能，輔助燃料為 LPG 鋼瓶。熱交換器的完成照片如圖 17 所示，多孔介質燃燒室排出的燃燒潔淨氣體從上方垂直進入管側，熱交換降溫後，再從上方出口，環境冷空氣自右方水平進入殼側，熱交換升溫後，再從左方出口。抽送風機型號 TF08，最大風量 $3 \text{ m}^3/\text{min}$ ，最大靜壓 $500 \text{ mmH}_2\text{O}$ ，額定電力 3 相 220 Vac，2HP，高溫風機機殼、葉輪、入風口及軸心材質以 SUS310 為主，其餘則採用 SS41。

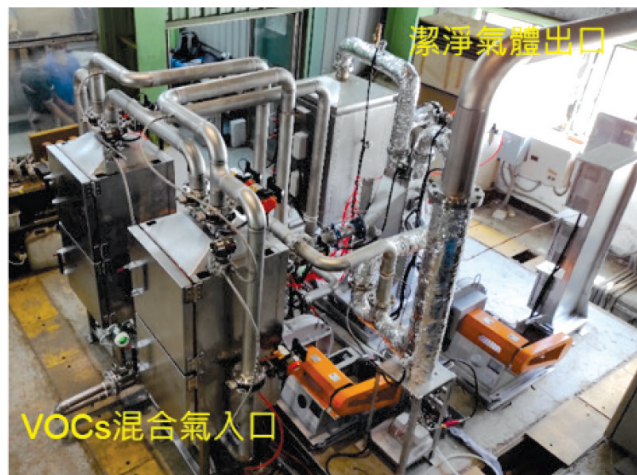


圖 14 節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統完成照片



圖 15 吸附濃縮槽的完成照片



圖 16 多孔介質燃燒室內部

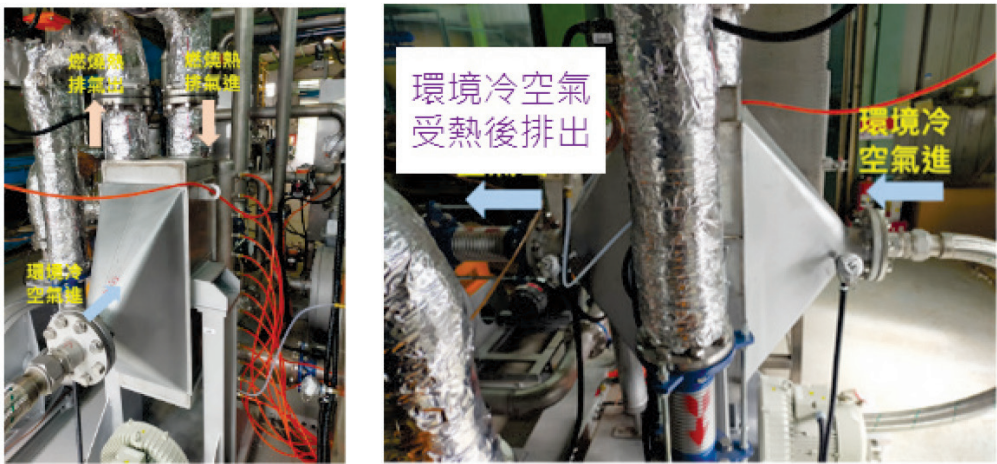


圖 17 熱交換器的完成照片

控制系統的控制箱和觸控螢幕控制畫面如圖 18 所示，控制箱面板有電源的啟動和停止按鈕，警報的靜音和復歸按鈕，點火器的啟動和停止按鈕，緊急停止按鈕。控制系統的組成元件包括觸控螢幕，FATEK P5101ZA，10.1 吋，解析度 1024×600，快閃記憶體 256 MB，隨機存取記憶體 128 MB；PLC 主機，FATEK FBs-60MCR2，輸入 36 點，輸出 24 點；PLC 擴充模組，FATEK FBs-60XYR，輸入 36 點，輸出 24 點；變頻器，DELTA ME300，向量控制，輸出 3 相 220 Vac，0~599 Hz；溫度控制器，

