

Session II-1
(13:40~15:00 , B215)

透過冷壓技術資源化無機聚合轉爐石砂漿作為高壓地磚 Recycling Geopolymer BOF Slag Mortar as Compressed Paving Units through Cold-pressing Technique

蔡志達^{1*} 李韋皞² 鄭大偉³ 吳佳正⁴ 徐登科⁵ 張祖恩⁶

Chih-Ta Tsai^{1*} Wei-Hao Lee² Ta-Wui Cheng³

Chia-Cheng Wu⁴ Teng-Ker Hsu⁵ Juu-En Chang⁶

1. 國立成功大學永續環境實驗所 副研究員

Associate Research Fellow, Sustainable Environment Research Laboratories,
National Cheng Kung University

2. 國立臺北科技大學資源工程研究所 博士後研究員

Postdoctoral Fellow, Institute of Mineral Resources Engineering,
National Taipei University of Technology

3. 國立臺北科技大學資源工程研究所 教授

Professor, Institute of Mineral Resources Engineering,
National Taipei University of Technology

4. 中聯資源股份有限公司資源研發處 專業工程師

Professional Engineer, R&D Department, CHC Resources Corporation

5. 中聯資源股份有限公司資源技術室 主任

Director, Technology Office, CHC Resources Corporation

6. 國立成功大學環境工程學系 特聘教授

Distinguished Professor, Department of Environmental Engineering,
National Cheng Kung University

* Corresponding author: chihta.tsai@gmail.com

摘要

體積穩定性一直是轉爐石資源化作為水泥系複合材料最大的問題，經相關研究發現無機聚合技術係一兼具安定化與資源化轉爐石的新技術。本研究期望透過冷壓技術資源化無機聚合轉爐石砂漿作為高壓地磚，其中轉爐石細粒料使用率可達 75 %以上；若依據綠建材評定基準中高壓混凝土地磚之規定，則冷壓型無機聚合轉爐石高壓地磚組成原料中：轉爐石細粒料、水淬高爐石粉、燃煤飛灰等資源再生材料使用率達 99 %以上，不僅可有效資源化轉爐石細粒料，亦可增加資源再生材料之使用率，有效增加轉爐石細粒料資源化之多樣性，並提供戶外空間使用再生綠建材之選擇性，亦可提高轉爐石細粒料經濟價值，符合再生綠建材的精神。相關性能測試結果顯示，採用鹼液濃度 6、8M 的冷壓型無機聚合轉爐石高壓地磚，製作完成靜置 24 小時後的抗壓強度，即可符合 CNS 13295—「高壓混凝土地磚」中 B 級抗壓強度之要求，齡期 3 天時，即可達 A 級抗壓強度之要求；鹼液濃度 4M 的冷壓型無機聚合轉爐石高壓地磚，齡期 1 天的抗壓強度，即可符合 C 級抗壓強度之要求，齡期 3 天時，可符合 B 級抗壓強度之要求，齡期 7 天時，亦可達 A 級抗壓強度之要求；耐磨性亦均符合 CNS 13295—「高壓混凝土地磚」耐磨性之規定，此結果亦印證無機聚合物具備早強、高耐磨等特性。再經超音波波速量測、熱壓膨脹試驗，及浸水體積穩定性觀測與長期觀測（截至目前已逾 1 年），均顯示冷壓型無機聚合轉爐石高壓地磚具有良好的體積穩定性；且冷壓型無機聚合轉爐石高壓地磚亦具備低熱傳導率與遠紅外線特性，未來可將其資源化成為更高值化的產品。

關鍵詞：體積穩定性、轉爐石、無機聚合技術、高壓地磚、再生綠建材

壹、前言

轉爐石 (Basic Oxygen Furnace Slag) 係一貫煉鋼作業煉鋼廠轉爐煉鋼之副產品，在轉爐煉鋼過程中，透過通入純氧去除鋼水之含碳、矽，並加入其他調整成分，在出鋼之前添加過量之生石灰去除雜質。過程中生石灰因其多孔特性會吸附雜質結合形成轉爐石，會懸浮於鋼水上。最後分離轉爐石及鋼水，藉此達到去除雜質，純化鋼水之效果。平均每生產一噸鋼鐵，約產出105公斤之轉爐石^[1]。轉爐石具有高硬度、高比重、高強度及低磨損率等優秀之工程性質，作為逐漸匱乏之天然骨材替代品相當具有潛力及可行性。而根據統計，中鋼公司近年來轉爐石的年產量約有120-130萬公噸，中龍公司亦產出約24萬公噸，轉爐石佔一貫作業製程副產物年產量百分比的第二大（約20%），且比例逐年增加，至2011年國內轉爐石年產量已達150萬公噸以上^[2]，如此龐大之產量使轉爐石急需一資源再生利用途徑。

轉爐石本身具有潛水硬性，可微量摻進水泥中，減少水泥之用量。另因轉爐石本身含未反應之石灰，本身呈高鹼性，可中和土壤之酸性，且轉爐石中含有之微量元素，可促進農作物之生長^[3]；另根據國內2001年至2008年轉爐石資源化之統計數據，其中海事工程應用佔20.4%，利用比率最高為便道整地之52.5%，填方工程達12.3%，其它利用達14.8%^[4]。以再利用比例而言，土木工程佔最大宗，而再利用或資源化作為水泥系材料的比例則持續下降。主要係由於轉爐石於造渣過程中，無法完全將鋼水與爐渣完全分離，故轉爐石中往往含有大量的鐵。而為了確保鋼水之純度，在造渣過程中，會添加過量之生石灰，導致造出來的轉爐石中含有大量未反應之游離氧化鈣（f-CaO）。游離氧化鈣係一活性較大之物質，在空氣容易與水氣及二氧化碳反應消解為氫氧化鈣（Ca(OH)₂）及碳酸鈣（CaCO₃），導致體積膨脹，其體積穩定性不佳則造成工程應用上困難，阻礙其資源化途徑。目前轉爐石主要用在回填，與將其破碎後，篩分出粗粒料部分（粒徑大於No.4篩，即4.75 mm），作為瀝青混凝土（AC）粒料使用，惟轉爐石作為回填使用時，常常因其膨脹特性遭受質疑；而轉爐石AC路面刨除料回收再利用（2、3、4...∞次 Recycling）亦是另一個亟需解決的問題，另每年仍有超過60萬公噸之轉爐石細粒料（粒徑小於No.4篩），由於其粒徑過細，較不適合作為AC粒料使用，而轉爐石細粒料本身又具有高膨脹之特性，因此無法有效再利用，故尋找一有效的轉爐石安定化技術是現今轉爐石資源化之一重大課題。

無機聚合材料（Geopolymer）最早是由法國科學家Davidovits在1979年所提出，為一種三維架狀的鋁矽酸鹽物質，其結構為矽氧四面體（SiO₄）與鋁氧四面體（AlO₄），共用氧原子相互鍵結形成Si-O-Al之封閉的架狀結構^[5-6]，為類似沸石（Zeolite）的一種三維架構鋁矽酸鹽材料，故其具有優良的耐火絕熱、抗酸鹼性與機械性質（見圖1）。在室溫下硬化時間約為1.5-2.0小時，而4小時後即有80%以上之抗壓強度。其與水泥最大不同是水泥硬化後鍵結形式為水化鍵結，而無機聚合物則是化學鍵結（共價鍵）。無機聚合材料主要為非晶質（Amorphous）或半晶質（semi-crystalline）之物質，此材料在合成的過程中，通常使用鋁矽酸鹽原料（變高嶺土、燃煤飛灰或水淬高爐爐石粉）藉由鹼金屬氫氧化物水溶液或鹼金屬矽酸鹽水溶液使顆粒表面之矽、鋁離子溶出，形成鋁矽酸鹽聚合膠體，最後再與未反應之固體顆粒進行縮聚作用後，固化形成無機聚合材料，此反

應可在常溫下進行^[7]。無機聚合材料之原料選用之範圍相當廣泛，凡是富含矽、鋁元素之礦物及廢棄物皆可，但這些添加物在鹼性溶液中需有良好之溶解度。無機聚合物之添加物可分為3大類，分別為：(1) 無機聚合液（Geopolymer Liquor）：以矽酸鈉溶液為主，其用途主要為提供Si作為膠結劑（Binders）；(2) 惰性添加物（Inactive Filler）：惰性添加物主要是選用富含可溶性矽及鋁鹽類之礦物或廢棄物粉末，例如：石英、高嶺石、礦山廢料或廢棄污泥等；(3) 活性添加物（Active Filler）：主要採用如變高嶺石、燃煤飛灰、水淬高爐爐渣、廢玻璃等具有活性之添加物，其目的在於加強固結作用。除了上述三種物質外，還必須添加適量之鹼性溶液以利粉末中之 Si、Al 元素溶出並形成膠狀物質，在過去研究中，多使用KOH 或NaOH。

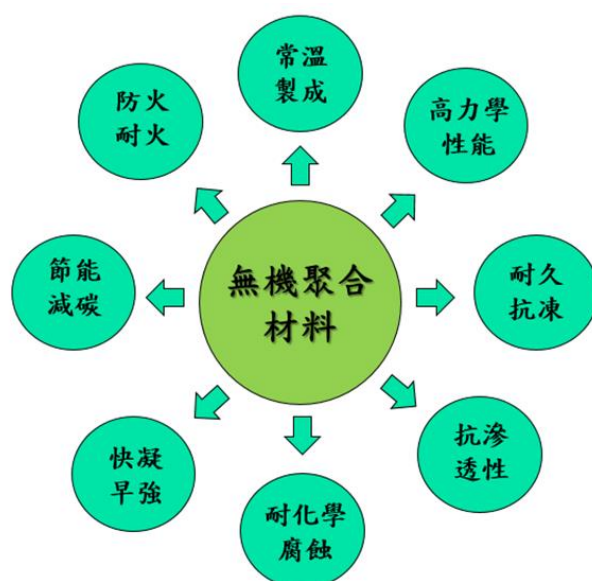


圖 1 無機聚合材料之特性

由於無機聚合材料的基本原料取得容易，製程及設備簡單，在常溫環境下即可製得，因此逐漸受到各界的重視，將其發展成為新一代環保綠色材料深具潛力。無機聚合技術製程中含有許多游離矽，游離矽可以將轉爐石中游離氧化鈣(f-CaO)或游離氧化鎂(f-MgO)反應成為穩定的化合物，故可有效安定化轉爐石，其反應機理如圖2^[8]所示。國立臺北科技大學鄭大偉教授的研究團隊，已將原始轉爐石細粒料與無機聚合綠色水泥進行混拌，製備為無機聚合轉爐石砂漿，再透過CNS 1258之高壓蒸煮試驗，進行無機聚合轉爐石砂漿體積穩定性測試，試驗結果如圖3所示^[8]。實驗結果顯示，轉爐石細粒料於無機聚合材料系統中，具相當良好之體積穩定性，長度與體積變化率均相當小（符合CNS 1258要求），由此可證實無機聚合系統具安定化轉爐石膨脹之特性^[8-9]。另北科大研究團隊亦進行CNS 1258試驗前後，無機聚合轉爐石砂漿試體抗壓強度之變化測試，試驗結果顯示（見圖4），無機聚合轉爐石砂漿抗壓強度隨著齡期增加持續成長；另由於高壓蒸煮有助於無機聚合反應進行，且無機聚合系統具安定化轉爐石膨脹之能力，使得CNS 1258試驗後，無機聚合轉爐石砂漿抗壓強度較高壓蒸煮前高^[10]。

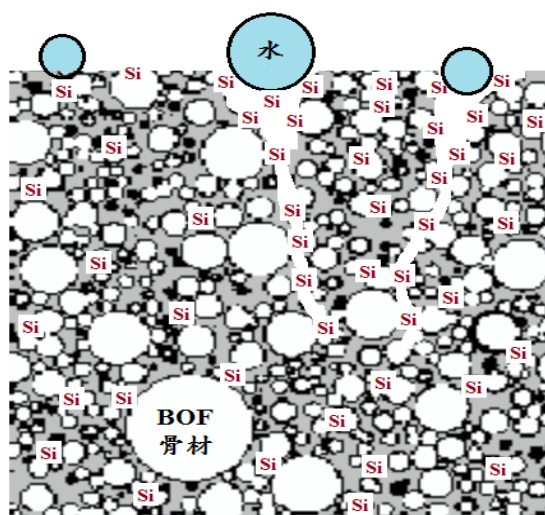


圖 2 無機聚合材料安定化轉爐石之反應機理示意圖^[8]



熱壓膨脹試驗前



熱壓膨脹試驗後

圖 3 無機聚合轉爐石砂漿 (7d) 熱壓膨脹試驗結果^[8]

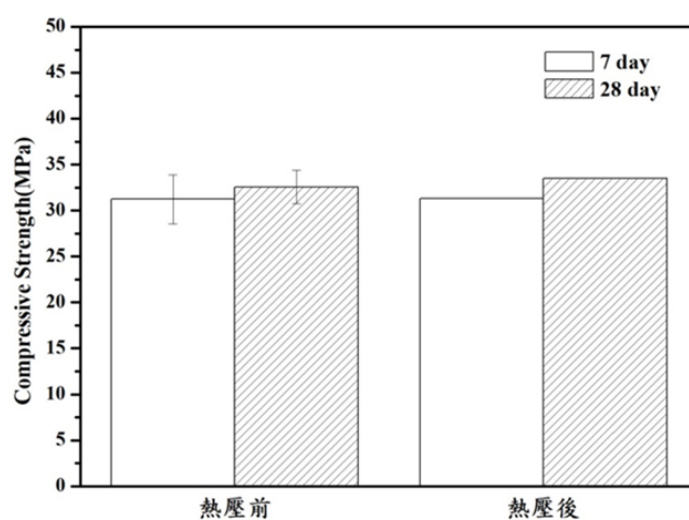


圖 4 熱壓膨脹試驗前後無機聚合轉爐石砂漿抗壓強度變化^[10]

冷壓資源化技術^[11]乃基於材料基本原理(愈緻密其強度等相關性質愈佳)^[12]與複合材料^[13]的觀念,依據再生資材的材料特性,導入水泥化學及卜作嵐材料間互制特性^[14-15],藉

以改善其界面性質，所開發出兼具低耗能、低CO₂排放的資源化技術。另建築技術規則，已增列綠建材戶外空間使用比例—「建築物戶外地面扣除車道、汽車出入緩衝空間、消防車輛救災活動空間及無須鋪設地面材料部分，其地面材料之綠建材使用率應達百分之十以上。」基於上述緣由，本研究期望採用無機聚合技術配合冷壓技術資源化轉爐石細粒料所開發之高壓地磚，期望至少可符合CNS 13295—「高壓混凝土磚」中B級抗壓強度（抗壓強度平均值應在50 MPa以上，且不得有任一試樣測試值低於45 MPa）。日後可作為供戶外空間使用之高壓地磚再生綠建材，另無機聚合材料具低熱傳導率，且轉爐石具備遠紅外線特性，未來可將其資源化成為更高值化的功能性建材。如此不僅能增加轉爐石細粒料資源化途徑，與可供戶外空間使用再生綠建材之選擇性，亦可提升轉爐石細粒料經濟價值，有效達成「廢棄物零污染、零掩埋及資源化」之目標，促進資源有效利用，降低廢棄物對環境之負荷。

貳、實驗方法

2-1 實驗材料

1. 水淬高爐石粉：係由中國鋼鐵公司所生產之水淬高爐石，經中聯資源公司研磨成細粉狀，產品名稱為 S4000 水淬爐石粉，相關性質符合 CNS 12549-「混凝土及水泥砂漿用水淬高爐爐渣粉」之規定。
2. 燃煤飛灰：採用台電興達廠所生產之 F 級燃煤飛灰，相關性質符合 CNS 3036-「混凝土用飛灰及天然或煅燒卜作嵐攪和物」之規定。
3. 鹼性溶液：係由國立臺北科技大學鄭大偉教授研究團隊技術移轉的欣得實業股份有限公司所購得，鹼液的 SiO₂/Na₂O 為 1.28；SiO₂/Al₂O₃ 為 50，鹼液濃度為 4M、6M、8M，及 12M。
4. 轉爐石細粒料：係由中國鋼鐵公司所生產之轉爐石，經中聯資源公司破碎篩分後所提供。轉爐石細粒料 OD 狀態比重為 3.19，吸水率約 3.0 %，單位重為 2010 kg/m³。表 1 為轉爐石細粒料成分分析結果，以 CaO 與 Fe₂O₃ 為主，其中游離氧化鈣（f-CaO）含量約為 4.7 %；其粒徑分佈如圖 5 所示。由於轉爐石細粒料係由中聯資源公司經破碎篩分後所提供，並未經過一定的水洗過程，因此小於 No.50 篩（0.3 mm）含量較高，超過 CNS 1240 規定之上限值，但由於這些小於 No.50 篩（0.3 mm）的轉爐石細粒料含有 CaO 與 SiO₂ 成分，未來將參與無機聚合反應，故對本研究影響性相對較低。

表 1 轉爐石細粒料成分分析結果

組成成分	含量 (%)	組成成分	含量 (%)	組成成分	含量 (%)
Fe ₂ O ₃	24.1	MnO	2.3	Na ₂ O	4.0
CaO	37.1	Al ₂ O ₃	4.2	f-CaO	4.7
SiO ₂	9.4	MgO	7.1	L.O.I	0.8

（中聯資源股份有限公司提供）

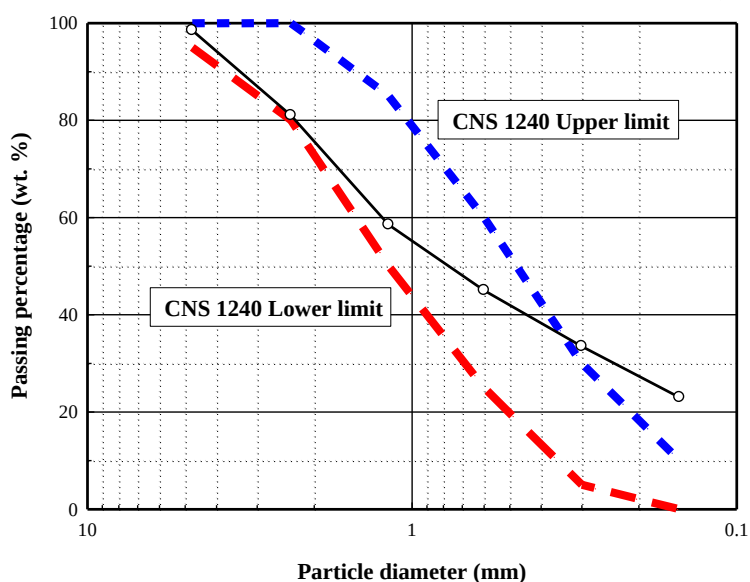


圖 5 轉爐石細粒料之粒徑分佈圖

2-2 冷壓資源化製磚技術

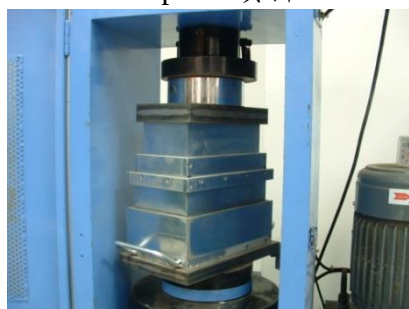
本研究採用內政部建築研究所補助計畫所開發成功的冷壓資源化製磚技術^[16]，此製磚方式係利用自行開發的冷壓型高壓地磚模具，經簡單的填料、加壓成型、退模等程序，即可成功完成冷壓型高壓地磚製作，如圖 6 所示。



Step 1：填料



Step 2：安裝加壓模



Step 3：加壓成型



Step 4：退模

圖 6 冷壓型高壓地磚製作程序

2-3 配比設計

本研究冷壓型無機聚合轉爐石 (Geopolymer BOF, GP BOF) 高壓地磚配比係依據緻密配比邏輯所設計^[17-18]，惟緻密配比邏輯係根據水泥系材料所發展，因此本研究根據無機聚合物組成材料將緻密配比邏輯，再演繹以適合無機聚合物系材料配比使用。無機聚

合系混凝土組成材料：粗骨材、細骨材、燃煤飛灰、水淬高爐石粉、鹼液、抗裂粉體、緩凝劑；而一般常見之混凝土組成材料：粗骨材、細骨材、水泥、燃煤飛灰、水淬高爐石粉、水及強塑劑（Superplasticizer, SP），就緻密配比邏輯而言，無機聚合物混凝土與水泥系混凝土之差異如下表 2 所示。

表2 無機聚合系與水泥系混凝土之差異

	無機聚合系混凝土	水泥系混凝土
骨材系統	粗骨材、細骨材、 抗裂粉體、	粗骨材、細骨材、 燃煤飛灰
漿體系統	燃煤飛灰、水淬高爐石粉、 鹼液、緩凝劑、骨材含水量	水泥、水淬高爐石粉、 水、強塑劑

冷壓型 GP BOF 高壓地磚配比係採用經再演繹的緻密配比邏輯，選用參數為：水淬高爐石粉：燃煤飛灰=5：5；鹼液濃度 4M、6M、8M、12M、（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.28$ ； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ ）、液灰比（L/S）=0.45、0.50、0.55、0.60、0.65，進行配比設計，如表 3 所示。表中顯示，轉爐石細粒料使用率均達 75 % 以上；若依據綠建材評定基準中高壓混凝土地磚之規定：「回收材料除水泥外之比率為，A 級：20 % 以上、B 級：30 % 以上、C 級：50 % 以上」^[19]，本研究採用無機聚合技術與轉爐石細粒料所製作之冷壓型高壓地磚組成原料中：轉爐石細粒料、水淬高爐石粉、燃煤飛灰等資源再生材料使用率達 99 % 以上，不僅可有效資源化轉爐石細粒料，亦可增加資源再生材料之使用率。

表 3 本研究冷壓型 GP BOF 高壓地磚配比

鹼液 濃度	漿量 n	液灰比 L/S	灰砂比	配 比 (kg/m^3)			
				Slag	Fly ash	BOF 細粒料	抗裂粉體
12 M	1.00	0.45	1 : 4.215	238.41 (9.53)	238.41 (9.53)	2010.00 (80.37)	14.00 (0.56)
12 M	1.00	0.55	1 : 4.628	217.13 (8.83)	217.13 (8.83)	2010.00 (81.76)	14.00 (0.57)
12 M	1.00	0.65	1 : 5.042	199.34 (8.23)	199.34 (8.23)	2010.00 (82.97)	14.00 (0.58)
12 M	1.05	0.50	1 : 4.094	238.64 (9.76)	238.64 (9.76)	1954.14 (79.91)	14.00 (0.57)
12 M	1.05	0.60	1 : 4.477	218.25 (9.08)	218.25 (9.08)	1954.14 (81.27)	14.00 (0.58)
12 M	1.10	0.50	1 : 3.797	250.00 (10.36)	250.00 (10.36)	1898.28 (78.69)	14.00 (0.58)
12 M	1.10	0.60	1 : 4.151	228.65 (9.65)	228.65 (9.65)	1898.28 (80.11)	14.00 (0.59)
12 M	1.20	0.50	1 : 3.275	272.73 (11.63)	272.73 (11.63)	1786.56 (76.15)	14.00 (0.60)
12 M	1.20	0.60	1 : 3.581	249.43 (10.85)	249.43 (10.85)	1786.56 (77.70)	14.00 (0.61)
4 M	1.20	0.50	1 : 3.447	259.17 (11.18)	259.17 (11.18)	1786.56 (77.04)	14.00 (0.60)
6 M	1.20	0.50	1 : 3.394	263.20 (11.31)	263.20 (11.31)	1786.56 (76.78)	14.00 (0.60)

8 M	1.20	0.50	1 : 3.356	266.14 (11.41)	266.14 (11.41)	1786.56 (76.58)	14.00 (0.60)
-----	------	------	-----------	-------------------	-------------------	--------------------	-----------------

註：()中係指各組成固體材料之重量百分率

叁、結果與討論

3-1 成型應力與最適液灰比探討

本研究採用冷壓資源化技術製作高壓地磚，其成型應力與高壓地磚組成材料含水率之相互關係，影響冷壓型高壓地磚性質甚鉅：因為高壓地磚加壓成型時，若組成材料含水率太低，則不易成型，即使採用較高的成型應力，於解壓過程，將因毛細孔隙吸水產生張力作用，使得高壓地磚產生裂縫；反之當加壓成型時，若組成材料含水率過高，於加壓成型過程容易產生壓密排水現象^[20]，所排出的水將形成弱面，進而影響其相關性質。惟本研究係採用無機聚合技術與冷壓技術資源化轉爐石細粒料作為高壓地磚，於無機聚合物系統中，並未直接使用水，而是使用鹼液與液灰比來控制工作性，因此先選用水淬高爐石粉：燃煤飛灰=5：5；鹼液濃度12M、液灰比 (L/S) =0.45、0.50、0.55、0.60、0.65等9組配比（詳表3中鹼液濃度12M之配比），進行成型應力與最適液灰比探討，另由於轉爐石細粒料中仍含有粒徑較大的顆粒（No.4、No.8、No.16號篩），故採用35 MPa的成型應力。試驗結果顯示，9組配比均可成功製作冷壓型高壓地磚，如圖7所示。

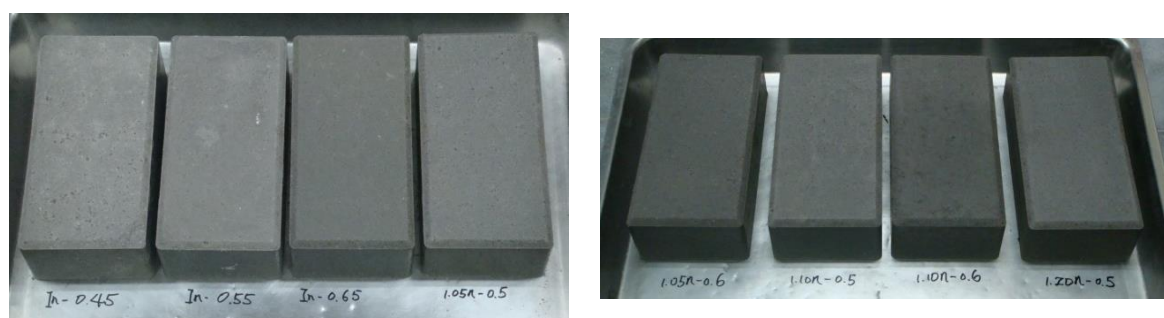


圖 7 冷壓型 GP BOF 高壓地磚成型應力與最適液灰比測試結果-1

其中漿量1.00n，液灰比0.45的配比太乾，組成材料間黏結力較不足，導致高壓地磚退模時容易缺角（見圖8-a）；而漿量1.20n，液灰比0.60的配比太濕，於加壓成型過程容易產生壓密排水現象，高壓地磚表面的細顆粒材料，容易因壓密排水現象而沾黏在模具上，導致高壓地磚表面平整性不佳（見圖8-b）。





(a) 配比漿量 1.00n，液灰比 0.45



(b) 配比漿量 1.20n，液灰比 0.60

圖 8 冷壓型 GP BOF 高壓地磚成型應力與最適液灰比測試結果-1

根據冷壓型GP BOF高壓地磚成型應力與最適液灰比測試結果，並於齡期6天時，進行配比漿量1.10n，液灰比0.5高壓磚抗壓強度試驗，試驗結果高達88.1 MPa，遠大於CNS 13295—「高壓混凝土地磚」中A級抗壓強度之要求（抗壓強度平均值應在65 MPa 以上，且不得有任一試樣測試值低於59 MPa）。決定調降鹼液濃度，再考量轉爐石細粒料體積穩定性，故選定配比參數為：漿量 $n=1.20$ ；水淬高爐石粉：燃煤飛灰=5：5；鹼液濃度4M、6M、8M；液灰比（L/S）=0.50（詳表3），進行冷壓型GP BOF高壓地磚製作（見圖9），並進行相關性能測試。



圖 9 4M、6M、8M、12M 冷壓型 GP BOF 高壓地磚成品

3-2 冷壓型GP BOF高壓地磚比重與吸水率

冷壓型GP BOF高壓地磚製作完成，靜置24小時後，移至實驗室陰涼處自然養護，於齡期28天時，參考CNS 488進行高壓地磚之比重、吸水率試驗，試驗結果如表4所示。表中顯示冷壓型GP BOF高壓地磚，烘乾狀態（OD）比重介於2.44-2.57之間；面乾內飽和狀態（SSD）比重介於2.51-2.61之間；吸水率均低於4.10 %。隨著鹼液濃度愈高，高壓地磚比重愈大，而吸水率愈低，係由於緻密配比邏輯屬體積法的配比設計方法，鹼液濃度愈高比重愈大，每 m^3 使用量愈高（詳表3）所致。

表 4 冷壓型 GP BOF 高壓地磚之比重與吸水率

	比重 (OD)	比重 (SSD)	吸水率 (%)
4 M	2.44	2.51	4.09
6 M	2.50	2.55	4.08
8 M	2.57	2.61	4.07

3-3 冷壓型 GP BOF 高壓地磚抗壓強度

冷壓型GP BOF高壓地磚製作完成，靜置24小時後，移至實驗室陰涼處自然養護，分別於齡期1、3、7、28、56、91、180、365天，依據CNS 13295進行高壓地磚之抗壓強度試驗，試驗結果如圖10所示。圖中顯示高壓地磚抗壓強度隨著齡期持續成長，係由於隨著齡期成長，無機聚合反應持續進行。圖10中亦顯示，鹼液濃度愈高其抗壓強度愈高，其中鹼液濃度8M的高壓地磚，製作完成靜置24小時後（齡期1天）的抗壓強度，即可符合CNS 13295—「高壓混凝土地磚」中B級抗壓強度（抗壓強度平均值應在50 MPa以上，且不得有任一試樣測試值低於45 MPa）之要求，齡期3天時，即可符合CNS 13295—「高壓混凝土地磚」中A級抗壓強度（抗壓強度平均值應在65 MPa以上，且不得有任一試樣測試值低於59 MPa）之要求；鹼液濃度6 M的高壓地磚，製作完成靜置24小時後（齡期1天）的抗壓強度，即接近B級抗壓強度之要求，齡期3天時，即可符合A級抗壓強度之要求；鹼液濃度4 M的高壓地磚，製作完成靜置24小時後（齡期1天）的抗壓強度，即可符合C級抗壓強度（抗壓強度平均值應在45 MPa以上，且不得有任一試樣測試值低於40 MPa）之要求，齡期3天時，即可符合B級抗壓強度之要求，齡期7天時，亦可符合A級抗壓強度之要求，係由於無機聚合物具有速凝、早強的特性。另依據綠建材評定基準中高壓混凝土地磚之規定：「回收材料除水泥外之比率為，A級：20 %以上、B級：30 %以上、C級：50 %以上」，本研究採用無機聚合技術與轉爐石細粒料所製作之冷壓型高壓地磚組成原料中：轉爐石細粒料、水淬高爐石粉、燃煤飛灰等資源再生材料使用率均達99 %以上，於齡期7天時，冷壓型GP BOF高壓地磚抗壓強度均可符合A級抗壓強度之要求，且於齡期365天時，高壓地磚抗壓強度均持續成長中。由冷壓型GP BOF高壓地磚抗壓強度試驗結果，亦顯示本研究採用無機聚合技術配合冷壓技術資源化轉爐石細粒料所開發之高壓地磚，未來量產時，不僅不需要浸水養護，藉由其速凝、早強的性能，亦可大大降低工廠倉儲與管理的壓力。

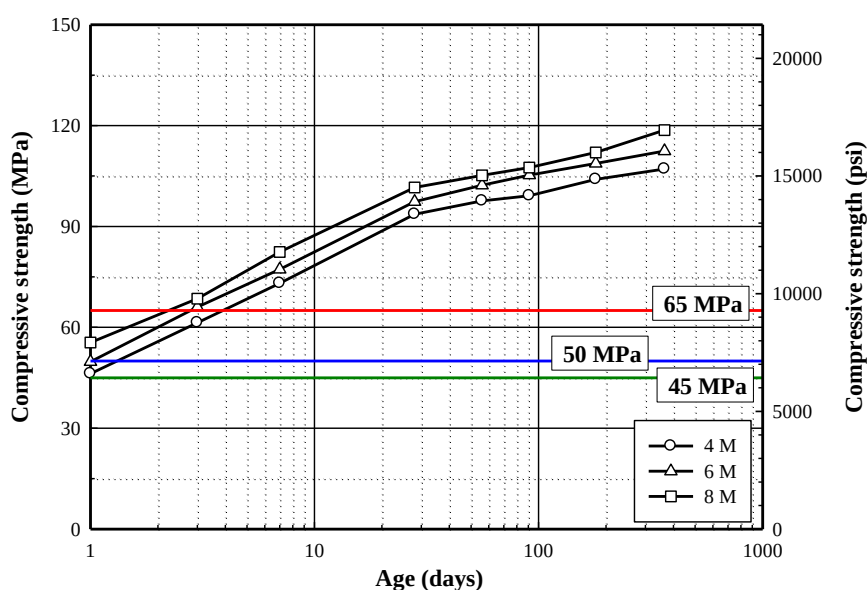


圖 10 冷壓型 GP BOF 高壓地磚抗壓強度成長關係

3-4 冷壓型 GP BOF 高壓地磚超音波波速量測

為確認冷壓型GP BOF高壓地磚內部，是否會因轉爐石細粒料膨脹反應而產生微裂縫，進而影響其整體性質，本研究根據ASTM C597，分別於齡期3、7、28、56、91、180、365天，進行高壓地磚超音波傳遞波速量測，以評估冷壓型GP BOF高壓地磚內部是否有微裂縫產生之情事。冷壓型GP BOF高壓地磚超音波波速量測結果，如圖11所示。圖中顯示高壓地磚超音波傳遞波速隨著齡期持續成長，係由於隨著齡期成長，無機聚合反應持續進行，至齡期365天時，冷壓型GP BOF高壓地磚內部，並未發生轉爐石細粒料膨脹反應而產生微裂縫，進而影響其整體性質之情事。圖11中亦顯示，鹼液濃度愈高其超音波傳遞波速愈快，係由於鹼液濃度愈高，其無機聚合反應愈快所致。另鹼液濃度8M，4、6M的高壓地磚分別於齡期56與91天後，其超音波傳遞波速可大於4000 m/s以上之高品質混凝土波速^[21-22]。

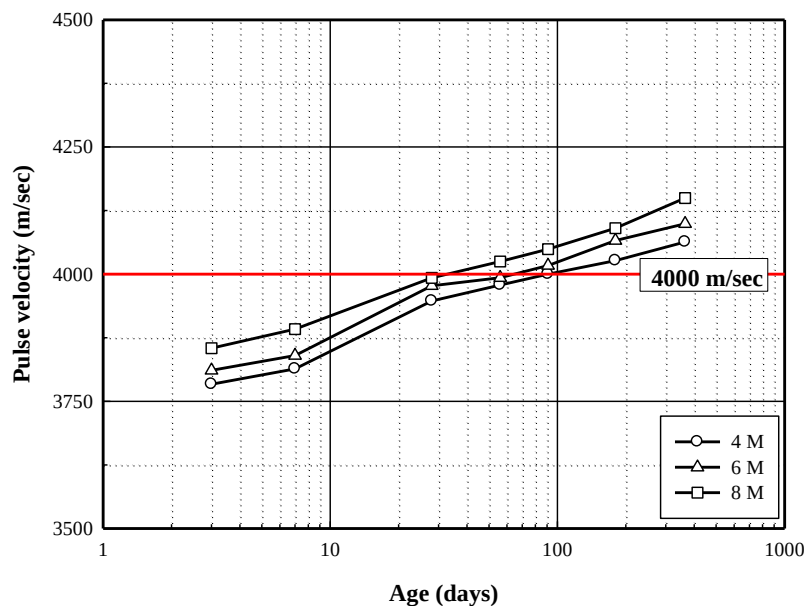


圖 11 冷壓型 GP BOF 高壓地磚超音波傳遞波速成長關係

3-5 冷壓型GP BOF高壓地磚耐磨性

冷壓型GP BOF高壓地磚製作完成，靜置24小時後，移至實驗室陰涼處自然養護，於齡期28天後，委由TAF認證與綠建材標章檢測實驗室，依據CNS 13297 混凝土製品耐磨性試驗法（噴砂法），進行冷壓型GP BOF高壓地磚耐磨性試驗，試驗結果如表5與圖12所示。試驗結果顯示本研究採用無機聚合技術配合冷壓技術，資源化轉爐石細粒料所開發之高壓地磚，其耐磨性能均符合CNS 13295—「高壓混凝土地磚」規範要求。

表5 冷壓型GP BOF高壓地磚耐磨性試驗結果

	4 M	6 M	8 M	CNS 13295規範值
厚度磨耗平均值 (mm)	2.13	2.44	1.88	≤3.00
磨耗體積損失 Ac (cm ³ /50cm ²)	10.67	12.22	9.40	≤15.00

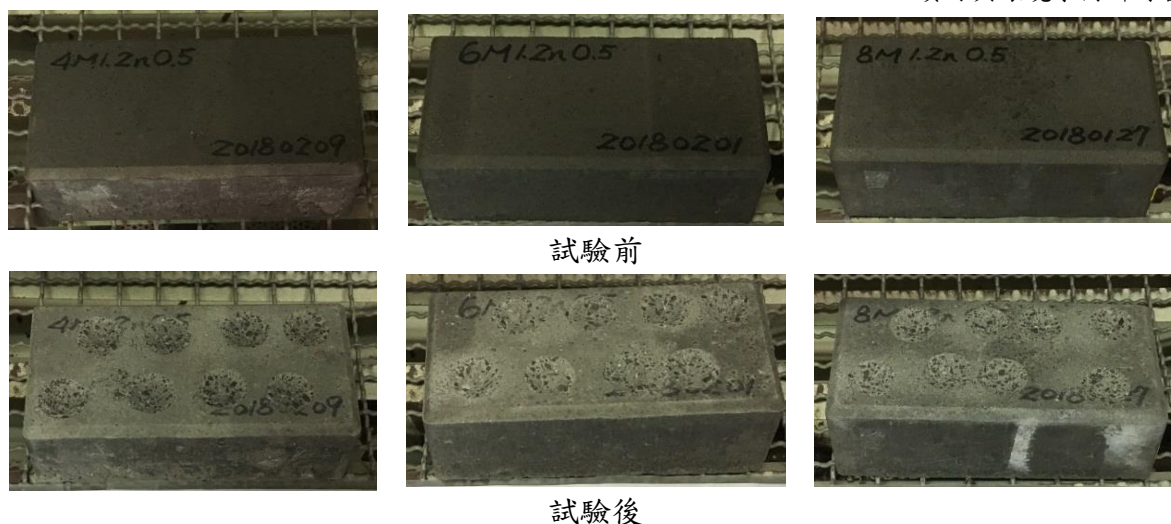


圖 12 冷壓型 GP BOF 高壓地磚耐磨性試驗前後照片

3-6 冷壓型GP BOF高壓地磚浸水體積穩定性觀測

冷壓型GP BOF高壓地磚製作完成，靜置24小時後，移至實驗室陰涼處自然養護7天後，將試驗之高壓地磚置於 $23\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ 的水中，並於高壓地磚浸入水中後1、3、7、28、56、91、180、365天，觀測其表面是否因膨脹而產生裂縫，甚至崩解，並拍照與記錄之，且長期持續觀測。試驗結果如圖13所示，圖中顯示，冷壓型GP BOF高壓地磚浸入水中後，截至目前已超過365天，均無因膨脹而產生裂縫，甚至崩解的情事發生。