Shimax MAC10，取樣週期 0.25 s，精度 0.25%。VOCs 檢測器箱體內部有感測器、抽氣泵、電源供應器和變壓器，箱體面板有流量和濃度顯示器。混氣設備的完成照片如圖 19 所示，包括觸控螢幕、可程式控制器、質量流率控制器、混氣桶、丙烷鋼瓶。

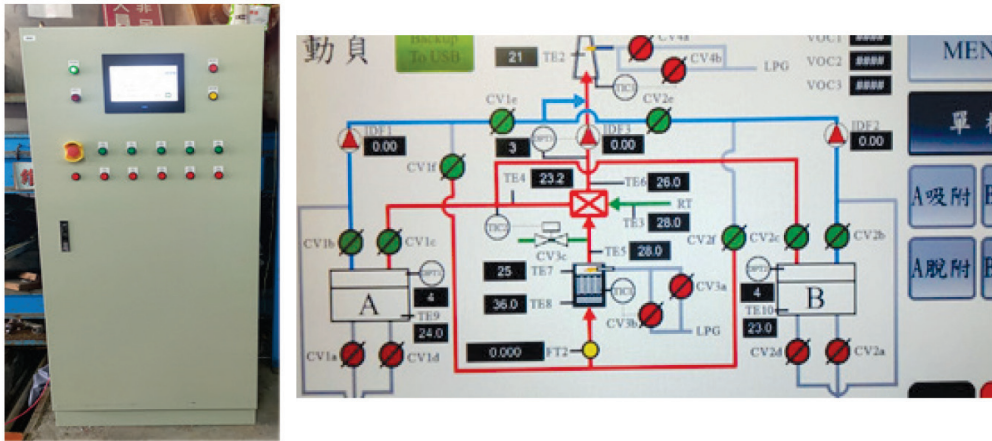


圖 18 控制系統：(左)控制箱；(右)控制畫面

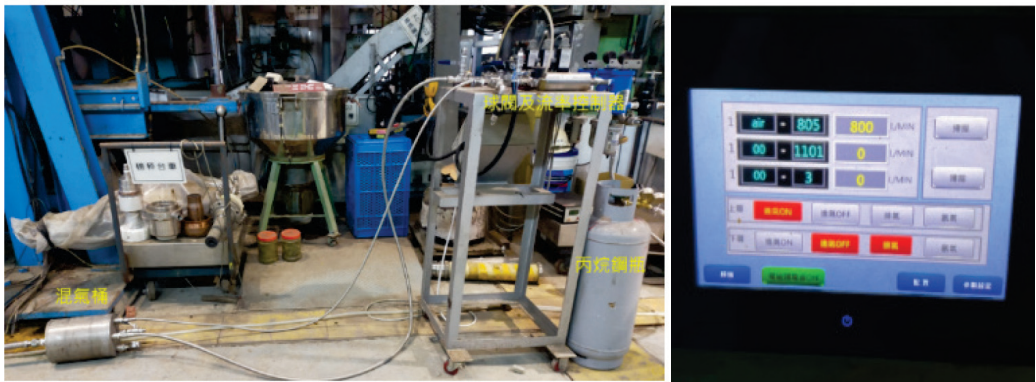


圖 19 混氣設備的完成照片

吸附模式測試在吸附濃縮槽 A 進行，A 槽 2 個抽屜各盛裝 80 kg 自行開發活性氧化鋁吸附球，利用起重機安裝上和下抽屜。吸附濃縮槽抽屜長 0.4 m，寬 0.4 m，截面積 0.16 m^2 ，充填吸附球 80 kg，深度 0.54 m，抽屜數量 2 組，當處理風量 $0.7 \text{ m}^3/\text{min}$ 時，面速度 0.073 m/sec ，滯留時間 14.8 sec。利用壓縮空氣混合機構調配 VOCs(以

異丙醇為例) 和空氣混合，鼓風機 IDF1 頻率 10 Hz，空氣 600 LPM，異丙醇 1,020 mL/min，入口濃度 500 ppm。蓄熱測試是在介質燃燒室進行，點燃下點火器，多孔介質燃燒室內部共 18 層積層製造 3D 列印氧化鋁陶瓷蓄熱磚，每層 15 個。蓄熱磚的功能是為回收 VOCs 燃燒廢熱以進行預熱和減少熱能損失。由於多孔介質燃燒室無法達成 100% 燃燒熱之回收，且熱能會經由隔熱牆而造成損失，因此當空氣中沒有足夠的 VOCs 來維持燃燒時，通常需增加額外的燃料。