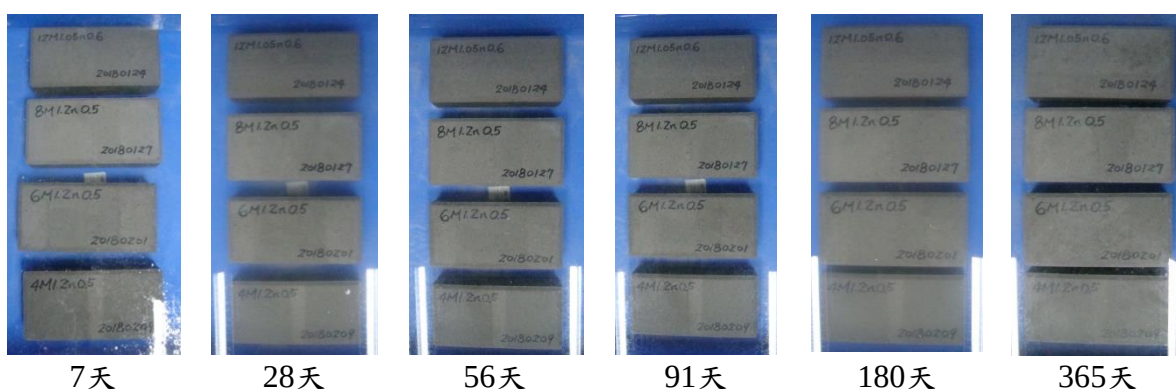


圖13 冷壓型GP BOF高壓地磚浸水體積穩定性觀測結果

3-7 冷壓型GP BOF高壓地磚熱壓膨脹試驗

表 6 與圖 14 為冷壓型 GP BOF 高壓地磚熱壓膨脹試驗結果，表 6 中顯示，本研究採用三種不同鹼液濃度（4、6、8M）所製作的冷壓型 GP BOF 高壓地磚，具有良好的體積穩定性，熱壓膨脹試驗前後高壓地磚長（L）、寬（W）、厚（T）的長度變化率均遠小於 CNS 1258 規範要求之 0.8 %，即使經過計算所求得的體積變化率，亦小於 0.8 %。另由圖 14 顯示，經熱壓膨脹試驗後，除了高壓地磚表面會有些許小爆點外，整體性相當良好，亦無因轉爐石細粒料膨脹而產生裂縫，甚至崩解的情事發生。若與轉爐石細粒料水泥砂漿相較（熱壓膨脹試驗後，試體崩解），不僅顯示本研究採用無機聚合技術配合冷壓技術，資源化轉爐石細粒料所開發之高壓地磚具有良好的體積穩定性，亦證明無機聚合物對轉爐石細粒料有極佳的安定化能力。

表6 冷壓型GP BOF高壓地磚熱壓膨脹試驗結果

4M	L1	L2	W1	W2	T1	T2
長度變化率 (%)	0.125	0.120	0.159	0.179	0.084	0.034
體積變化率 (%)	0.35					
6M	L1	L2	W1	W2	T1	T2
長度變化率 (%)	0.180	0.110	0.129	0.169	0.181	0.082
體積變化率 (%)	0.43					
8M	L1	L2	W1	W2	T1	T2
長度變化率 (%)	0.115	0.065	0.348	0.149	0.117	0.033
體積變化率 (%)	0.41					

另本研究為確認冷壓型GP BOF高壓地磚內部，是否會因高溫高壓環境，催化轉爐石細粒料膨脹，導致微裂縫產生，進而影響其整體性質，根據ASTM C597於熱壓膨脹試驗前後，進行高壓地磚超音波傳遞波速量測，試驗結果顯示，熱壓膨脹試驗後高壓地磚的超音波傳遞波速均高於熱壓膨脹試驗前（見表7），係由於高溫高壓環境將使無機聚合反應更完全，且冷壓型GP BOF高壓地磚內部，並未因高溫高壓環境，催化轉爐石細粒料膨脹，導致產生微裂縫的情事，亦再次證明無機聚合物對轉爐石細粒料有極佳的安定化能力。

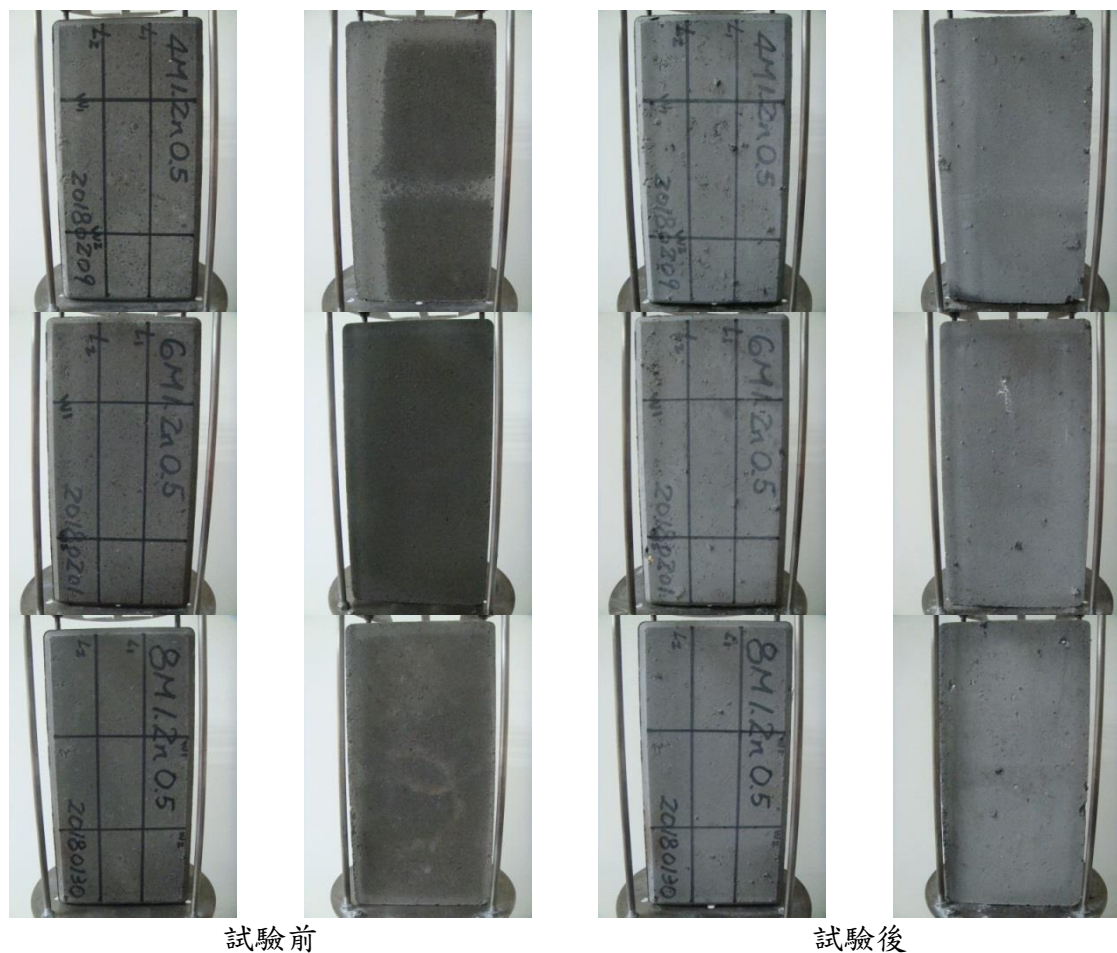


圖 14 冷壓型 GP BOF 高壓地磚熱壓膨脹試驗前後照片

表 7 冷壓型 GP BOF 高壓地磚熱壓膨脹試驗前後超音波傳遞波速比較

	4 M	6 M	8 M
試驗前超音波波速 (m/s)	3947.24	3977.18	3992.63
試驗後超音波波速 (m/s)	3958.78	3981.55	3997.01

3-8 冷壓型GP BOF高壓地磚初步成本估算

若依據目前水淬高爐石粉價格每公斤約為 1.2 元；燃煤飛灰價格每公斤約為 0.6 元；抗裂粉體價格每公斤約為 5.0 元，依據表 3 之配比，估算本研究採用無機聚合技術配合冷壓技術，資源化轉爐石細粒料所開發之高壓地磚塊組成材料成本約為 4M：3776.1 元/m³，4.53 元/塊；6M：4228.6 元/m³，5.08 元/塊；8M：4674.2 元/m³，5.61 元/塊。若加上每公噸轉爐石細粒料處理費補貼約 200 元、機械設備折舊、人員管銷費用、及通路費用等，與大賣場一般混凝土高壓地磚售價（18 元/塊）及新竹市政府公告之 106 年度常用各類型工程項目之統一單價，B 級磚約為 13333 元/m³；C 級磚約為 13167 元/m³ 相較，而本研究採用無機聚合技術配合冷壓技術，資源化轉爐石細粒料所開發之冷壓型 GP BOF 高壓地磚（A 級磚）應該具相當之競爭性。

肆、結論與建議

1. 經再演繹後的緻密配比邏輯亦適用於無機聚合材料配比設計。
2. 冷壓型 GP BOF 高壓地磚中，轉爐石細粒料使用率均達 75 % 以上；若依據綠建材評定基準中高壓混凝土磚之規定：「回收材料除水泥外之比率為，A 級：20 % 以上、B 級：30 % 以上、C 級：50 % 以上」，本研究採用無機聚合技術與轉爐石細粒料所製作之冷壓型高壓地磚組成原料中：轉爐石細粒料、水淬高爐石粉、燃煤飛灰等資源再生材料使用率達 99 % 以上，不僅可有效資源化轉爐石細粒料，亦可增加資源再生材料之使用率。
3. 本研究所開發之 GP BOF 高壓地磚，鹼液濃度 6M、8M：齡期 1 天，可達 B 級磚抗壓強度要求；齡期 3 天，可達 A 級磚抗壓強度要求；鹼液濃度 4M：齡期 1 天，可達 C 級磚抗壓強度要求；齡期 3 天，可達 B 級磚抗壓強度要求；齡期 7 天，可達 A 級磚抗壓強度要求。且均無須依據水泥系材料浸泡於 23±2.0℃ 飽和石灰水中養護。
4. 根據 GP BOF 高壓地磚抗壓強度成長、超音波波速量測、浸水體積穩定性觀測、熱壓膨脹試驗，均顯示 GP BOF 高壓地磚具有良好的體積穩定性，且內部應無因膨脹作用而產生微裂縫，進而影響其整體性質之情事發生。
5. GP BOF 高壓地磚組成材料成本約為 3776.1-4674.2 元/m³（4.53-5.61 元/塊），若加上機械設備折舊、人員管銷費用、及通路費用等，與大賣場一般高壓混凝土磚售價（18 元/塊）相較，應該具相當之競爭性。
6. GP BOF 高壓地磚亦具備低熱傳導率與遠紅外線特性，未來可將其資源化成為更高值化的功能性建材。

誌 謝

本研究有幸獲得科技部-「轉爐石安定化新技術及其高值化循環製程開發(1/2)」MOST 106-3114-E-027-001，「轉爐石安定化新技術及其高值化循環製程開發(2/2)」MOST 107-2218-E-027-006，及中聯資源股份有限公司經費支持，方使本研究得以順利完成，謹此致謝。

參考文獻

- [1] 李育成、楊金成、蔡立文、俞明塗(2014)：轉爐渣改質技術在中鋼之應用與突破，*礦冶*，第五十八卷，第四期，第 23-32 頁。
- [2] 中聯資源股份有限公司網站(2011)：<http://www.chc.com.tw/>。
- [3] 廖秋榮(2008)：農路鋪設中鋼公司轉爐石之環境相容性評估，*轉爐石應用與管理研討會暨圓桌會議*，第 144-152 頁，台北。
- [4] 陳信榮(2008)：中鋼轉爐石產出、應用回顧與展望，*轉爐石應用與管理研討會暨圓桌會議*，第 28-30 頁，台北。
- [5] Xu H. and Van Deventer J. S. J. (2000): Thegeopolymerisation of alumini-silicate minerals, *International Journal Minerals Process*, 59, pp. 247-266.
- [6] Schmücker M. and Mackenzie K. J. D. (2005): Microstructure of sodium polysialatesiloxo geopolymer, *Ceramics International*, 31, pp. 433-437.
- [7] Hajimohammadi A., Provis J. L., Van Deventer J. S. J. (2008): One-Part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, pp. 9396-9405.
- [8] 鄭大偉、李韋嶸、胡庭凱、林冠宇、蔡志達、吳佳正、徐登科、許伯良、張祖恩、林凱隆、陳貞光(2018)：轉爐石安定化及資源化新技術－無機聚合技術，*礦冶*，第六十二卷，第二期，第 40-52 頁。
- [9] 鄭大偉、李韋嶸、林冠宇、蔡志達、吳佳正、張祖恩、林凱隆、陳貞光(2018)：煉鋼轉爐石之無機聚合安定化技術開發，*礦冶*，第六十二卷，第四期，第 1-18 頁。
- [10] 胡庭凱（鄭大偉指導，2018）：轉爐石安定化可行性之研究，國立臺北科技大學資源工程研究所碩士論文，台北。
- [11] Tsai, C. T. (2012): *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*: Chapter 5 Cold-Bonding Technique – A New Approach to Recycle Innocuous Construction Residual Soil, Sludge, and Sediment as Coarse Aggregates, InTech, Rijeka, Croatia.
- [12] Dowling, N. E. (1993): *Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue*, Englewood Cliffs, NJ.
- [13] Gibson, R. F. (1994): *Principles of composite material mechanics*, Detroit, Michigan.
- [14] Mindess, S. and J. F. Young (1981): *Concrete*, Englewood Cliffs, NJ.
- [15] Mehta, P. K. (1986): *Concrete-structure, properties and materials*, Englewood Cliffs, NJ.
- [16] 張祖恩、陳文卿、蔡志達等人(2011)：建築廢棄物再生循環技術開發與推廣應用計畫，內政部建築研究所補助計畫成果報告，台北。

- [17] Tsai, C. T., L. S. Li, C. C. Chang, C. L. Hwang (2009): Durability design consideration and application of steel fiber reinforced concrete in Taiwan, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 34(1B), pp.57-79.
- [18] Tsai, C. T., G. T. C. Kung, C. L. Hwang (2010): Use of high performance concrete on rigid pavement construction for exclusive bus lanes, *Journal of Construction and Building Materials*, 24(5), pp.732-740.
- [19] 何明錦(2015)：綠建材解說與評估手冊 2015 年更新版，內政部建築研究所，台北。
- [20] Holitz, R. D. and W. D. Kovacs (1986): *An introduction to geotechnical engineering*, New York.
- [21] 黃兆龍、許桂銘(1991)：超音波在混凝土內傳遞行為及其應用，*建築學報*，第四期，第 83-99 頁。
- [22] 李隆盛、黃兆龍、張大鵬(1998)：由超音波速評估高性混凝土抗壓強度品質，*中國土木水利學刊*，第十卷，第四期，第 591-594 頁。

鋼筋混凝土透水地磚試驗研究 Research on Reinforced Concrete Permeable Paving Bricks

羅健勇¹ 王錦華² 江榮溪³

Luo, Jian-Yong¹, Wang, Chin-Hua² Chiang, Jung-Hsi

1 土木包工業負責人 大漢土環系碩士

Master, Department of Civil Engineering & Environmental Resource

Management, Institute of Dahan Technology

2大漢技術學院土木工程與環境資源管理系 副教授

Associate Professor, Department of Civil Engineering & Environmental Resource

Management, Institute of Dahan Technology

3 大漢土環系碩士生

Graduate Student, Department of Civil Engineering & Environmental Resource

Management, Institute of Dahan Technology

摘要

目前在市場上所採用的透水地磚其抗壓強度、抗彎破壞載重及透水係數雖然能符合 CNS14995 透水混凝土地磚之要求，但經過使用一段時間之後，常出現破壞之情況。本研究希望改善透水混凝土低抗彎破壞載重的性質，採用 5mm 鋼線放置在透水混凝土地磚內，以提高透水磚之抗彎破壞載重。期望能藉由提升混凝土透水地磚之抗彎破壞載重，達到基地保水的功能外，也可解決路面及步道鋪面磚經常破壞須維修的缺點。試驗研究結果顯示：(1)30cmx30cmx8cm 之鋼筋混凝土透水磚，採用光面 9- ϕ 5mm 鋼線，可提高混凝土透水地磚之抗彎破壞載重，足以承載公路橋梁規範規定 HS20 之輪重。(2)混凝土透水磚抗彎破壞載重受到試體孔隙率影響，孔隙率低者其抗彎破壞載重較高。孔隙率越大，抗彎破壞載重越小。孔隙率約在 13% 以下，抗彎破壞載重較高。(3)鋼筋混凝土透水地磚試體抗彎破壞載重與孔隙率有很大之關係，製程上採直接控制試體重，才容易控制抗彎破壞載重。(4)增加細粒料之用量雖然提高混凝土抗彎破壞載重，但卻降低透水磚之透水係數。因此要適當控制細粒料之用量才能滿足抗彎破壞載重與透水係數之要求。

關鍵詞：透水地磚、鋼筋混凝土、透水係數。

一、前言

近年來極端氣候使國內外天然災害發生頻率與規模加劇，強降雨及颱風所帶來的雨水對台灣造成極大災害。因此開始在都市地區運用低影響城市開發技術工程設計，其中透水鋪面是一種模擬自然水文條件原理，實現雨洪控制與利用的一種雨水管理方法，此種方法就是增加鋪面透水性，故在都市規劃中妥善運用透水鋪面，以增加都市透水面積來降低對生態衝擊是極為重要課題。

永續都市與生態都市（eco-city）目前已成為世界先進國家都市發展之潮流與趨勢，配合國家推動之各項政策及目標，促使生態、藝術文化、美質與人性因子融入公共建設與城鄉環境當中，零污染綠色交通、綠建材等鋪裝材料亦重新受到重視。

目前在市場上所採用的透水地磚其抗壓強度、抗彎破壞載重及透水係數雖然能符合CNS14995 透水混凝土磚之要求，但經過使用一段時間之後，常出現破壞之情況(圖1及圖2)。這是因為混凝土抗拉強度約為抗壓強度之十分之一，再加上透水混凝土磚要求透水係數，因此其抗拉強度更低。本研究希望改善透水混凝土低抗彎破壞載重的性質，採用 $\phi 5\text{mm}$ 鋼線放置在透水混凝土磚內，以提高透水磚之抗彎破壞載重。期望能藉由提升混凝土透水地磚之抗彎破壞載重，達到基地保水的功能外，也可解決路面及步道鋪面磚經常破壞須維修的缺點。

本研究採用無細骨材混凝土、 $\phi 5\text{mm}$ 鋼線、強塑劑及無收縮水泥砂漿添加物製作 $30\text{cm} \times 30\text{cm} \times 8\text{cm}$ 之鋼筋透水混凝土磚，進行其抗彎破壞載重、抗壓強度及透水係數等試驗。



圖1 步道鋪面磚破壞



圖2 人行道高壓地磚破壞

二、文獻回顧

2.1 透水混凝土之定義及性質

行政院公共工程委員會公共工程施工綱要規範對於透水混凝土定義：「為由均勻級配之粗粒料、微量或無細粒料、且無足量之水泥砂漿之混凝土材料」[2]。潘昌林與鄭瑞濱[3]對透水混凝土之說明：「一種含有狹窄級配之粗骨材、微量或無細骨材、且無足量水泥漿之混凝土材料」。美國混凝土協會[4]：對透水混凝土的定義：「一種由水泥結合而成的開放級配混凝土」。中國建築科學研究院[5]：對透水混凝土的定義為「由水泥、粗骨材和水拌合而成的無砂混凝土」。日本混凝土協會[6]：對透水混凝土的定義為「擁有連續孔隙率20%的混凝土」。

透水混凝土使用與應用案例已大幅提高，然而國內外專家學者對其名稱與定義不盡相同，學名有透水混凝土(Porous concrete)、多孔隙混凝土(Pervious concrete)、無細骨材混凝土(No-fines concrete)、多孔連續綠化混凝土等。

綜整以上定義透水混凝土最明顯的特性為：

1. 透水混凝土單位重約在 $1400\sim 1900\text{Kg}/\text{m}^3$ 。
2. 熱傳導係數小。
3. 水泥用量少。
4. 水的毛細現象不顯。
5. 成型時側壓力小，可使用各種輕型模型盤版。
6. 表面存在蜂窩狀孔洞，表面抹平施工方便。

2.4 國內外透水鋪面相關研究

王建智[7]於淡海新市鎮試驗區分別鋪設三組不同鋪面架構進行入滲成效之研究，3組鋪面結構面層皆為連鎖磚，其土壤層結構分別為單一粒徑均質之石、砂及土進行試驗探討，經過5場有效獨立降雨事件，不論其透水成效或保水成效性，其由佳至差排序結果為砂>石>土，主要係因為當待測土壤為礫石時，雨水入滲會產生亂流現象，而造成整體成效折減之情形。

黃建達[8]於新店試驗規畫區分別鋪設透水瀝青、植草磚，雨量高達每小時119mm以上時，透水磚鋪面才會產生逕流現象。

陳忠麟[9]研究提出之「改良式硬底透水鋪面」，其鋪面滲透係數可達 $k=8.210\times 10^{-3}\text{cm/s}$ ，較大臺北區土壤滲透係數(k 約為 $1.195\times 10^{-3}\text{cm/s}$)為高，且為大臺北區土壤滲透係數之6.87倍，引導至土壤中，除了可降低氣溫，減緩都會區整體防洪效力之需求外，又具有補注地下水源、涵養地下微生物等功能。

Fassman[10]等人在Auckland, New Zealand地區監控2006至2008年間在200平方公尺透水鋪面試驗場址和850平方公尺傳統瀝青道路，在各自的降雨逕流量下，結果顯示儘管安裝在不透水路基土壤以及高坡度(6.0-7.4%)上，透水鋪面水文特性仍是優良的。

魏嘉慧[11]在透水鋪面結構設計中發現同樣交通量條件下，日本TA經驗法、AI法和AASHTO設計法之設計厚度差異不大，但因為鋪面浸水可能造成材料強度衰減，進而影響其結構性，因此透水性鋪面在國內多使用於廣場、人行道、停車場等低交通量地區，無法廣泛應用在一般市區道路。透水鋪面在水文應用方面，能達到基地保水，增加地下水補注能力，但長期使用下須注意保養維護保持鋪面透水成效。對於鋪面結構在鋪面長期浸水情況下，須注意浸水對鋪面材料強度影響。

朱弘道[12]採用三分石與六分石兩種單一粒徑之骨料作為粗骨材，將設計條件定為：目標孔隙率為30%與35%；水灰比為0.25、0.3與0.35；水泥漿量比為1.15、1.25與1.35，共36組配比條件，並進行流度試驗、透水試驗與抗壓強度試驗做為評估方法，期望能找出同時兼具工作性、透水性與強度之透水混凝土範圍。試驗結果顯示，三分石在目標孔隙率30%、水灰比0.35及水泥漿量比1.35時，具有平均最佳抗壓強度 $275\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，且其平均透水係數為 $0.052\text{ cm}/\text{sec}$ ；六分石之平均最佳抗壓強度則在目標孔隙率30%、水灰比0.35及水泥漿量比1.35時，其值為 $286\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，且其平均透水係數為 $0.019\text{ cm}/\text{sec}$ 。皆大於規範規定抗壓強度 $210\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，透水係數 $0.01\text{ cm}/\text{sec}$ 之要求。為性能優良之透水混凝土，可供工程界參考使用。

黃振揚[13]採用材料配比為爐石粉10%、骨材粒徑混合比#4(65%)+ #8(25%)+ #16(10%)，試體成形法採用三層，每層壓25下，依此配比產製透水磚的抗壓強度為 $309.2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、抗彎強度 $60.2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、透水係數 $0.0326\text{ cm}/\text{sec}$ 、孔隙率13.22%，達到CNS14995「透水性混凝土磚」的強度與透水率的要求。透水磚鋪面經降雨平台模擬降雨時所達到的逕流臨界點為流量 $400\text{ cm}^3/\text{sec}$ 、瞬時降雨強度 $1.98\text{mm}/\text{min}$ 、現地透水量 $6000\text{ml}/\text{sec}$ 、透水率 $5442.1\text{mm}/\text{hr}$ ，相當於一小時累積雨量119mm。即降雨量達每小時119mm以上時，透水磚鋪面才會產生逕流現象。

參、研究方法

3.1 試驗材料：

(1)水泥：採用亞洲水泥公司出品之 Type I 型波特蘭水泥，比重為 3.15。(2)3/8" 粒石。(3)#4 粒石。(4)#8 粒石。(5)#16 粒石。(6)添加物-強塑劑，屬天然活性劑，為造紙工業之副產品。(7)無收縮水泥砂漿：優泥企業有限公司出品之優泥 UN-750 為高強度無收縮水泥砂漿，28 天抗壓強度超過 10000psi，無毒性、無腐蝕性、不含氯化物及金屬成分。(8)5mm 鋼線：降伏強度為 6400 kgf/cm²，抗拉強度為 7146 kgf/cm²。

3.2 試體之設計

本研究主要是提高混凝土透水地磚之抗彎破壞載重，因此採用鋼筋混凝土透水地磚，試驗變數除了混凝土配比外，主要變數為鋼筋用量。鋼筋混凝土透水地磚試體設計說明如下。

假設 30cm*30cm*8cm 之鋼筋混凝土透水地磚，混凝土之抗壓強度 $f'_c = 120\text{kg/cm}^2$ ，鋼筋採用 $\phi 5\text{mm}$ 鋼線，其降伏強度 $f_y = 5000\text{kg/cm}^2$ ，依公路橋梁規範第 4.8 節輪胎接觸面積(單位為 cm²)應假設為 0.14P 之矩形，P 為載重，以 kgf 為單位，矩型在車行方向與輪胎寬度方向上之比例為 1:2.5。依橋梁規範之規定 HS20 之輪重為 P=7300kgf。因此輪胎接觸面積 $A=0.14 \times 7300=1022\text{cm}^2$ ，其所對應之等值均佈載重為 $w=7300/1022=7.14\text{kgf/cm}^2$ ，30x30CM 混凝土地磚之均佈載重為 $w=7.14 \times 30=214.2\text{kgf/cm}$ ，因此地磚所受之最大彎矩 $M=0.125wL^2=0.125 \times 214.2 \times 24^2=15422\text{kg-cm}=154.22\text{kg-m}$ ，取載重係數 2，則地磚之彎矩強度為 $M_u = 2 \times 154.22 = 308.44\text{kg-m}$ 。茲混凝土地磚之鋼筋採用 9- $\phi 5\text{mm}$ ，其彎矩強度 $\phi Mn=342.3\text{kgf-m}$ ，簡支時在跨度中央可承受之集中載重為 5.71tf。如果凝土地磚之鋼筋採用 5- $\phi 5\text{mm}$ ，其彎矩強度 $\phi Mn=218.7\text{kgf-m}$ ，簡支時在跨度中央可承受之集中載重為 3.65tf。

鋼筋混凝土透水磚孔隙率之理論計算

1. 假設骨材之比重為 $G_s = 2.65$

2. 水泥的比重為 $G_c = 3.15$

3. 一塊 30cm*30cm*8cm 之鋼筋混凝土透水磚，其體積為

$$V_t = 0.3 \times 0.3 \times 0.08 = 0.0072\text{m}^3$$

4. 如果整塊地磚之材質為石材，其重量為

$$W_t = 2.65 \times 1000 \times 0.0072 = 19.08\text{kg}$$

5. 鋼筋混凝土透水磚之實際重量如果為 $W=17\text{kg}$ ，其重量包括骨材重 $W_s=12.2\text{kg}$ ，水泥重 $W_c=3.75\text{kg}$ ，鋼筋重 $W_r=1.05\text{kg}$ ，骨材之吸水重(約 0.6%左右，可忽略)，合計 $W=17\text{kg}$ 。由些材料的重量與比重(或單位體積重)即可分別算出其體積，骨材體積 $V_s=12.2/2650=0.0046\text{m}^3$ ，水泥體積重 $V_c=3.75/3150=0.00119\text{m}^3$ 鋼筋體積

$$V_r=1.05/7850=0.000134\text{m}^3，全部體積 V=0.0046+0.00119+0.000134=0.005924\text{m}^3，$$

$$6. \text{孔隙率 } n = \frac{0.0072 - 0.005924}{0.0072} = 17.7\%$$

3.3 混凝土透水磚配比設計

本研究鋼筋混凝土透水地磚之配比參考文獻[13]，並自行做調整。由於鋼筋混凝土透水地磚之抗彎破壞載重主要是由鋼筋控制，同時又須有足夠之透水係數，因此其配比設計與傳統之混凝土不同，要經過多次配比設計試拌，各次之配比設計試拌如表

3-1~3-4。表 3-1 中試體編號 D9-E1-MP1 中之第 1 組號碼 D9 表示鋼筋採用 9 支 $\phi 5\text{mm}$ 鋼線，上下雙層配筋。第 2 組號碼 E1 中之 E 表示鋼線有塗佈環氧樹脂，數字 1 表示該組

試體的第 1 個試體。N1 中之 N 表示鋼線無塗佈環氧樹脂。數字 1 表示該組試體的第 1 個試體。MP1 表示第一次試拌。水泥用量固定為 442kg/m^3 ，水灰比(w/c)分別取 0.23、0.24、0.25、等共 3 組。S9 表示鋼筋採用 9 支 $\phi 5\text{mm}$ 鋼線，下層配筋，如圖 3-1。

表 3-2 中 D5 表示鋼筋採用 5- $\phi 5\text{mm}$ 鋼線，上下雙層配筋，S5 表示鋼筋採用 5- $\phi 5\text{mm}$ 鋼線，下層配筋。試體編號 N1-MP1 中之 N 表示鋼線無塗佈環氧樹脂。1 表示該組試體之第 1 個試體。

第一次試拌各項材料之用量如表 3-1 所示。

第二次試拌，調整水泥用量、粗骨材及強塑劑用量，尋求提升抗彎破壞載重的可能。並以 MP2 來示別。各項材料之用量如表 3-2 所示。

第三次試拌，調降水灰比為 0.22。鋼筋採用 5 支 $\phi 5\text{mm}$ 雙層配筋，並以 MP3 來示別。各項材料之用量如表 3-3 所示。

第四次試拌之配比如表 3-4 所示，表中 BN1~BN4 試體之膠結材料為水泥，BN5~BN8 為試體之膠結材料除了水泥外，並採用無收縮水泥砂漿，BN9~BN10 為試體減少水泥用量，但增加無收縮水泥砂漿用量。並以 MP4 示別。各項材料之用量如表 3-4 所示。本次試拌之混凝土透水磚沒有放置鋼筋。

第五次試拌試體之配比如表 3-5，與第四次試體相同，本次試拌之混凝土透水地磚沒有放置鋼筋。再調高無收縮水泥砂漿之用量。並以 UNx-MP4 示別。各項材料之用量如表 3.3-5 所示。

第六次試拌試體之配比如表 3.3-6，試體全部用無收縮水泥砂漿代替水泥，鋼筋採用 9- $\phi 5\text{mm}$ ，並以 S9-Nx-MP4 示別。各項材料之用量如表 3.3-6 所示。

表 3-1 第一次試拌配比設計

試體編號	水泥量	骨材用量(kgf)			強塑劑	水灰比
	(Kgf)	3/8"	#4	#8	kgf	
D9-E1-MP1	442	753	376	376	44	0.23
D9-E2-MP1	442	753	376	376	44	0.23
D9-E3-MP1	442	753	376	376	44	0.24
D9-N1-MP1	442	753	376	376	44	0.24
D9-N2-MP1	442	753	376	376	44	0.24
D9-N3-MP1	442	753	376	376	44	0.24
S9-N1-MP1	442	753	376	376	44	0.24
S9-N2-MP1	442	753	376	376	44	0.25
S9-N3-MP1	442	753	376	376	44	0.25
N1-MP1	442	753	376	376	44	0.25
N2-MP1	442	753	376	376	44	0.25
N3-MP1	442	753	376	376	44	0.25

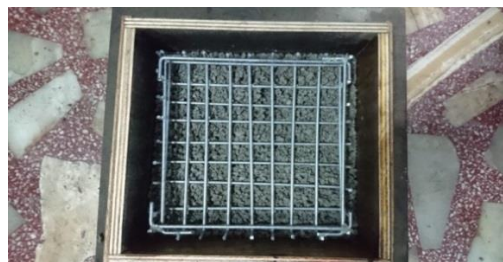


圖 3-1 S9 試體之鋼筋

表 3-2 第二次試拌配比設計

試體編號	水泥量	骨材用量(kgf)			強塑劑	水灰比
	(kgf)	3/8"	#4	#8	(kgf)	
S9-E1-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S9-E2-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S9-E3-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S5-N1-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S5-N2-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S5-N3-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S5-E1-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S5-E2-MP2	500	376	753	376	50	0.23
S5-E3-MP2	500	376	753	376	50	0.23
D5-N1-MP2	500	376	753	376	50	0.23
D5-N2-MP2	500	376	753	376	50	0.23
D5-N3-MP2	500	376	753	376	50	0.23

表 3-3 第三次試拌配比設計

試體編號	水泥量	骨材用量(kgf)			強塑劑	水灰比
	(kgf)	3/8"	#4	#8	kgf	
D5-E1-MP3	500	376	753	376	50	0.22
D5-E2-MP3	500	376	753	376	50	0.22
D5-E3-MP3	500	376	753	376	50	0.22
N4-MP3	500	376	753	376	50	0.22
N5-MP3	500	376	753	376	50	0.22
N6-MP3	500	376	753	376	50	0.22

表 3-4 第四次試拌配比設計

試體編號	水泥量 (kgf)	骨材用量(kgf)			無收縮水泥 砂漿(kgf)	強塑劑	水灰比
		#4	#8	#16		kgf	
BN1-MP4	540	780	300	120	—	54	0.26
BN2-MP4	540	780	300	120	—	54	0.26
BN3-MP4	540	780	300	120	—	54	0.25
BN4-MP4	540	780	300	120	—	54	0.25
BN5-MP4	405	780	300	120	135	40.5	0.24
BN6-MP4	405	780	300	120	135	40.5	0.24
BN7-MP4	405	670	300	230	135	40.5	0.24
BN8-MP4	405	670	300	230	135	40.5	0.24
BN9-MP4	300	670	300	230	240	30	0.23
BN10-MP4	300	670	300	230	240	30	0.23

表 3-5 第五次試拌配比設計

試體編號	水泥量 (Kgf)	骨材用量(kgf)				水灰比	無收縮水泥 砂漿(kgf)
		3/8"	#4	#8	#16		
UN1-MP4	165	200	410	410	410	0.205	350
UN2-MP4	165	200	410	410	410	0.205	350
UN3-MP4	165	200	410	410	410	0.205	350
UN4-MP4	165	200	410	410	410	0.205	350
UN5-MP4	165	200	700	300	300	0.205	350
UN6-MP4	165	200	700	300	300	0.205	350
UN7-MP4	165	200	700	300	300	0.2	350
UN8-MP4	165	200	700	300	300	0.2	350
UN9-MP4	85	200	700	300	300	0.2	435
UN10-MP4	85	200	700	300	300	0.2	435

表 3-6 第六次試拌配比設計

試體編號	骨材用量(kgf)				水灰比	無收縮水泥砂漿
	3/8"	#4	#8	#16		kgf
S9-N1-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N2-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N3-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N4-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N5-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N6-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N7-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N8-MP4	200	410	410	410	0.21	500
S9-N9-MP4	200	410	410	410	0.21	500

3.4 試體拌合及製造過程

一、拌合過程

當試體拌合時，骨材、水泥、拌合水用量等之添加順序非常重要，對於透水混凝土的品質影響很大，情況較嚴重時會造成粒料拌合不均，導致漿體無法確時裹覆鋼筋及骨材。

步驟(一)將試體所需骨材自然陰乾，製作試體前骨材顆粒表面須乾燥，避免拌合水量過量(圖 3-2)。

步驟(二)將不同粒徑骨材秤重後置入攪拌機拌合 1~2 分鐘，再依序添加部分拌合水，拌合 1~2 分鐘，主要是使骨材能充份吸收所需之水量，也使骨材顆粒表面能充份濕潤，有助水泥漿體骨材表面顆粒界面鍵結數量和面積增加。

步驟(三)當骨料拌合至一定濕潤狀態時，將試體所需之水泥(或無收縮水泥砂漿)、強塑劑及拌合水，依設定配比分兩次置入攪拌機，拌合 2~3 分鐘、停止 3~5 分鐘、再次拌合 1~2 分鐘，主要使水泥能充份發揮水化作用。添加拌合水時須注意骨材顆粒與水泥

攪拌速度，避免過慢使骨材顆粒與水泥表面漿體分離，過快則造成骨料顆粒無法與漿體均勻攪拌而凝結一團。

二、試體製作

將試體拌合料放置模具內，模具有(30cm*30cm*9.5cm)、(30cm*30cm*11cm)二種不同高度，初期試驗之模具高為9.5cm，抗彎試驗強度比預估理論值低，之後提高模具高度為11cm，壓縮至試體磚設計高8cm，以提供其抗彎破壞載重。

3.5 各項試驗

1. 天然粒料基本物性試驗

(1)、骨材吸水率試驗：

先將骨材浸泡於水中24小時，使其內部充分吸水，再將骨材取出並放置在吸水布上，擦拭其表面，讓骨材達到面乾內飽和(SSD)狀態，進行秤重(W₁)，再將骨材放入烘箱，烘乾24小時後，取出並進行秤重(W₂)，吸水率計算公式如下。

$$\text{面乾內飽和吸水率} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中W₁=SSD重量，W₂=烘乾重量(kg)

(2)、細骨材比重試驗

將水倒入比重瓶規定之刻度並秤重(W₃)，接著倒出一半水，並將100克面乾內飽和之細骨材試樣加入比重瓶中，並且進行搖晃使細骨材內的空氣排出，接著加水至規定刻度進行秤重(W₄)，比重計算公式如下。

$$\text{比重} = \frac{100}{100 + W_3 - W_4} \quad (2)$$

式中W₃=裝水到指定刻度之重量(kg)，

W₄=丟入試樣加水到指定刻度之重量(kg)

(3)、骨材單位重試驗：

首先將骨料放入烘箱中24小時烘乾後取出，接著秤量桶之空重，並將烘乾的骨料填入量桶中進行分三層，每層搗實25下後刮平表面進行秤重，扣掉量桶空重後，可得出試樣重(W)，單位重計算公式如下。

$$\text{單位重} r = \frac{W}{V} \quad (3)$$

式中W=試樣重(kg)，V=量筒容積(l)

2. 鋼筋混凝土透水地磚各項試驗

(1)、孔隙率試驗

孔隙率試驗裝置如圖3-2所示，首先將試體放入水中秤重可得出試體在水中的重量(W₃)，接著將試體取出，放置到氣乾狀態，並進行秤重可得出(W₄)，孔隙率計算公式如下。

$$\text{孔隙率}(\%) = \left(1 - \frac{W_4 - W_3}{V} \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中W₃=試體水中重(g)，W₄=試體氣乾重(g)，V=試體體積cm³