三、結果與討論

3.1 綠色活性氧化鋁材料特性分析

活性氧化鋁樣品粉末製備完成後，接續進行 X 光螢光圖譜 (X-ray fluorescence diagram, XRF) 成分分析，以及 X 光繞射圖譜 (X-ray refraction diagram, XRD) 結晶成份分析，獲得產品粉末總元素成份百分比以及鋁元素結成成份百分比資訊，分析結果如表 1 所示。經 XRF 及 XRD 分析，產品鋁成份純度 $\geq 99\%$ ，活性氧化鋁占總產品 83~88%。測量再生活性氧化鋁多層吸附比表面積，分析原理採用布魯諾爾 - 艾梅特 - 泰勒 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 比表面積理論，是一種廣泛應用於衡量固體材料表面積的方法。BET 比表面積理論利用氣體吸脫附原理，以逐漸增壓的過程達到吸附飽和，再進行脫附測試，透過分析數據可計算固體表面特性參數，以用於評估材料的孔隙結構及活性。分析結果如表 2 所示。經分析，公斤級活化製程在持溫時間 0.5~3.5 區間中，持溫 3.5 小時的條件具有最佳的比表面積特性，分析中比表面積最佳者具有 $249.99 \text{ m}^2/\text{g}$ 的數值，相比先前公克級製程獲得的 $292.68 \text{ m}^2/\text{g}$ ，在放大 300 倍的批次量的前提下活性氧化鋁 BET 數值僅有不足 15% 的降低。隨著持溫時間的提升，孔洞體積大致上有增加的趨勢，至於孔洞尺寸則沒有明顯的趨勢。

表 1 再生活性氧化鋁成分分析表

持溫時間 (hr)	元素成分	百分比 (%)	鋁結晶相	百分比 (%)	
0.5	鋁	99.11	Gibbsite	1.58	
			Bayerite	1.29	
			Nordstrandite	0.79	
			κ -alumina	19.33	88.21
			χ -alumina	68.88	
			α -alumina	7.24	
	其他	0.886			
1.5	鋁	99.21	Gibbsite	2.89	
			Bayerite	3.98	
			Nordstrandite	2.39	
			κ -alumina	14.79	87.66
			χ -alumina	68.66	
			α -alumina	5.16	
	其他	0.795			
2.5	鋁	99.28	Gibbsite	2.98	
			Bayerite	2.08	
			Nordstrandite	1.39	
			κ -alumina	10.32	87.66
			χ -alumina	77.34	
			α -alumina	6.50	
	其他	0.724			
3.5	鋁	99.33	Gibbsite	5.17	
			Bayerite	2.28	
			Nordstrandite	3.97	
			κ -alumina	5.07	85.33
			χ -alumina	80.26	
			α -alumina	2.58	
	其他	0.667			

表 2 再生活性氧化鋁 BET 分析數據表

持溫時間 (hr)	比表面積 (m ² /g)	孔洞體積 (cm ³ /g)	孔洞尺寸 (Å)
0.5	177.51	0.24	54.17
1.5	177.66	0.37	84.10
2.5	205.27	0.39	75.65
3.5	249.99	0.45	79.61

3.2 積層製造多孔蓄熱陶瓷抗壓強度

多孔吸附關鍵陶瓷結構元件抗壓強度測試如圖 23 所示。試驗機最大荷重量 50 噸，荷重量為可調節之油壓式測試機台，加重時加壓板不產生振動。加壓板是淬火硬鋼，並經磨光整修，強度為蕭氏硬度 70 以上。加壓面裝置於球面座，加壓時上下加壓板具有保持平行之構造。使用能準確測定至 0.5 mm 之長度計。多孔吸附關鍵陶瓷結構元件先以 105~120° C 乾燥試體至恆量後供試驗進行測試，測定每一試體加壓面之尺度，精確至 0.5 mm，必要時加壓面墊紙片，使之均勻的加壓。試驗時，將試體正確的對著加壓面，置於球面座之中央部位。加壓速度以每秒 10~15 kgf/cm² 為標準，求試體被壓壞時之最大荷重 (kgf)。抗壓強度 (kgf/cm²)，依下述公式進行計算。

$$\text{抗壓強度} \left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\text{最大荷重(kgf)}}{\text{試體表面積(cm}^2\text{)}} \qquad \text{(式 1)}$$