(2)、變水頭試驗

本研究採用變水頭試驗來量測透水磚之透水係數，試驗裝置如圖3-3所示，試驗開始前將混凝土試體浸泡於水中24小時保持濕潤狀態，接著將試體與試驗模具接縫處使用油性黏土密封避免水流從接縫處濺出，試驗重複三次，以其平均值依照下列公式計算

出透水係數。

$$K = 2.3 \frac{aH}{AT} \log \frac{H_0}{H_1} \quad (5)$$

式中K=透水係數(cm/sec)，

a=壓克力管面積(cm^2)，A=試體透水面積(cm^2)，H=試體高度(cm^2)，T=透水時間(sec)，
H₀=最初水頭差(cm)，H₁=最終水頭差(cm)

(3)、抗彎破壞載重試驗

抗彎試驗依CNS 13295高壓混凝土磚第7.5節試驗進行，如圖3-4所示，求得透水磚之破壞載重。

(4)、透水磚成品抗壓試驗

透水磚成品抗壓試驗之裝置如圖3-5所示。將試體養護28天後取出，並將試體兩面使用石膏進行蓋平，但依照CNS 13295規定，透水磚進行抗壓試驗時需要借助厚度30mm以上承壓塊。抗壓強度依據下式計算，

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (6)$$

式中σ=抗壓強度；A=承壓塊與高壓地磚面接觸之較小面積；P=破壞載重



圖3-2 孔隙率試驗裝置



圖3-3 變水頭試驗之試驗裝置



圖3-4 試體抗彎試驗示意圖(支承跨距24cm)



圖3-5 透水磚成品抗壓試驗之裝置

肆、結果分析與討論

4.1 粒料及鋼線基本物理性質

本研究混凝土透水磚使用之骨材粒徑為3/8"、#4、#8、#16 四種，骨材之物理性質如表4-1所示。光面5mm鋼線之降伏強度為6400 kgf/cm²，抗拉強度為7146 kgf/cm²，伸長率9.3%，斷面縮率91%。

表 4-1 粒料基本物性試驗

骨材粒徑	比重	吸水率%	乾搗單位重(kg/m ³)
3/8"	2.74	1.13%	1646
#4	2.74	1.53%	1736
#8	2.74	2.34%	1730
#16	2.56	3.97%	1756

4.2 透水混凝土圓柱試體之抗壓強度

本研究各次配比所製作試體之透水混凝土圓柱試體之抗壓強度如表4-2。表中顯示透水混凝土圓柱試體之抗壓強度普遍較低，MP4試體有添加無收縮水泥砂漿之抗壓強度比無添加者高，BN9-MP4、BN10-MP4無收縮水泥砂漿之添加量增加，其抗壓強度也增加。UN1-MP4~UN10-MP4試體因無收縮水泥用量增加，其抗壓強度比BN1-MP4~BN10-MP4試體之抗壓强度高。

表4-2 透水混凝土圓柱試體各項試驗數據

試體編號	抗壓強度(kgf/cm ²)	試體編號	抗壓強度(kgf/cm ²)	試體編號	抗壓強度(kgf/cm ²)	試體編號	抗壓強度(kgf/cm ²)
A1-MP1	114	BN1-MP4	166	UN1-MP4	246	S9-N1-MP4	177
A2-MP1		BN2-MP4		UN2-MP4		S9-N2-MP4	
A3-MP1		BN3-MP4		UN3-MP4		S9-N3-MP4	
A4-MP2	112	BN4-MP4		UN4-MP4		S9-N4-MP4	
A5-MP2		BN5-MP4	171	UN5-MP4	271	S9-N5-MP4	
A6-MP2		BN6-MP4		UN6-MP4		S9-N6-MP4	
A7-MP3	117	BN7-MP4		UN7-MP4		S9-N7-MP4	
A8-MP3		BN8-MP4	215	UN8-MP4		S9-N8-MP4	
A9-MP3		BN9-MP4		UN9-MP4		S9-N9-MP4	
		BN10-MP4		U10-MP4			

4.3 試體之抗彎破壞載重、孔隙率、透水係數、抗壓強度

本研究之混凝土透水地磚，部分試體有配置鋼筋。鋼筋混凝土透水地磚之抗彎破壞載重、孔隙率、透水係數、抗壓強度分6次進行。

第1次試拌 MP1 試體透水地磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度分析如表 4.3-1 所示，表中之抗彎破壞載重是依 CNS13295 高壓混凝土地磚第 7.5 節試驗，指的強度為集中載重。表中顯示最大為 4.53tf (S9-N1-MP1 試體)。D9 鋼筋混凝土透水地磚之平均為 2.73tf，其破壞模式如圖 4.3-1 所示為撓曲破壞。S9 鋼筋混凝土透水地磚之平均為 3.54tf，比預估理論載重 5.71tf 低。N1-MP1~N3-MP1 試體為無鋼筋之混凝土透水地磚，破壞模式為撓曲破壞，其抗彎破壞載重平均值為 2.43tf，比 CNS 13295 高壓混凝土地磚之要求標準 1.2tf 高。透水係數均大於 CNS14995 透水性混凝土地磚之要求標準 0.01cm/sec。三塊成品鋼筋混凝土透水磚之抗壓強度，最低 376 kgf/cm²，平均值為 466 kgf/cm²，大於 CNS 14995 透水性混凝土地磚之要求標準 280 kgf/cm²。但低於 CNS 13295 高壓混凝土地磚 C 級之抗壓強度 450kgf/cm²。

第2次試拌透水地磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度如表 4.3-2 所示，表中顯示 S9 試體之平均抗彎破壞載重為 7.46tf。比預估理論載重 5.71tf 高。S5 試體之平均抗彎破壞載重為 2.61tf，比預估理論載重 3.65tf 低。透水係數均大於 CNS 14995 透水性混凝土地磚之要求標準 0.01cm/sec。三塊成品鋼筋混凝土透水地磚之抗壓

強度，最低 272 kgf/cm²，平均值為 389 kgf/cm²，大於 CNS 14995 透水性混凝土磚之要求標準 280 kgf/cm²。但低於 CNS 13295 高壓混凝土磚 C 級之抗壓強度 450kgf/cm²。

第 3 次試拌 MP2 透水地磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度如表 4.3-3 所示，D5 鋼筋混凝土透水地磚試體破壞模式為撓曲破壞，平均抗彎破壞載重為 2.96tf。比預估理論載重 3.65tf 低。無鋼筋之混凝土透水地磚試體 N6-MP3 孔隙大，透水係數也大，試體重量比其他試體輕，因此其抗彎破壞載重為 1.2tf，特別低。但 N4-MP3 及 N5-MP3 兩試體平均抗彎破壞載重為 2.49tf。略低於有鋼筋之混凝土透水地磚試體之抗彎破壞載重。透水係數均大於 CNS14995 透水性混凝土磚之要求標準 0.01cm/sec。D5-E1-MP3~D5-E2-MP3 試體抗彎破壞載重分別為 3.1tf、2.85tf，比 D5-N1-MP2、D5-N2-MP2 試體抗彎破壞載重(分別為 3.24tf、4.76tf)低的可能原因前者孔隙率較大。

第 4 次試拌透水混凝土磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度如表 4.3-4 所示，本次試拌之試體未排置鋼筋，試體 BN1-MP4 試體不透水，其抗彎破壞載重為 4.07tf。BN1、BN2、BN4 及 BN7 試體之透水係數小於 CNS14995 透水性混凝土磚之要求標準 0.01cm/sec，孔隙率平均為 7.5%。與表 4.3-3 中之 N4-MP3、N5-MP3 同樣是純透水混凝土試體比較，本次試體之孔隙率較小，因此抗彎破壞載重也較高。試體 BN7-MP4 及 BN2-MP4 抗壓強度分別為 597 kgf/cm²、664 kgf/cm²，平均值為 631 kgf/cm²，大於 CNS 14995 透水性混凝土磚之要求標準 280 kgf/cm²。達到 CNS 13295 高壓混凝土磚 B 級之抗壓強度 500kgf/cm² 標準。其抗壓強度高的原因是孔隙率比較低，同時透水係數也低，BN2-MP4 甚至不透水。表 4.3-4 中 BN8-MP4 之抗彎破壞載重特別低，與孔隙率較大有關(試體重也較輕)。BN7-MP4 透水係數為 0.0081，孔隙率為 2.35%，所以抗壓強度為 597/cm²。當混凝土透水地磚試體製作過程，因壓縮粒料而產生泌水與垂流現象時，水泥漿體沉於試體磚下方，造成試體之透水係數較小。

第 5 次試拌透水地磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度如表 4.3-5 所示，本次試驗為純混凝土透水地磚試體，試體之平均抗彎破壞載重為 2.74tf。透水係數小於 CNS14995 透水性混凝土磚之要求標準 0.01cm/sec。孔隙率平均為 11.7%。試體 UN3-MP4 及 UN4-MP4 之抗壓強度分別為 505 kgf/cm² 及 510 kgf/cm²，平均值為 508 kgf/cm²，大於 CNS 14995 透水性混凝土磚之要求標準 280 kgf/cm²。達到 CNS 13295 高壓混凝土磚 B 級之抗壓強度 500kgf/cm² 標準。

第 6 次試拌為了改善透水磚試體低於預期之載重，除了調整配比外，另改用無收縮水泥砂漿取代水泥。其抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度如表 4.2-6 所示，表中顯示鋼筋混凝土透水磚 S9 試體之抗彎破壞載重最大為 10tf。平均載重為 9.23tf。高於預估理論載重 5.71tf。比 CNS13295 高壓混凝土磚之要求標準 1.22tf 高。但 9 個試體中有 4 個試體之透水係數均小於 CNS14995 透水性混凝土磚之要求標準 0.01 cm/sec。孔隙率平均為 4.5%。

表 4.3-1 第 1 次試拌透水磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度

試體編號	試體重	抗彎破壞載重	透水係數	孔隙率	抗壓強度	備註
	kgf	tf	(cm/sec)	%	kgf/cm ²	
D9-E1-MP1	15.49	-	0.266	20.27	555	9 支 5mm 鋼線雙層
D9-E2-MP1	16.14	2.63	0.302	21.56		9 支 5mm 鋼線雙層
D9-E3-MP1	16.89	-	0.952	11.1	467	9 支 5mm 鋼線雙層
D9-N1-MP1	16.47	3.3	0.369	14.43		9 支 5mm 鋼線雙層
D9-N2-MP1	16.1	2.25	0.277	17.29		9 支 5mm 鋼線雙層
D9-N3-MP1	16.05	-	0.03	16.48	376	9 支 5mm 鋼線雙層

S9-N1-MP1	15.35	4.53	0.416	17.47		9 支 5mm 鋼線單層
S9-N2-MP1	15.39	2.2	1.109	18.77		9 支 5mm 鋼線單層
S9-N3-MP1	16.16	3.9	0.231	15.81		9 支 5mm 鋼線單層
N1-MP1	15.49	2.59	0.238	18.85		無鋼筋
N2-MP1	15.48	2.39	0.184	13.18		無鋼筋
N3-MP1	16.03	2.3	0.15	14.5		無鋼筋



圖 4.3-1 D9-N1-MP1 試體破壞模式

表 4.3-2 第 2 次試拌透水磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度

試體編號	試體重	抗彎破壞載重	透水係數	孔隙率	抗壓強度	備註
	kgf	tf	(cm/sec)	%	kgf/cm ²	
S9-E1-MP2	17.01	8.9	0.238	12.71		9 支 5mm 鋼線單層
S9-E2-MP2	16.3	6.01	0.074	13.11		9 支 5mm 鋼線單層
S9-E3-MP2	15.85	-	0.013	16.54	272	9 支 5mm 鋼線單層
S5-N1-MP2	16.64	2.9	0.215	9.98		5 支 5mm 鋼線單層
S5-N2-MP2	15.38	2.3	0.964	17.87		5 支 5mm 鋼線單層
S5-N3-MP2	17.07	-	0.11	9.56	415	5 支 5mm 鋼線單層
S5-E1-MP2	15.29	3.05	0.965	16.99		5 支 5mm 鋼線單層
S5-E2-MP2	14.47	-	0.128	21.33		5 支 5mm 鋼線單層
S5-E3-MP2	15.87	-	0.031	14.88		5 支 5mm 鋼線單層
D5-N1-MP2	16.89	3.24	0.303	14.69		5 支 5mm 鋼線雙層
D5-N2-MP2	16.9	4.76	0.046	10.52		5 支 5mm 鋼線雙層
D5-N3-MP2	16.81	-	0.336	14.84	481	5 支 5mm 鋼線雙層

表 4.3-3 第 3 次試拌透水磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度

試體編號	試體重	抗彎破壞載重	透水係數	孔隙率	抗壓強度	備註
	kgf	tf	(cm/sec)	%	kgf/cm ²	
D5-E1-MP3	15.85	3.1	0.672	15.56	0	5 支 5mm 鋼線雙層
D5-E2-MP3	15.85	2.85	0.616	20.27	0	5 支 5mm 鋼線雙層
D5-E3-MP3	16.98	4.4	0.167	17.57	0	5 支 5mm 鋼線雙層
N4-MP3	16.44	2.59	0.267	11.26	0	無鋼筋
N5-MP3	14.48	2.39	0.964	19.94	0	無鋼筋
N6-MP3	14	1.2	1.706	22.51	0	無鋼筋

表 4.3-4 第 4 次試拌透水磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度

試體編號	試體重	抗彎破壞載重	透水係數	孔隙率	抗壓強度	備註
	kgf	tf	(cm/sec)	%	kgf/cm ²	
BN1-MP4	18.7	4.07	不透水	0.63		無鋼筋
BN2-MP4	17.36	-	不透水	2.14	664	無鋼筋
BN3-MP4	17.39	3.12	0.032	5.63		無鋼筋
BN4-MP4	18.81	3.38	0.0076	3.52		無鋼筋
BN5-MP4	17.2	3.08	0.042	8.65		無鋼筋+無收縮水泥砂漿
BN6-MP4	17.59	3.22	0.021	4.96		無鋼筋+無收縮水泥砂漿
BN7-MP4	18.86	-	0.0081	2.35	597	無鋼筋+無收縮水泥砂漿
BN8-MP4	14.88	1.5	0.054	12.89		無鋼筋+無收縮水泥砂漿
BN9-MP4	17.59	3.74	0.036	11.78		無鋼筋+無收縮水泥砂漿
BN10-MP4	17.24	2.05	0.046	10.31		無鋼筋+無收縮水泥砂漿

表 4.3-5 第 5 次試拌透水磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度

試體編號	試體重	抗彎破壞載重	透水係數	孔隙率	抗壓強度	備註
	kgf	tf	(cm/sec)	%	kgf/cm ²	
UN1-MP4	17.51	3.23	0.046	7.23		無鋼筋，有加無收縮水泥砂漿。破壞模式為撓曲破壞
UN2-MP4	17.25	2.52	0.027	8.97		
UN3-MP4	17.18	-	0.183	9.35	510	
UN4-MP4	16.93	-	0.039	8.55	505	
UN5-MP4	17.53	3.36	0.054	7.87		
UN6-MP4	16.91	2.29	0.131	12.14		
UN7-MP4	17.04	2.92	0.061	11.37		
UN8-MP4	17	2.67	0.015	10.24		
UN9-MP4	17.05	2.19	0.141	8.65		
UN10-MP4	17.02	2.7	0.033	9.25		

表 4.3-6 第 6 次試拌透水磚試體抗彎破壞載重、透水係數、孔隙率及抗壓強度

試體編號	試體重	抗彎破壞載重	透水係數	孔隙率	破壞型態	備註
	kgf	tf	(cm/sec)	%	kgf/cm ²	
S9-N1-MP4	17.55	9.6	0.008	0.71	先撓曲開裂，最後發生剪力斜裂而破壞	9 支 5mm 鋼線單層，以無收縮水泥砂漿取代水泥
S9-N2-MP4	17.48	9.00	0.0066	1.91	同上	
S9-N3-MP4	17.52	9.64	0.006	3.53	同上	
S9-N4-MP4	17.58	10.00	0.033	10.14	同上	
S9-N5-MP4	17.53	9.55	0.075	8.63	先撓曲開裂，最後發生剪力斜裂而破壞	
S9-N6-MP4	17.49	8.70	0.012	4.66	同上	
S9-N7-MP4	17.39	9.26	0.007	3.27	同上	
S9-N8-MP4	17.42	8.73	0.0064	2.53	同上	
S9-N9-MP4	17.53	8.61	0.014	5.18	同上	

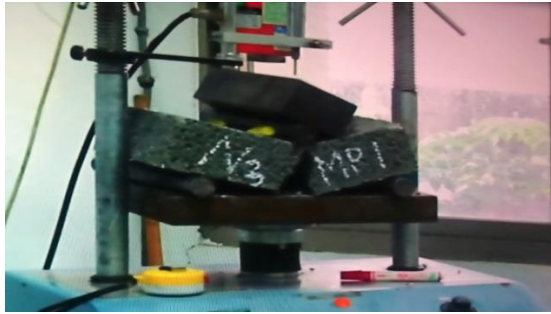


圖 4.3-2 N3-MP1 試體破壞模式

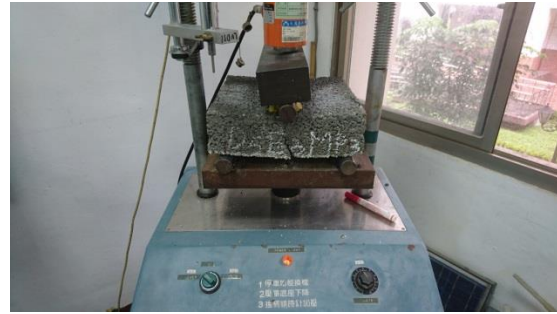


圖 4.3-3 D5-E3-MP3 試體破壞模式

伍、結論與建議

目前在市場上所採用的透水地磚其抗壓強度、抗彎破壞載重及透水係數雖然能符合 CNS14995 透水混凝土地磚之要求，但經過使用一段時間之後，常出現破壞之情況。這是因為混凝土抗拉強度約為抗壓強度之十分之一，再加上透水混凝土地磚要求透水係數，因此其抗拉強度更低。本研究改善透水混凝土低抗彎破壞載重的性質，採用 $\phi 5\text{mm}$ 鋼線放置在透水混凝土地磚內，以提高透水磚之抗彎破壞載重。藉由提升混凝土透水地磚之抗彎破壞載重，達到基地保水的功能外，也可解決路面及步道鋪面磚經常破壞須維修的缺點。試驗研究結論如下：

1. 本研究採用強塑劑、無收縮水泥砂漿、粗細骨材製程 $30\text{cm} \times 30\text{cm} \times 8\text{cm}$ 之鋼筋混凝土透水磚，採用光面 $\phi 9-5\text{mm}$ 鋼線，可提高混凝土透水磚之抗彎破壞載重，足以承載公路橋梁規範規定 HS20 之輪重。
2. 混凝土透水磚抗彎破壞載重受到試體孔隙率影響，孔隙率低者其抗彎破壞載重較高。孔隙率越大，抗彎破壞載重越小。孔隙率約在 13% 以下，抗彎破壞載重較高。
3. 鋼筋混凝土透水地磚試體抗彎破壞載重與孔隙率有很大之關係，製程上採直接控制試體重，才容易控制抗彎破壞載重。
4. 增加細粒料之用量雖然提高混凝土透水抗彎破壞載重，但卻降低透水磚之透水係數。因此要適當控制細粒料之用量才能滿足抗彎破壞載重與透水係數之要求。