多孔蓄熱陶瓷結構元件抗壓強度的測試，每一單位面積孔洞數目多孔吸附關鍵陶瓷結構元件測試試體數目為 3 個。試體大小為矩形長和寬各 10 公分，厚度 2.5 公分。多孔吸附關鍵陶瓷結構元件最大荷重及抗壓強度如圖 24 所示，多孔吸附關鍵陶瓷結構元件試體隨著單位面積孔洞數的增加 (4~20)，其最大荷重及抗彎強度有增加的趨勢，最大荷重值介於 1,158~1,489 kgf，抗壓強度值介於 11.58~14.89 kgf/cm² 之間。抗壓強度的增加主要因為隨著多孔吸附關鍵陶瓷結構元件多孔骨架數增加，使試體產生緻密化的現象，呈現出較大最大荷重及抗壓強度。

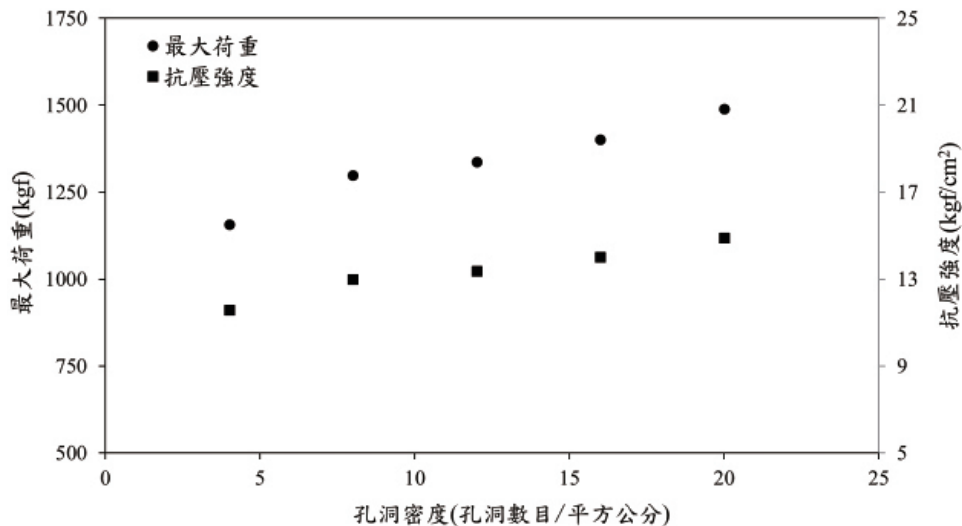


圖 20 多孔蓄熱陶瓷結構元件最大荷重及抗壓強度

3.3 揮發性有機氣體吸附特性研究分析

研究團隊先前研究在實驗室以不鏽鋼模具內填充所開發的活性氧化鋁球，試驗氣體以丙醇、丙酮及甲苯作為揮發性有機氣體吸附特性研究對象。根據模擬氣體分子量、氣體密度及氣體流量控制為 10 L/min 條件下，計算出每分鐘注入相對液體量至揮發性有機氣體產生器 (STA-PG)，產生濃度為 250、500、750 及 1,000 ppm 之有機氣體進行吸附試驗，揮發性有機氣體由反應器一端導入，經使用氣體感測器 (MSEM160, Sensigent) 搭配光離子化偵測器 (Photo ionization detector, PID) 偵測器分析 TVOC 作為尾端監測氣體濃度變化情形，試驗結果在帶入 Yoon-Nelson 模型模擬分析吸附動力。針對不同揮發性有機氣體物種及濃度的吸附試驗，結果顯示自製活性氧化鋁吸附劑對於不同濃度 (250、500、750 及 1,000 ppm) 揮發性有機氣體的 50% 貫穿曲線時間 (τ_{50})，隨著濃度的增加而減少，當氣體濃度為 250 ppm 條件下對於異丙醇、丙酮及甲苯的 50% 貫穿曲線時間分別為 247 分鐘、240 分鐘及 85 分鐘；在氣體濃度為 1,000 ppm 條件下，貫穿曲線時間分別降低到 174 分鐘、114 分鐘及 74 分鐘，實驗結果表示自製活性氧化鋁吸附劑對於 3 種不同氣體的吸附時間依序為異丙醇 > 丙酮 > 甲苯。