參考文獻

- [1] 內政部營建署，「市區道路生態綠廊道整體建構計畫」，2006。
- [2] 行政院公共工程委員會，「第02794章透水性鋪面」。2013。
- [3] 潘昌林、鄭瑞濱，「透水混凝土與工程應用介紹」，台灣營建研究院研發資訊。2001
- [4] Tim Smith, Construction of Pervious Concrete Pavements。2003
- [5] 中國建築科學研究院，「混凝土實用手冊第九章大孔混凝土」。1989
- [6] Japan Concrete Institute, 2004, Proceedings of the JCI Symposium on Design, Construction and Recent Applications of Porous Concrete。
- [7] 王建智，「透水性鋪面入滲成效評估之研究-淡海新市鎮為例」，碩士論文，國立臺北科技大學，臺北臺灣。2003
- [8] 黃建達，「不同透水鋪面性能試驗研究與成效評估」，碩士論文，國立臺灣海洋大學，基隆臺灣。2004

- [9] 陳忠麟，「人行道透水鋪面硬底工法之研究」，碩士論文，國立臺灣海洋大學，基隆臺灣。2010
- [10] Fassman, E. A and Blackbourn, S. (2010), “Urban Runoff Mitigation by a Permeable Pavement System Over Impermeable Soils”, *Journal of Hydrologic Engineering*, 15(6):475-485.
- [11] 魏嘉慧，「市區道路透水鋪面設計方法評估」，碩士論文，國立中央大學，土木工程學系研究所，桃園。2013
- [12] 朱弘道，「透水混凝土水泥漿量比配比設計之研究」，碩士論文，逢甲大學土木工程學系，台中。2015
- [13] 黃振揚，「用天然粒料產製混凝土透水磚之試驗研究」，國立屏東科技大學土木工程系

廢容器玻璃調質廢矽藻土製備保水性多孔陶瓷之特性研究
Water Retention Characteristic of Porous Ceramics
Produced from Waste Diatomite and Waste Container Glass

王宇珊¹ 邢皓然¹ 蔡政霖¹ 蘇俊衛¹ 林穎彤¹ 林凱隆²

Yu-Shan Wang¹ Hsing-Hau Ran¹ Cheng-Lin Tsai¹ Jun-Wei Su¹ Ying-Tung Lin¹
Kae-Long Lin²

1 國立宜蘭大學環境工程系 專題生

Undergraduate Students, Department of Environmental Engineering, National ILan University

2 國立宜蘭大學環境工程系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National ILan University

* Corresponding author: klilin@niu.edu.tw

摘 要

本研究係利用製坯燒結技術，將粉體加壓製坯以燒結方式，利用廢矽藻土做為基底材料，以廢容器玻璃以不同比例 (0-20%) 取代廢矽藻土，以不同燒結溫度 (900-1100℃)，燒製保水性多孔陶瓷，並藉由巨觀檢測燒結體是否達JIPEA日本連鎖砌塊路面技術協會之規範標準 (抗壓強度>3 MPa)，輔以XRD等精密儀器探討燒結體之晶相結構變化。實驗結果顯示，各材料之重金屬TCLP溶出試驗皆符合法規標準，故具資源化再利用之潛力；當燒結溫度上升至 950℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5-20% 之燒結體，其體積收縮率分別為 7.05%、7.51%、7.51% 及 7.68%；其孔隙率分別為 65.00%、63.48%、62.84% 及 58.92%；抗壓強度分析顯示，燒結溫度達 1000℃ 時，廢容器玻璃取代量越高，其燒結體之抗壓強度皆大幅上升，而燒結溫度至 1100℃ 時，其抗壓強度提升趨於平緩；XRD圖譜分析結果顯示，各燒結溫度之取代量為 0-20% 之主要晶相以方英石晶相為主，方英石晶相主要為石英相經高溫燒結產生重組相變化，故燒結體有較好的化學和熱穩定性；經保水性能分析，其 $t_{1/2}$ 值隨燒結溫度及取代量增加而增加，範圍介於 6-14 小時，具緩慢之脫水性。本研究之最佳操作條件為：以廢容器玻璃取代量為 20% 於燒結溫度為 1100℃ 之燒結體；並符合JIPEA日本連鎖砌塊路面技術協會之規範標準 (抗壓強度>3 MPa) 及保水量符合日本保水性鋪裝材料規範之保水量 ($>0.15 \text{ g/m}^2$)，故廢矽藻土及廢容器玻璃具資源化再利用為保水性多孔陶瓷之潛力。

關鍵詞：廢矽藻土；廢容器玻璃；多孔陶瓷；燒結；保水性能

壹、前言

台灣地區屬季風型海島性氣候，在夏天高溫多濕，颱風經常來襲，而地理位置上處於地震頻繁之太平洋斷層帶，並因空氣、噪音等污染日益嚴重，因此在住宅安全考慮上採鋼筋混凝土建築物為主體，而鋼筋混凝土建築物內部溫濕度又相當高，尤以夏季為甚，使得居住品質更形惡化，高溫高濕易所引起悶熱感，且易造成室內霉菌急速繁殖，形成一種不衛生的空間環境進而影響居住者之身心健康。另外城市建築使地面大量不透水化進而減弱土地的水分涵養能力，甚至引發居住環境日漸高溫化的「都市熱島效應」，而具有保水性的建材，可促進大地之水循環能力及緩和氣候高溫化現象。因此，良好之保水材料能有效控制環境溫度，降低室內溫度並減少冷氣機的使用。並可利用保水性多孔陶瓷的吸水及孔隙保水性用以促進大地之水循環能力、調節氣候及緩和氣候高溫化現象，預防都市熱島效應^[1]。

矽藻類 (Bacillariophyta, Diatom) 為單細胞的個體或族群，細胞壁由上、下兩個半殼套合而成，結構與形狀為中空圓孔形，可分為鹹水與淡水矽藻兩種不同形態之矽藻類浮游生物，當矽藻在湖水中或海水中死亡後，高度矽質化的細胞壁經年累月的沉澱到湖水或海洋中的底部進而形成矽藻土床，便為現今從乾湖中所開採出的矽藻土 (Diatomaceous earth)。據美國 USGS 資料顯示，矽藻土經開採後，須進行一系列之乾燥、破碎、過篩及煅燒等處理程序，並2011年全世界總產量為183萬公噸。矽藻土為一種多孔材料可作為輔助過濾的吸附材料，通常用於食品加工業之濾材使用，矽藻土經長期過濾使用後會喪失其吸附性能便需棄置，即為廢矽藻土。由環保署全國事業廢棄物申報統計指出，107年度廢矽藻土申報重量為5,290公噸^[2]，而根據經濟部資料顯示，每年回收再利用量不超過1200公噸，其餘皆可能成為事業廢棄物並以掩埋處理為主，進而影響掩埋場的使用年限，造成環境的負荷。廢矽藻土為公告可再利用之廢棄物，其重金屬溶出須符合法規值，才能進行資源化再利用。因此，對環境無生態毒性之風險。目前由於矽藻土目前蘊藏量豐富且價格低廉，意味著矽藻土不僅可廣泛應用於填充料、助濾劑、研磨料、絕緣材料、傳統催化劑和薄膜等技術等^[3-4]。矽藻土係屬質軟而輕，內部有很多微細孔洞，故具有多孔、吸水、吸附、篩分、阻留等特點，因此，具有良好的吸附能力。

玻璃一直以來都是人類最常用的材料之一，對於一定的生產數量所衍生的廢棄玻璃也日以俱增，除了回收集結再利用成玻璃的產品，我們可以利用其所具有的特性，成為一個新型的產品。經查環保署事業廢棄物申報及管理資訊系統統計，每年申報再利用之廢玻璃 80,302 公噸，回收廢玻璃容器為 227,743 公噸^[2]，而環保標章回收玻璃容器再生品之年度申報量約使用 35 公噸廢玻璃。廢玻璃為一種可完全再生及再利用的材質，以台灣為例，目前每年皆產生極大量之廢玻璃，這些廢玻璃若能有效加以回收再利用，則對環境保護與資源運用之效率皆有極大的幫助。然而，玻璃焚化不易融成灰燼，也無法生物分解，但由於玻璃性質與砂石極為接近，故已有許多將玻璃回收再利用取代磁磚、地面建材、壁面建材、人行道鋪設、居家園藝材料、瀝青鋪路、玻璃熔爐之再生料等之案例。

燒結 (sintering) 為固態多孔質物體的熱處理過程，經由燒結過程後生胚內的粒子接

觸面成長使粒子緊密黏結在一起，而產生孔洞收縮與試體緻密化等現象，最後產生高強度的產物。另外，在燒結的過程中由於粉體顆粒的表面能高於其內部自由能，而在單一顆粒的狀態時，擁有最小表面積與表面能。當在兩個顆粒相互接觸的系統中，顆粒的表面積小並不代表兩個顆粒的表面能都是最低的狀態，基於熱力學的觀點，其系統的能量必須趨於最低或平衡，因此，當高溫時，粉體顆粒為減少它的表面能，藉著原子擴散產生互相連接並達到表面積減少的現象，此時即為顆粒間的頸部成長現象，並藉此發展顆粒間較穩態的平衡模式，這過程即稱為燒結^[5]。在過去幾十年來，天然的礦石以傳統之成形燒結法運用於粉末冶金與陶瓷燒結工業上，主要將粉體經鞏固成形與燒結處理後，使其機械強度明顯增加，若達建材最低規範強度標準，則可作為建築材料使用。依照以往觀念，當粉體經煅燒、研磨、成形、燒結後即可稱陶瓷^[6]。故本研究主要利用廢容器玻璃取代部分廢矽藻土，以加壓成形法，並於燒結溫度為900-1100℃等四種不同溫度製備燒結體。並針對燒結體之巨微觀特性進行分析，探討廢容器玻璃取代部分廢矽藻土燒結體作保水性多孔陶瓷之適用性。

貳、實驗方法

本研究採用由台灣北部某營建工地所丟棄的有色鈉玻璃，簡稱廢容器玻璃。另外使用台灣北部某食品製造公司所產生的廢矽藻土。以環檢所公告之 NIEA R201.12C 及 NIEA R355.00C 之方法標準方法，使用火焰式原子吸收光譜儀(FLAA)測定材料之重金屬 TCLP 溶出濃度和重金屬總量；另使用篩網來分析材料之粒徑分布。並且本研究分別運用 NIEA R208.03C 來分析有色鈉玻璃及廢棄矽藻土，以比重瓶法來測量材料比重和以 1:10 比例來測量材料的 pH 值。

本研究使用廢容器玻璃以 0%-20% 等四種取代廢矽藻土比例製備保水性多孔陶瓷。其製備方式係將材料粉體以半乾式加壓成形法，成形壓力為 50 kgf/cm²，燒結溫度分別為 900℃、950℃、1000℃ 及 1100℃ 等四種溫度。升溫速率為 5℃/min，持溫時間為 120 分鐘，並於爐內自然冷卻至室溫。本研究主要以孔隙率、吸水率、體積收縮率及抗壓強度等實驗探討燒結體之巨觀特性。並以 XRF 測定各材料的組成；另外，以 XRD 進行材料及燒結體之晶相物種鑑定。

燒結體的保水性能的測定，為測定吸水率在 23℃ 浸泡於水中經 24 小時水的吸收重量被定義為吸水率(Wa(%))。脫水率的測定在恆溫濕機控制環境溫度恆定 23℃ 及相對濕度控制在 55% 進行脫水過程。記錄每小時所脫附的水量，其中，當脫附水量達吸水量一半的時間 ($t_{1/2}$ (h))，即為保水性能^[7]。

參、結果與討論

3-1 材料基本特性

表1為本研究所採用的材料的材料之基本物理特性。由表1得知，廢矽藻土的 pH 值為 6.75、水份為 8.20%、灼燒減量為 0.22% 和比重為 1.09。而廢容器玻璃的 pH 值為 9.83、水份為 0.03%、灼燒減量為 0.03% 和比重為 1.52。

表1 材料之基本物理特性

	pH (1 : 10)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Moisture (%)	Loss on Ignition (%)
Waste Diatomite	6.75	0.82	1.09	8.20%	0.22%
Waste Container Glass	9.83	1.15	1.52	0.03%	0.03%

材料之粒徑分佈累積曲線如圖1所示。廢矽藻土之粒徑分佈主要於250-297 μm ，占68.05%；而廢容器玻璃之粒徑分佈主要分布於149-250 μm 之間，佔72.17 %。

本研究使用 XRF 螢光分析儀測定材料內之化學組成，分析其結果如表3所示。廢容器玻璃主要成分為 SiO_2 及 Na_2O ，分別為70.6%及18.27%，而 CaO 、 Al_2O_3 及 MgO 則占7.17%、1.85%及1.44%；在化學成分中， CaO 、 MgO 、 Na_2O 及 K_2O 常扮演著助熔劑的角色，且鹼金屬族之助熔效果較鹼土金屬族明顯。另外，廢矽藻土之主要成分為 SiO_2 組成，佔94.1%，其他成分為 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO ， SO_3 及 K_2O 等。綜合上述顯示，若添加廢容器玻璃，因其化學組成之影響，預計可製備出具有高強度，同時具保水能力之保水多孔陶瓷。

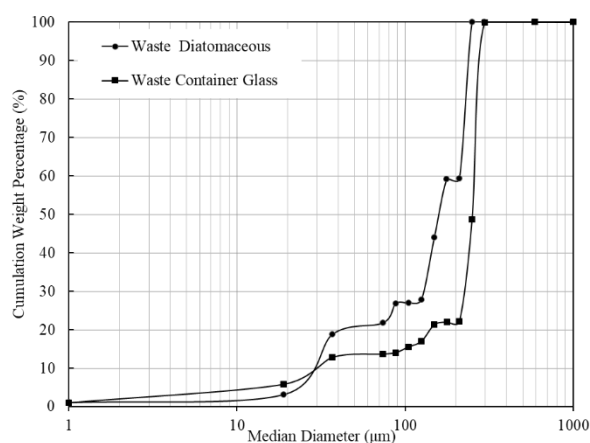


圖1 廢矽藻土與廢玻璃之粒徑分布分析

表2 材料之粒徑分佈

Mesh	μm	Waste Diatomite (%)	Waste Container Glass (%)
10	2000.0	0	0
30	590.0	0.07	0
50	297.0	44.79	0
60	250.0	23.26	40.79
70	210.0	0.05	0.08
80	177.0	0.66	15.25

100	149.0	3.74	16.05
120	125.0	1.26	0.83
140	105.0	1.32	0.19
170	88.0	0.33	5.01
200	74.0	0.73	2.97
400	37.0	6.14	15.71
>400	19.0	5.10	3.11

表3 材料之化學組成分析

Chemical Composition	Waste Diatomite	Waste Container Glass
SiO ₂ (%)	94.10	70.60
Al ₂ O ₃ (%)	3.56	1.85
Fe ₂ O ₃ (%)	0.97	0.10
CaO (%)	0.47	7.17
MgO (%)	0.41	1.44
SO ₃ (%)	0.09	0.13
Na ₂ O (%)	N.D.	18.27
K ₂ O (%)	0.40	0.20

3-2 材料之重金屬總量及 TCLP 試驗

TCLP 溶出試驗係針對廢容器玻璃對環境是否造成危害。故本研究進行廢容器玻璃資源化材料評估前，須先了解廢容器玻璃中重金屬含量，並藉以評估廢容器玻璃對環境安全之影響。

本研究根據環檢所 NIEA R317.10C 之微波輔助酸消化法，將廢容器玻璃進行微波消化後，以 FLAA 測定各材料之重金屬總量，結果如表4所示。重金屬總量分析結果顯示，廢矽藻土之重金屬總量未檢出；廢容器玻璃之重金屬總量 Pb 和 Zn 含量分別為342.86 mg/kg 和464.29 mg/kg。

本研究以 NIEA R201.14C 之毒性特性溶出程序(TCLP)法，將各材料進行重金屬溶出並以 FLAA 測定各材料之重金屬溶出濃度，其結果如表5所示。經由毒性特性溶出試驗

結果顯示，廢容器玻璃之溶出皆符合法規標準，顯示本研究所使用之廢容器玻璃符合 G 類再生資源要求，具資源化再利用潛力。

表4 原料之重金屬總量

Total	Waste Container Glass	Waste Diatomite
Pb	342.86	N.D.
Cr	N.D.	N.D.
Cu	14.29	N.D.
Zn	464.29	N.D.
Cd	N.D.	N.D.
Ni	N.D.	N.D.

N.D. : Not Detected

Unit: mg/kg

表5 原料之重金屬 TCLP 溶出濃度

TCLP	Waste Container Glass	Waste Diatomite	Regulatory Limits
Pb	N.D.	N.D.	5.00
Cr	N.D.	N.D.	5.00
Cu	N.D.	N.D.	15.00
Zn	N.D.	N.D.	-
Cd	N.D.	N.D.	1.00
Ni	N.D.	N.D.	-

Unit: mg/L

N.D. : Pb < 0.015 mg/L; Cr < 0.009 mg/L; Cd < 0.021 mg/L; Zn < 0.074 mg/L;

Cu < 0.089 mg/L; Ni < 0.112 mg/L

3-3 燒結體之機械特性

圖 2 為廢容器玻璃取代矽藻土燒結體之孔隙率變化。由圖 2 中得知，當燒結溫度為 900℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5% 和 20% 的燒結體之孔隙率分別為 66.25% 和 62.59%；當燒結溫度提升至 1100℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5-20% 燒結體之孔隙率分別為 59.61%、54.12%、50.29% 和 42.66%，可見其孔隙率隨廢容器玻璃取代量的提高而下降。由上述得知，由於本研究之廢矽藻土富含結晶相之 SiO₂ (Christobalite) 成份，而結晶相之 SiO₂ 需要更高的溫度才能完整燒結，故廢容器玻璃取代量越高之燒結體，可明顯降低其燒結溫度，因此燒結體之孔隙率隨著廢容器玻璃取代量的增加和燒結溫度的上升有下降的趨勢。

圖 3 為廢容器玻璃取代矽藻土燒結體之吸水率變化。由圖 3 中得知，當燒結溫度為 900℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5% 和 20% 的燒結體之吸水率分別為 94.89% 和 72.14%；當燒結溫度提升至 1100℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5% 和 20% 燒結體之吸水率分別為 72.25% 和 39.86%，可見其吸水率隨廢容器玻璃取代量的提高而下降；由於矽

藻土本身為一種高矽含量的多孔材料，廢矽藻土經廢容器玻璃取代後，燒結體內部開放孔隙的減少而趨於緻密化而降低燒結體的吸水率。

圖 4 為廢容器玻璃取代矽藻土燒結體之體積收縮率變化。由圖 4 中得知，當燒結溫度為 900℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5%-20% 的燒結體之體積收縮率介於 1.30%-6.37%；而當燒結溫度提升至 1100℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5%-20% 燒結體之體積收縮率分別為 8.38%-16.44%，可見其體積收縮率隨廢容器玻璃取代量的提高而增加；結果顯示，雖廢矽藻土含有大量的結晶 SiO_2 (Christobalite)，於燒結過程中會阻礙燒結機制的發展，但廢容器玻璃含有適量的 Na_2O 、 CaO 及 MgO ，可降低燒結體之燒結溫度，使燒結體更趨於緻密化。

圖 5 為廢容器玻璃取代矽藻土燒結體之抗壓強度變化。由圖 5 中得知，當燒結溫度為 900℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5%-20% 的燒結體之抗壓強度分別為 4.03 MPa、8.43 MPa、12.43 MPa 和 17.50 MPa，相差約 3.3%；而當燒結溫度提升至 1100℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5%-20% 燒結體之抗壓強度分別為 20.10 MPa、29.10 MPa、31.90 MPa 和 55.97 MPa，可見其抗壓強度隨廢容器玻璃燒結溫度與取代量的提高而增加；結果顯示，顯示添加廢玻璃有助於燒結體之緻密化，這是由於廢容器玻璃的組成中 Na_2O 、 CaO 及 MgO 在燒結過程可視為助熔劑，且當高溫燒結時會加速顆粒的黏結速率和消除顆粒間之孔隙，進而影響燒結體緻密化之程度，故抗壓強度隨燒結溫度提升及廢容器玻璃取代量增加而隨之增加。