由於吸附操作一段時間後吸附劑會達飽和狀態，此時須將吸附劑更換或再生，基本上脫附現象是吸附現象的逆反應，因此吸附劑的吸脫附循環次數及吸脫附穩定性對於整體設計吸附設備上構成影響。因此，本研究開發的活性氧化鋁吸附劑在節能蓄熱式吸附濃縮處理系統中對於揮發性有機氣體的吸脫附特性，針對半導體及光電業中使用最大量 VOCs，並根據先前研究，本研究選擇異丙醇作為揮發性有機氣體於節能蓄熱式吸附濃縮處理系統進行吸脫附特性研究分析，進行連續吸脫附測試。將 = 活性氧化鋁吸附球 80 公斤，填充至吸附濃縮槽，並將空氣 800 LPM 與異丙醇液體 1,365 mL/min 混合，調製成濃度 500 ppm 風量 $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ 的異丙醇和空氣混合氣，送入吸附濃縮槽進行吸附實驗，當活性氧化鋁吸附球吸附飽和後，則以熱風 200°C ，風量 $0.41 \text{ m}^3/\text{min}$ 進行脫附實驗，當完全脫附後，再以相同條件重複一次吸脫附實驗。

完成 2 組吸附材料對異丙醇氣體於吸附濃縮設備吸附、脫附循環特性研究，吸附時間為 12 小時，2 組平均吸附飽和時間為 10 小時 (如圖 21)，前 4 小時去除率約為 100%，4 小時到 9 小時半去除率約為 96~92%，9 小時半後去除率約為 70%；平均脫附時間 40 分鐘時，平均峰值濃度 1,500 ppm，平均脫附時間 240 分鐘可完全脫附至 0 ppm(如圖 22)。吸附和脫附循環特性研究，可以了解吸附劑與不同再生循環次數後之吸附能力和平均孔洞半徑變化，並可以由實驗結果計算吸附動力模型及了解貫穿曲線，運用數學模型分析吸附材料之吸附特性，探討開發的吸附劑對於揮發性有機廢氣移除率及操作週期，作為節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統切換設計依據。

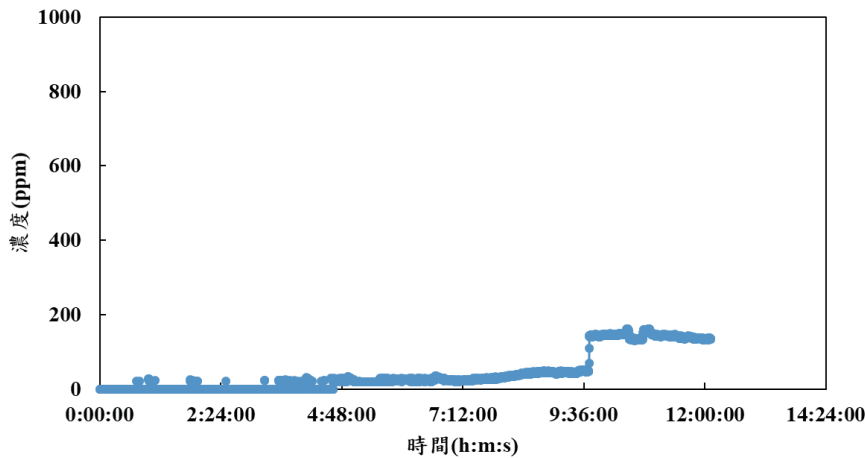


圖 21 吸附實驗 - 吸附濃縮槽出口異丙醇濃度關係圖

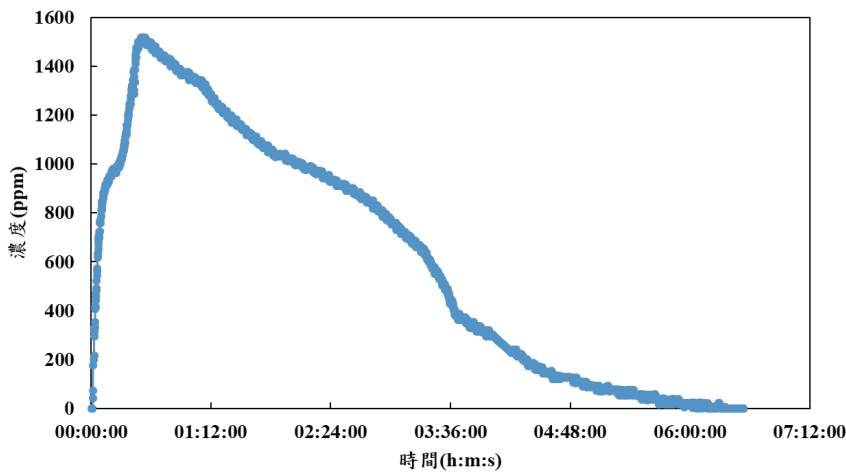


圖 22 脫附實驗 - 吸附濃縮槽出口異丙醇濃度關係圖

3.4 節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統蓄熱測試

蓄熱測試是在介質燃燒室進行，點燃下點火器，多孔介質燃燒室內部共 18 層積層製造 3D 列印氧化鋁陶瓷蓄熱磚，每層 15 個。蓄熱磚的功能是為回收 VOCs 燃燒廢熱以進行預熱和減少熱能損失。由於多孔介質燃燒室無法達成 100% 燃燒熱之回收，且熱能會經由隔熱牆而造成損失，因此當空氣中沒有足夠的 VOCs 來維持燃燒