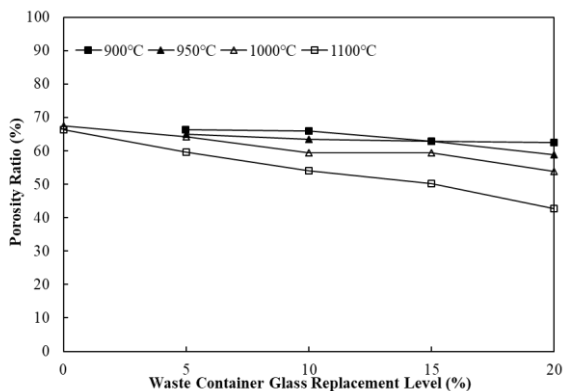


圖2 燒結體之孔隙率

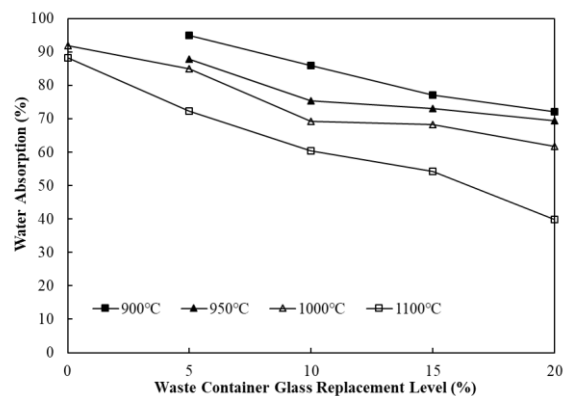


圖3 燒結體之吸水率

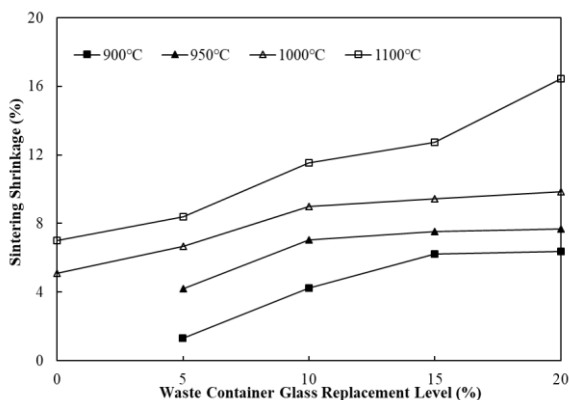


圖4 燒結體之體積收縮率

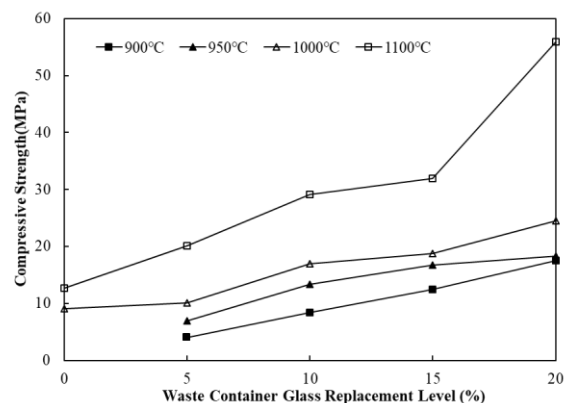


圖5 燒結體之抗壓強度

3-4 燒結體之晶相分析

圖 6 為廢容器玻璃取代廢矽藻土燒結體於不同燒結溫度之 XRD 圖譜。由圖 8 所示，於燒結溫度為 900-1100°C 時，廢容器玻璃取代廢矽藻土之燒結體晶相物種變化顯示以方英石為主要晶相，而燒結體之方英石繞射峰強度隨廢容器玻璃取代量的增加而有明顯減弱的趨勢，這是由於廢矽藻土原料之晶相物種為方英石晶相；另外，廢容器玻璃含有大量的矽酸鹽類逐漸轉變為非結晶玻璃相物質，故無明顯之繞射峰出現。由以上結果可知，隨燒結溫度提高，除粉體間之頸部成長，導致燒結體緻密化並提高機械特性外，另經由擴散機制使得成份產生質能轉移，亦會形成不同晶相物種，而造成燒結體之機械特性改變。而本研究燒結體之主要晶相為方英石，故燒結體有較好的化學和熱穩定性。

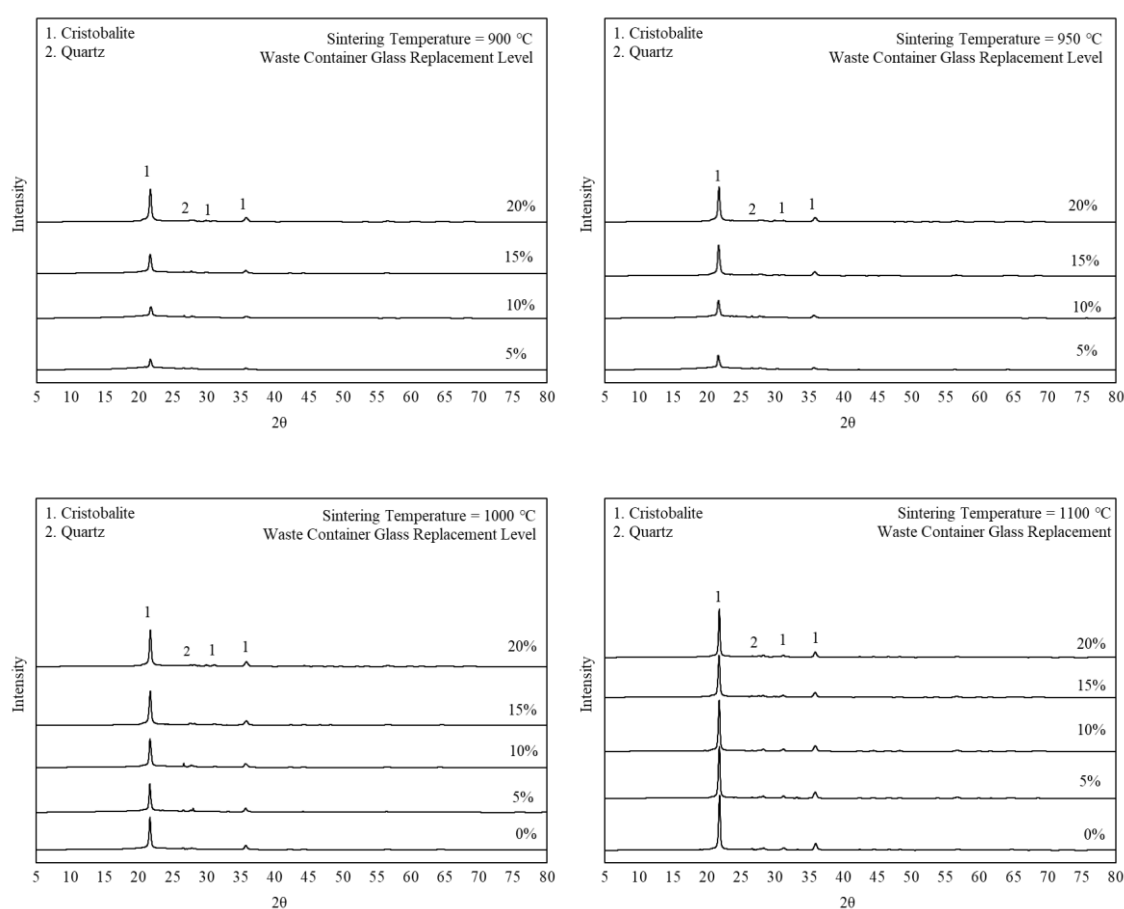


圖6 燒結體於不同燒結溫度之 XRD 圖譜

表6 廢容器玻璃取代廢矽藻土燒結體之保水量

保水量 (g/m ²)	0%	5%	10%	15%	20%
900°C	-	1.22	1.09	1.02	0.89
950°C	-	1.17	1.14	1.01	0.87

1000℃	1.17	0.92	0.92	0.83	0.81
1100℃	1.17	1.12	0.81	0.69	0.50

3-5 燒結體之保水性能分析

圖 7 為廢容器玻璃取代廢矽藻土燒結體之吸收水重量損失曲線。結果顯示，當燒結溫度為 900℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5% 其 $t_{1/2}$ 值約為 7.3 小時，隨著取代量增加至 20%，其燒結體之 $t_{1/2}$ 值增加至 6.5 小時，可得知燒結體之 $t_{1/2}$ 值隨廢容器玻璃取代量增加而降低，係因燒結體之水份於蒸發時，水分由孔隙內部向外溢散，當燒結體趨於緻密化時，其孔隙內部之所含的水量減少，故燒結體之 $t_{1/2}$ 值隨孔隙率的減少而下降；當燒結溫度為 1100℃ 時，廢容器玻璃取代量為 5% 的 $t_{1/2}$ 值約為 8.7 小時，隨著取代量的增加至 20%，燒結體之 $t_{1/2}$ 值增加至 4.1 小時，而燒結體保水量由 1.12 g/cm² 降低至 0.50 g/cm²，顯示燒結體具有良好保水性能及緩慢的脫水性，並符合日本保水性鋪裝材料規範之保水量 (>0.15 g/m²)。

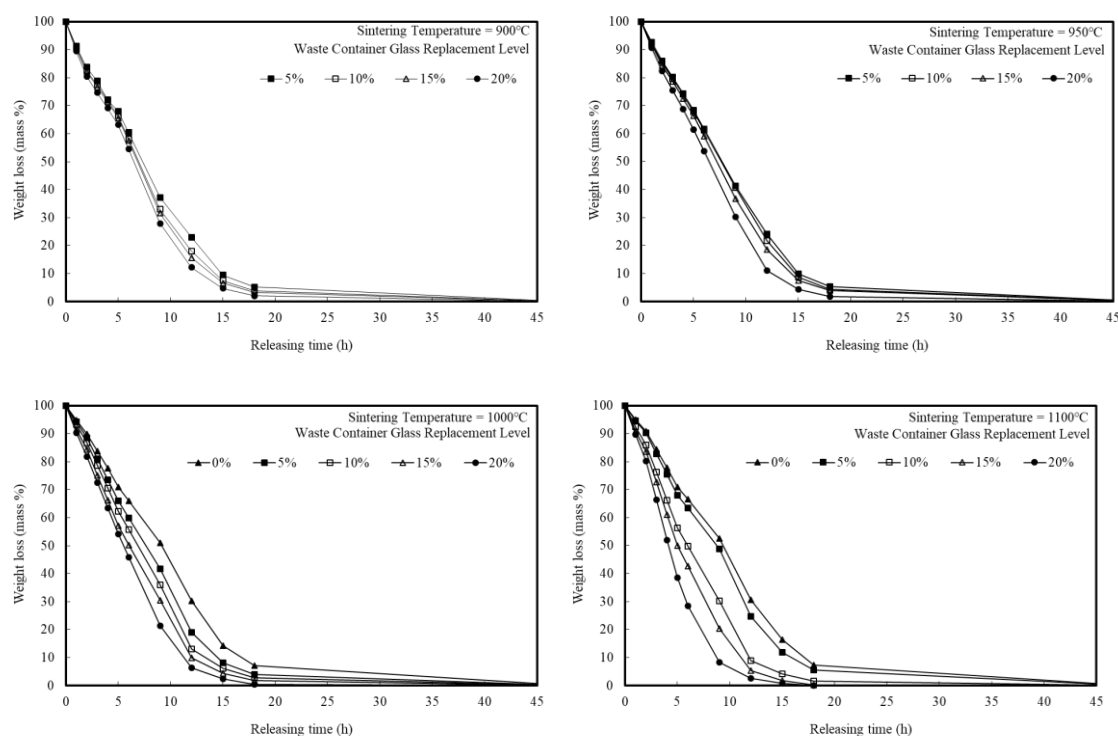


圖 7 燒結體之吸收水重量損失曲線

肆、結 論

本研究利用廢容器玻璃取代部分廢矽藻土以不同取代比例及燒結溫度燒製保水性多孔陶瓷，進行矽質類廢棄物合成保水性多孔陶瓷之可行性評估，並建立燒結體之巨觀材料分析。本研究之結果歸納如下：

1. 廢容器玻璃主要成分為 SiO₂ 及 Na₂O，分別為 70.6% 及 18.27%，而廢矽藻土之主要成分為 SiO₂ 組成，佔 94.1%。

2. 各材料之重金屬溶出量皆符合法規標準，皆具資源化再利用之潛力。
3. 燒結體之孔隙率及吸水率隨廢容器玻璃取代量增加而明顯降低；顯示其燒結溫度之提高，致使粉體粒子頸部快速成長，造成燒結體內部孔隙之消除，使燒結體在燒結溫度為 1000℃ 和 1100℃ 且高取代量 (15-20%) 時，其燒結體趨於緻密化致使孔隙率及吸水率明顯降低。
4. 廢容器玻璃具有 Na₂O、CaO 及 MgO 等成分具有降低燒結溫度之效，因此增加燒結體之抗壓強度，故廢容器玻璃於取代量為 15-20% 之燒結體其抗壓強度明顯大幅增加。
5. 燒結體之晶相物種隨燒結溫度與廢容器玻璃取代量的改變而出現變化，故隨燒結溫度提高，除粉體間之頸部成長，導致燒結體緻密化並提高機械特性外，另經由擴散機制使得成份產生質能轉移，亦會形成不同晶相物種，燒結體經高溫燒結時，石英完全轉變成方英石，使燒結體有較好的化學和熱穩定性。
6. 由於材料皆含有 Na₂O、CaO 及 MgO 有降低燒結溫度之助熔之效果，使得燒結體緻密化現象更加明顯，當燒結體趨於緻密化時，其孔隙內部之所含的水量減少，故 $t_{1/2}$ 值隨燒結溫度及取代量增加而下降，並保水量符合日本保水性鋪裝材料規範之保水量 ($> 0.15 \text{ g/m}^2$)。

參考文獻

- [1] 林憲德(2003)：「綠建築解說與評估手冊 2003 年更新版」，台南。
- [2] 行政院環保署 (2018)：「107 年全國事業廢棄物申報統計」，臺北。
- [3] Pimraksa, K., Chindaprasirt, P. (2009). Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceram. int.*, 35(1), 471-478.
- [4] Osman, S., Remzi, G., Cem, O. (2009). Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. *Int. J. Miner. Process.*, 93(1), 6-10.
- [5] 張毓舜(1999)：「下水污泥焚化灰渣燒結特性之研究」，國立中央大學環境工程所碩士論文。
- [6] 汪建民編(1994)：「陶瓷技術手冊」，中華民國產業技術發展促進會/粉末冶金協會。
- [7] Okada, K., Matsui, S., Isobe, T., Kameshima, Y., Nakajima, A. (2008). Water-retention properties of porous ceramics prepared from mixtures of allophane and vermiculite for materials to counteract heat island effects. *Ceram. int.*, 34, 345-350.
- [8] Khraisheh, M.A.M., Al-Ghouti, M.A., Allen, S.J., Ahmad, M.N. (2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water res.*, 38(5), 922-932
- [9] Engh, K. R., (1993). Diatomaceous Earth," In J. I. Kroschwitz, and M. Howe-Grant(Eds), *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, New York : Wiley, 8, 108-118.
- [10] Martinovic, S., Vlahovic, M., Boljanac, T., Pavlovic, L. (2006). Preparation of filter aids based on diatomites., *Int. j. miner. process.*, 80(2-4), 255-260.
- [11] 白方正 (2004)：「廢容器玻璃資源回收再利用製程技術與設備研發」。

花形氧化鋅在過硫酸鹽溶液中對土黴素進行超音波催化之研究 Ultrasonic catalysis of oxytetracycline in flower-shaped zinc oxide in persulfate solution

魏照祐¹ 張章堂²

¹ 國立宜蘭大學環境工程學系學生

Student, Department of Environmental Engineering, National I-lan University

² 國立宜蘭大學環境工程學系教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National I-lan University

摘要

近年來科技發展快速發展，使人們的生活日趨便利，同時也衍生出不同於以往之文明疾病，當各種疾病環繞著人們時，抗生素藥物被本世紀人們譽為保命藥丹，大部分的細菌都能藉由抗生素藥物得到去除，而這種抗生素藥物屬於藥物與個人保健產品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)的一種，與人類的日常生活可謂密不可分，但由於人體、動物體或植物本身對藥物之吸收效率不一，因此較難吸收之多餘藥物會隨著代謝系統排出，導致環境、衛生下水道或污水系統受到污染危害。目前針對抗生素廢水之處理技術，以高級氧化法最為有效，其中超音波催化技術(Ultra-sonification, US)為近二十年來最受矚目之處理方法，但單純使用超音波處理難分解有機物需要較高能量，因此為能強化此技術效能，本研究將添加觸媒或氧化劑增進處理效能。

本研究製備奈米氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)，搭配過硫酸鈉(Sodium persulfate, SPs)在超音波作用下，對土黴素(Oxytetracycline, OTC)進行吸附及降解，透過複合處理技術(US/ZnO/SPs)增進對污染物處理能力。本研究所製備之 ZnO 透過 UV-Vis 與 SEM(Scanning Electron Microscope)進行材料特性分析，由透過紫外光/可見光分光光譜儀(Ultraviolet - visible, UV-Vis)可知所製備之氧化鋅能隙寬為 3.23eV，SEM 可知觀察材料形狀屬於片狀層結構之花形材料等。藉由 US/ZnO/SPs 處理 OTC 的最佳條件為 OTC 濃度 10 mg L⁻¹ 以內、ZnO 投加量為 1.0 g L⁻¹、SPs 投加量為 1.0 g L⁻¹、初始 pH 為 9 時，總去除效率可達 90.1%。

關鍵字：超音波催化、氧化鋅、土黴素

壹、前言

在醫療技術日新月異的現在，各類新興藥物相繼開發出來，使人們的平均壽命得到增長，伴隨著壽命的提高，身體老化的速度卻未得到有效的減緩，使得人們年老體衰後開始大量服用藥物來對抗疾病，其中以抗生素藥物使用最為廣泛，抗生素常使用於預防性投藥以避免開放性創傷導致進一步的傷口感染(李茂豪，2013)。鄭氏也曾於 2014 年研究添加抗生素之生物代謝率，為了避免動物在群居生活中產生之傳染病及提高牲畜的換肉率與生長速率，使用非醫療用途的藥物添加至動物飼料之中，而這些抗生素在生物體內的代謝率只有 10–70%，有 30–90% 會以原型的型態排出生物體外，甚至流入環境或水體之中(鄭堃亨，2014)。由醫院診所開出的藥物經患者服用後，僅有 8% 的人會將沒吃完的藥品拿回醫院回收，剩餘的人可能將藥物丟棄至一般垃圾或廁所馬桶等地方，這些廢棄醫療用藥一年可被丟棄超過上百公噸(毛箴言，2011; 溫軒琳等人，2013)。Peter 在 2009 年時曾建置 PPCPs 的污染傳遞路徑圖，如圖 1 所示(Cartwright, 2017)。

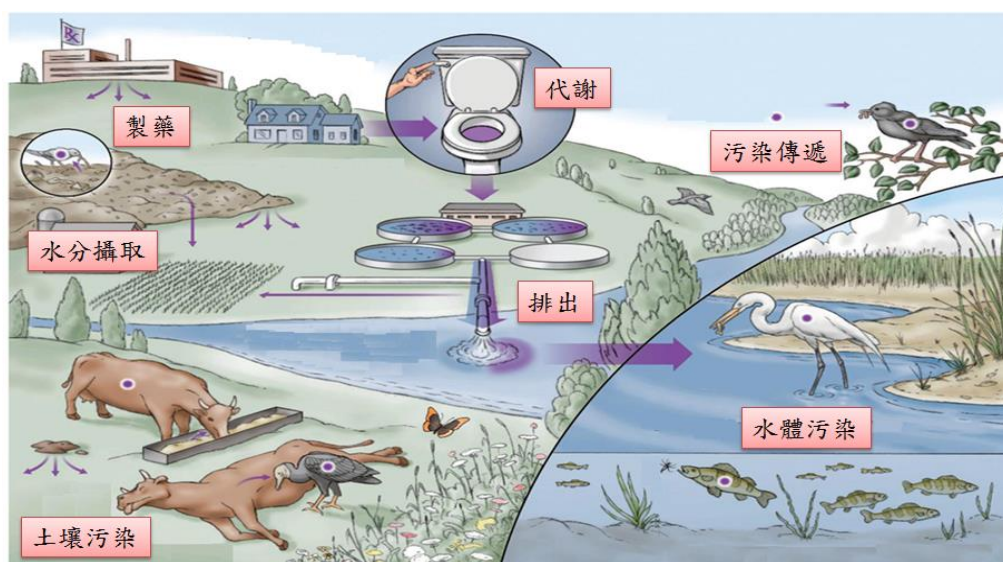


圖 1 污染傳遞示意圖(PPCPs)