時，通常需增加額外的燃料。蓄熱燃燒溫度時間曲線如圖 23 所示，下點火器工作溫度 700~ 800℃，維持熱回收效率 >96% 約 21 分鐘。

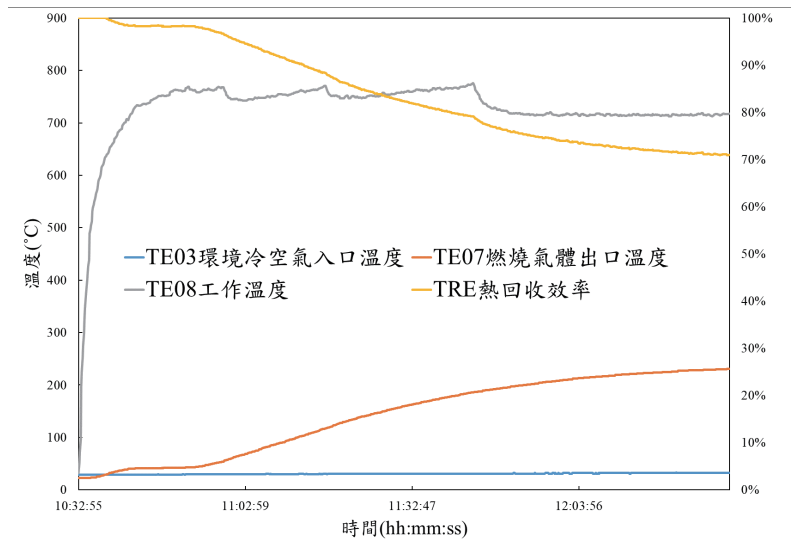


圖 23 蓄熱燃燒溫度時間曲線

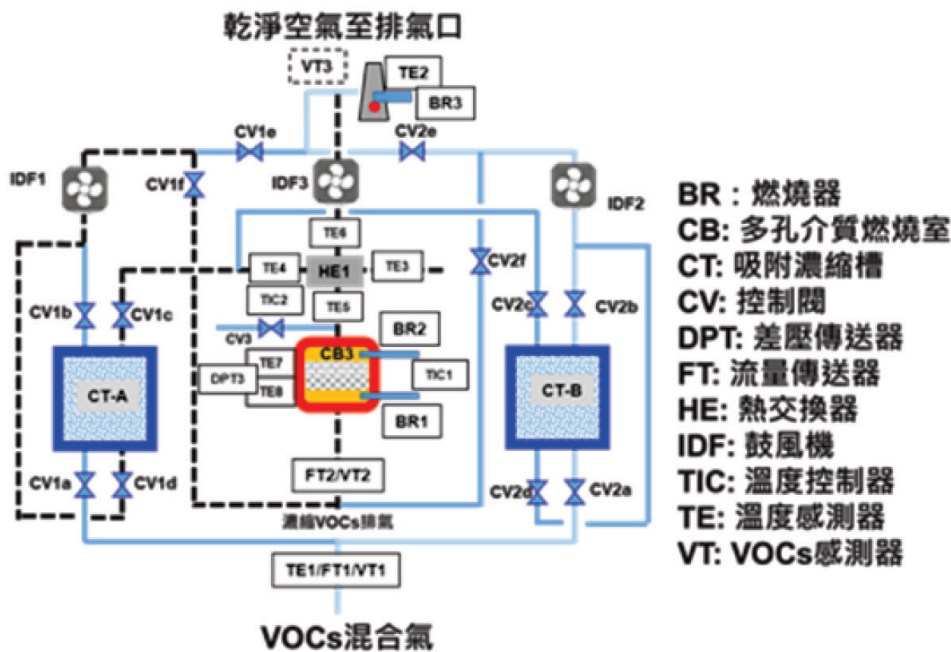


圖 24 吸附濃縮槽脫附模式流程圖

吸附濃縮槽 A 脫附模式的流程圖如圖 24 黑色虛線所示，啟動多孔介質燃燒室 CB3 的上點火器 BR2，燃燒的熱排氣經熱交換器 HE1 加熱空氣送入吸附濃縮槽 A，將 VOCs 脫附後再送回多孔介質燃燒室 CB3 高溫氧化 (Thermal oxidation) 成為水和二氧化碳。吸附濃縮槽脫附溫度時間曲線如圖 25 所示，上點火器工作溫度 (TE05) 700~800°C，TE04 升溫達 200°C 對吸附濃縮槽進行脫附。吸附濃縮槽脫附後和燃燒後異丙醇濃度檢測，吸附濃縮槽出口脫附異丙醇濃度 200~ 1,039 ppm，燃燒後出口異丙醇濃度零檢出，驗證蓄熱磚發揮功能使異丙醇完全燃燒，此時輔助燃料液化石油氣供氣壓力 1.5 kg/cm² 降至 0.5 kg/cm²，燃料用量減少，顯示積層製造 3D 列印蓄熱磚達到節能效果。

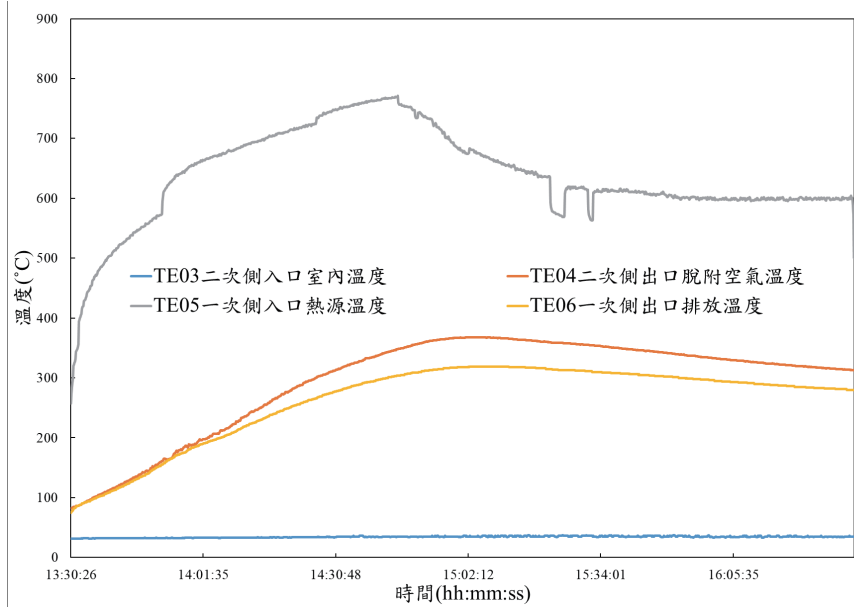


圖 25 吸附濃縮槽脫附溫度時間曲線

四、結論

完成不同持溫時間的活性氧化鋁粉末製作及活性氧化鋁揮發性有機氣體吸附特性實驗，持溫時間為 0.5、1.0、1.5、3.0、3.5 小時，純度大於 99%。完成節能揮發性有機物吸附濃縮蓄熱焚化熱回收處理系統性能測試，包括吸附模式測試、介質燃燒室的蓄熱測試和吸附濃縮槽脫附測試。吸附和脫附循環測試，濃縮槽填充 80 公斤自製活性氧化鋁吸附球，利用空壓機產生壓縮空氣與異丙醇液體進行混合，調製出進氣條件異丙醇濃度 500 ppm，風量 $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ ，達到吸附飽和後，以蓄熱燃燒室焚化 VOCs 後熱空氣經由熱交換器產生 200°C 熱風及風量 $0.41 \text{ m}^3/\text{min}$ 熱風進行脫附實驗，完全脫附後，並以相同條件重複一次吸脫附實驗。吸附時間為 12 小時，測得吸附飽和平均時間為 10 小時，脫附平均時間為 40 分鐘時，可達峰值接近 1,500 ppm，脫附平均時間 240 分鐘可完全脫附至 0 ppm，節能率達 17%。本研究發展節能綠色吸附材料關鍵元件及設備技術開發，將應用於工業製造程序或廠內製程空間揮發性有機氣體移除與工業製程揮發性有機廢氣濃縮處理，建立節能綠色吸附材料及核心關鍵吸附元件本土自主技術，提升生產良率帶動國內揮發性有機廢氣控制技術設備製造商產業升級，減少設備製作成本，解決吸附材料及核心元件需仰賴進口，關鍵技術掌握在國外廠商手中，使得設備成本偏高的問題。

參考文獻

- 工業技術研究院綠能與環境研究所 (2022)，「固定污染源揮發性有機物排放調查及減量推動計畫」，期末報告，環境部專案計畫。
- 尤皓鈺 (2021)，球狀活性碳對揮發性有機物的吸附與電熱再生，國立臺灣大學環境工程研究所，碩士論文。
- 呂伊涵 (2020)，半導體產業揮發性有機物以活性碳流體化床吸附 VOCs 處理效率之研究 - 以某二極體製造廠為例，國立臺北科技大學環境工程與管理研究所，碩士論文。
- 蕭世盈 (2020)，球狀活性碳對揮發性有機物的吸附與微波再生，國立臺灣大學環境工程研究所，碩士論文。

- Carter, E. M., Katz, L. E., Speitel Jr, G. E., & Ramirez, D. (2011). Gas-phase formaldehyde adsorption isotherm studies on activated carbon: correlations of adsorption capacity to surface functional group density. *Environmental science & technology*, 45(15), 6498-6503.
- Chen, C., Wang, X., Zhang, J., Bian, C., Pan, S., Chen, F., ... & Xiao, F. S. (2015). Superior performance in catalytic combustion of toluene over mesoporous ZSM-5 zeolite supported platinum catalyst. *Catalysis Today*, 258, 190-195.
- Dou, B., Hu, Q., Li, J., Qiao, S., & Hao, Z. (2011). Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1615-1624.
- Tidahy, H. L., Siffert, S., Lamonier, J. F., Cousin, R., Zhilinskaya, E. A., Aboukaïs, A., ... & Leclercq, G. (2007). Influence of the exchanged cation in Pd/BEA and Pd/FAU zeolites for catalytic oxidation of VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4), 377-383.
- Yan, Y., Wang, L., Zhang, H., & Zhang, X. (2017). Catalytic combustion of isopropanol over Co-Mn mixed oxides modified ZSM-5 zeolite membrane catalysts coated on stainless steel fibers. *Separation and Purification Technology*, 175, 213-221.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Ala' a, H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1143-1149.