(資料來源修改自 Cartwright, 2017)

1.1 研究目的

為了解觸媒對去除效率之影響，本研究參考許多材料文獻，最終選擇氧化鋅作為反應觸媒，因為觸媒形狀及結構對污染物之接觸反應影響較大，其他的反應觸媒並不具備如同氧化鋅一般之可控且多變之形貌優勢，而商用的氧化鋅形貌大多為粒狀或塊狀，使得污染物之吸附降解效率不佳，因此本研究選擇製備氧化鋅處理土黴素(Oxytetracycline, OTC)抗生素，搭配過硫酸鈉(Sodium persulfate, SPs)在超音波作用(Ultrasonification, US)為開發有效去除污染物之方法及建立最佳去除條件。本研究使用是簡易的水合法製作 ZnO，探討氫氧根與鋅的濃度比對 ZnO 形狀及處理效率的影響。找出最佳的製備比例之後再探討其對 OTC 降解的最佳條件，研究架構是建置超音波技術、氧化鋅觸媒與氧化劑之複合處理技術 (US/ZnO/SPs)對各參數(觸媒投加量、污染物濃度等) 進行研究。

1.2 研究內容

本研究製備出氧化鋅，透過紫外光/可見光分光光譜儀(Ultraviolet-visible, UV-Vis)可得知材料實驗分析結果；利用儀器將材料的特性分析完成後，進行不同參數測試，探討超音波技術、觸媒與過硫酸鹽之間催化氧化之關係，再透過改變不同影響參數(如氧化鋅觸媒投加量、氧化劑投加濃度、溶液 pH 初始值、污染物初始濃度及溫度等)，建立最佳操作條件。動機是利用硝酸鋅及氫氧化鈉依不同比例製備氧化鋅(ZnO)，比較不同比例的材料對 OTC 進行吸附及降解的程度，探討材料對 OTC 處理之效能及其生長趨勢，將研究問題條列如下：

- (1) 製備 ZnO (反應時間為 3, 6, 9 and 12 hr)用 SEM 對其合成時間及形體進行評估，再透過個別使用不同時間點的 ZnO 對污染物進行測試。前 30 分鐘屬於暗反應吸附作用，並於接觸時間於 0, 5, 10, 15, 20 與 30 min 時，然後使用超音波震盪 75 min 進行效率測試。
- (2) 探討製備比例與製作時間為 6 hr 或 9 hr 時，材料製作最佳條件，並對各參數(觸媒投加量、污染物濃度等)進行污染物降解之探討。
 - A.觸媒投加量(含 0.25, 0.5, 1.0 與 2.0 g L⁻¹)
 - B.污染物濃度(含 5, 10, 20 與 40 ppm)
 - C.氧化劑投加量(含 0.25, 0.5, 1.0 與 2.0 g L⁻¹)
 - D.初始溫度(含 25, 35, 45 與 55 °C)
 - E.初始 pH 值(含 3, 5, 7, 9 與 11)

1.3 OTC 結構介紹

pH 為 3 時，OTC 的主要存在形式為陽離子 OTC⁺。pH 為 5 時，OTC 的主要存在形式為兩性離子 H₂OTC。在 pH 為 7 時，OTC 既存在兩性離子 H₂OTC 也存在少量陰離子 HOTC⁻。在 pH 為 9 時，OTC 主要以其陰離子 HOTC⁻形式和小部分 OTC²⁻形式存在。當 pH 增加到 11 時，OTC 主要以 OTC²⁻形式存在。

1.4 觸媒介紹

本研究為提高超音波技術的氧化能力，引進半導體觸媒及氧化劑，以增強對抗生素污水的去除效率。自 1972 年，關於半導體觸媒的研究就絡繹不絕的展開，本研究選擇半導體觸媒的氧化鋅進行實驗，其具有優良的光學性能及物理化學性質，禁帶寬度達 3.37 eV，激子束縛能達 60 meV，是一種非常有潛力的固態光源材料之一，常被使用在光催化之上(彭峻彥, 2012)。目前對氧化鋅光催化之應用，大多為製備出多變的形貌及金屬摻雜後的改性研究等方面。氧化鋅製備成本低廉，廣泛應用於可儲存資訊的感測器、遮罩紫外線的產品及作為催化劑催化污染物等領域(吳泉毅 等人, 2003; 林鴻明, 2002(a))。

1.5 氧化劑介紹

本研究為使 PPCPs 之污染物在超音波及氧化鋅作用下提高污染物去除效率，引進了過硫酸鹽作為強氧化劑。根據 Liang 等人之研究可見硫酸根陰離子可被活化產生出硫酸根自由基(SO₄·⁻)，而硫酸根自由基的標準氧化還原電位為 2.6V 與羥基自由基的標準氧化還原電位(2.8V)相近，高於過氧化氫(1.8V)及臭氧(2.2V)，因此可提供更多的氧化能力，以利降解污染物(Liang et al., 2017)。此外，Waclawek 等人的研究指出添加過硫酸鹽

處理不同污染物的情況下，在產生硫酸根自由基後，還可能形成二次氧化劑，例如碳酸根自由基、羥基自由基、超氧自由基或單線態氧等等活性氧(Waclawek et al., 2017)。

貳、實驗方法

1. 氧化鋅製備

本研究參考 Xu 等人於 2013 年製備氧化鋅觸媒之流程，透過簡易的水合法，化學沉澱出奈米 ZnO (Xu et al., 2013)。首先先配製 250 mL 的氫氧化鈉溶液濃度 1 莫耳，緩慢加入到 250 mL 的硝酸鋅溶液濃度 0.6 莫耳，水盆裡面裝著常溫水，水與燒杯中的混合溶液同高，再用磁力攪拌持續 12 個小時，即可獲得白色的氧化鋅沉澱物，將其抽濾分離後以超純水重複洗滌至少三次，最終放在 60 °C 烘箱持續乾燥 6 小時即可完成，詳細流程如圖 2 所示。

再參考上述的製備方法製備比例與製作時間為 6 hr 或 9 hr 時，材料製作最佳條件，進行材料性能評估方法，如下表 1。

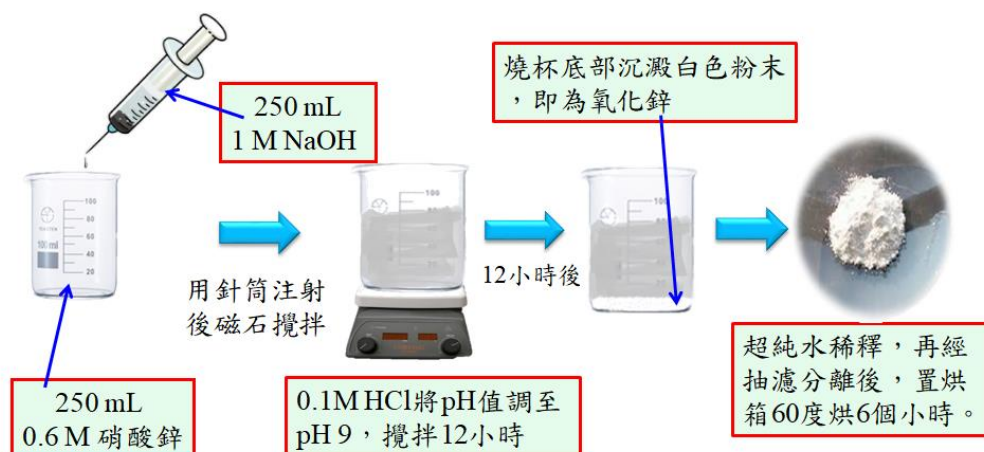


圖 2 氧化鋅製備流程

2. 材料性能評估方法

使用超音波清洗機針對 OTC 進行吸附及降解，其輸出功率為 200 W，頻率為 40 kHz，所有的實驗皆在常溫常壓下進行反應，為確實探討材料吸附及降解兩個階段之不同，實驗流程首先將 500 mL 調配好一定濃度的污染物溶液放在 250 mL 避光瓶中，再添加一定比例之氧化鋅與氧化劑，先進行 30 分鐘的吸附過程，使反應溶液與所添加之氧化鋅及氧化劑達到吸附平衡後，再放入超音波清洗機中進行降解試驗，單次實驗一共進行 105 分鐘，故包含 30 分鐘的吸附實驗及 75 分鐘的超音波催化過程，每次抽樣分析的時間分別為 0, 2.5, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 與 105 分鐘，抽樣時使用 10 毫升的針筒抽取溶液的上澄液，在針頭處套入直徑 33 mm 的 PES 材質過濾頭，過濾口徑為 0.45 μm ，將溶液過濾後，最終使用 UV-Vis 對 OTC 進行全譜波長分析，其分析結果可得最大吸收峰 354 nm 之處，則可設定分析波長於特定波長進行吸光度的測定(Hu et al., 2017; Jin et al., 2016)。

(1) 使用化學水合法沉澱出氧化鋅。

- (2) 使用 SEM 對所製備之材料進行特性分析。
- (3) 使用 UV-vis 進行不同技術及不同影響因子之效能評估如氧化鋅觸媒投加量、污染物初始濃度、強氧化劑投加濃度、溶液 pH 值及溫度等。

項目	說明
Zn(NO₃)₂/NaOH 濃度比	0.6 : 1.0, 1.0 : 0.6, 0.9 : 1.0, 0.6 : 1.5, 0.6 : 2.0, 1.2 : 1.0
材料代號	Zn0.6S1, Zn1S0.6, Zn0.9S1, Zn0.6S1.5, Zn0.6S2, Zn1.2S1
反應時間(hr)	6, 9

表 1 ZnO 製造條件

叁、結果與討論

3.1 各種比例之 ZnO 在反應時間為 6hr 及 9 hr 下進行去除效果的比較

為比較各種比例之 ZnO 在不同反應時間下進行去除效果 OTC 濃度 10 mg L^{-1} 以內、ZnO 投加量為 1.0 g L^{-1} 、SPs 投加量為 1.0 g L^{-1} pH 值控制在 3 到 4 之間，進行 105 分鐘之去除實驗，前 30min 為吸附，45~105min 為超音波降解，找出材料去除效果最好的比例及反應時間。

圖 3 中可得知 Zn0.6S1 在反應時間 6、9hr 對 OTC 的處理效率皆為 92%

圖 4 中可得知 Zn1S0.6 在反應時間 6、9hr 對 OTC 的處理效率分別是 90、91%

圖 5 中可得知 Zn0.9S1 在反應時間 6、9hr 對 OTC 的處理效率分別是 86、81%

圖 6 中可得知 Zn0.6S1.5 在反應時間 6、9hr 對 OTC 的處理效率分別是 80、81%

圖 7 中可得知 Zn0.6S2 在反應時間 6、9hr 對 OTC 的處理效率分別是 88、87%

圖 8 中可得知 Zn1.2S1 在反應時間 6、9hr 對 OTC 的處理效率皆為 87%

圖 9 及圖 10 分別為反應時間 6hr 不同比例 ZnO 之比較及反應時間 9hr 不同比例 ZnO 之比較

可以看出大部分處理效率較好的是反應時間為 6hr 的 ZnO

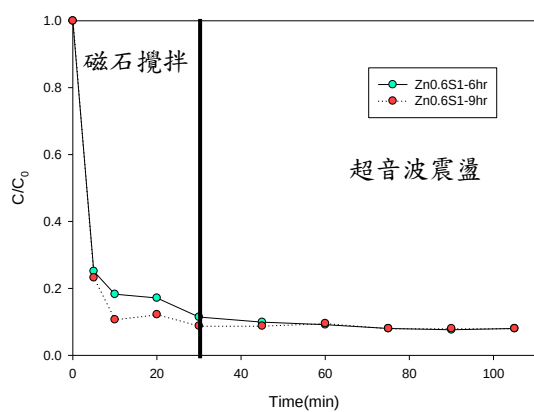


圖 3 比例(0.6:1)ZnO 反應時間不同的處理效率分析

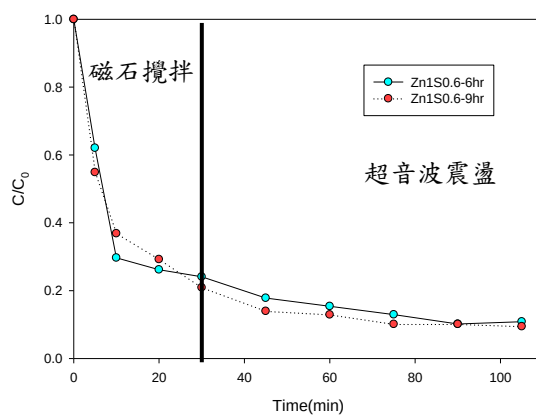


圖 4 比例(1:0.6)ZnO 反應時間不同的處理效率分析

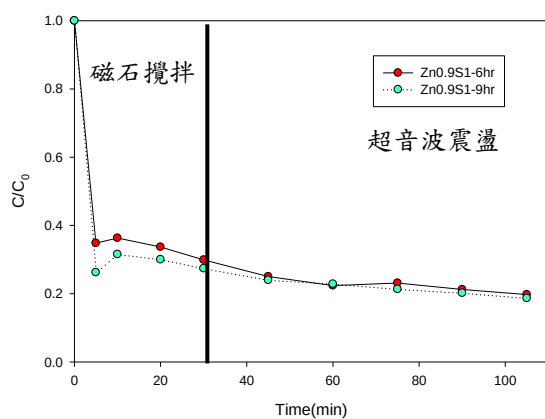


圖 5 比例(0.9:1)ZnO 反應時間不同的處理效率分析

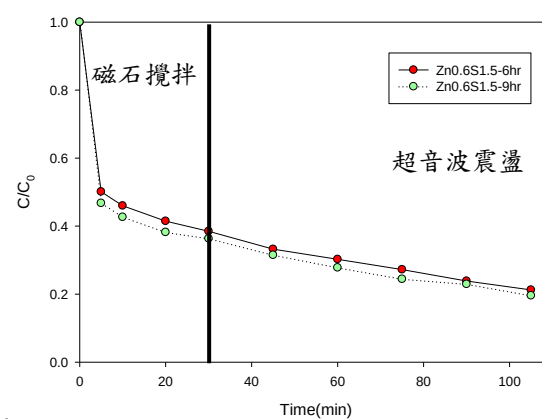


圖 6 比例(0.6:1.5)ZnO 反應時間不同的處理效率分析

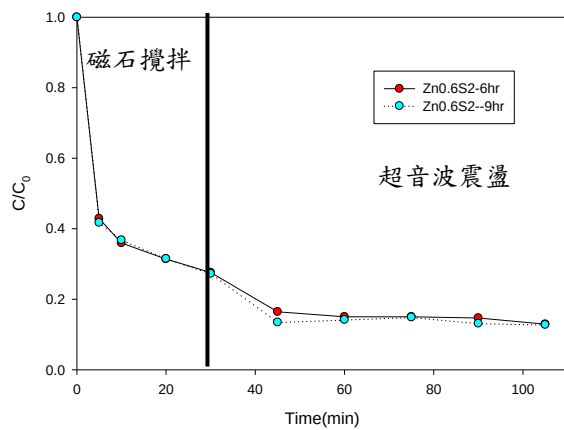


圖 7 比例(0.6:2)ZnO 反應時間不同的處理效率分析

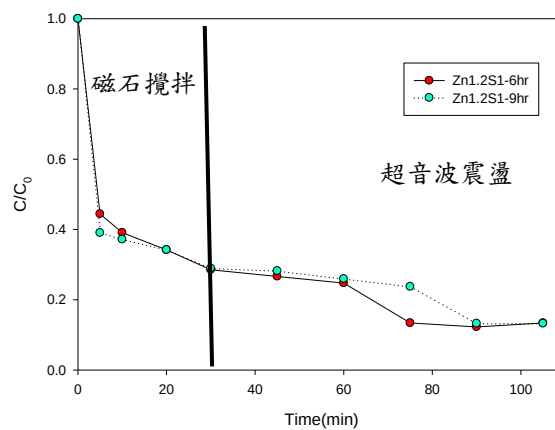


圖 8 比例(1.2:1)ZnO 反應時間不同的處理效率分析

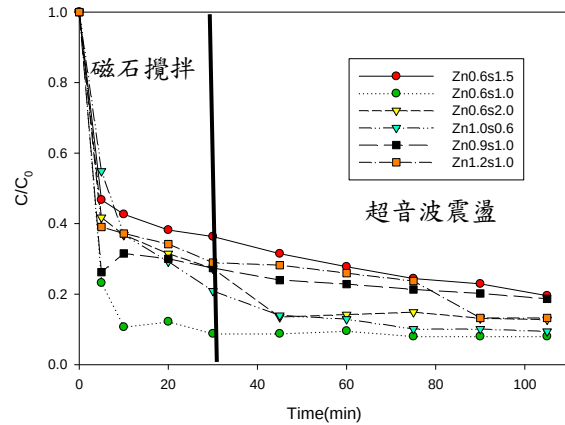
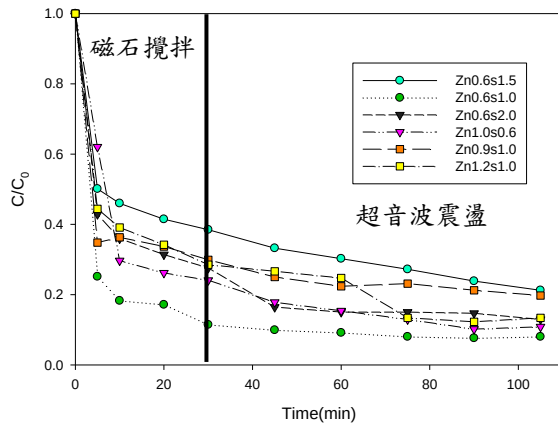


圖 9 反應 6 小時 ZnO 不同比例對污染物去除效率之影響 圖 10 反應 9 小時 ZnO 不同比例對污染物去除效率

3.2 不同污染物濃度對 OTC 去除效率之影響

為比較 OTC 各種初始濃度(5、10、20 及 40ppm)改變時，對 OTC 之去除效率影響，當 ZnO 為投加量 1.0 g L^{-1} 、SPs 投加量為 1.0 g L^{-1} 與 OTC 初始 pH 值為 7 時，進行 105 分鐘之去除實驗，實驗結果如圖 11 所示。當 OTC 初始濃度為 5、10、20 及 40ppm 時，其總去除效率分別為 91.9、89.9、78.7 及 53.9%，可看出隨著 OTC 初始濃度逐漸增加時，其總去除效率則逐漸減少，兩者關係成反比。

這是因為在觸媒投加量有限的情況下，觸媒表面存在的活性位點也相對有限，當 OTC 的初始濃度不斷增加時，會導致 OTC 分子不斷增多，最終觸媒的活性位點將不足以有效處理富餘的 OTC 分子，使觸媒表面充滿所吸附之 OTC 分子，影響觸媒對 US 產生之空化反應，也降低 $\cdot\text{OH}$ 之產生(Frontistis et al., 2012; Karaca et al., 2016)。

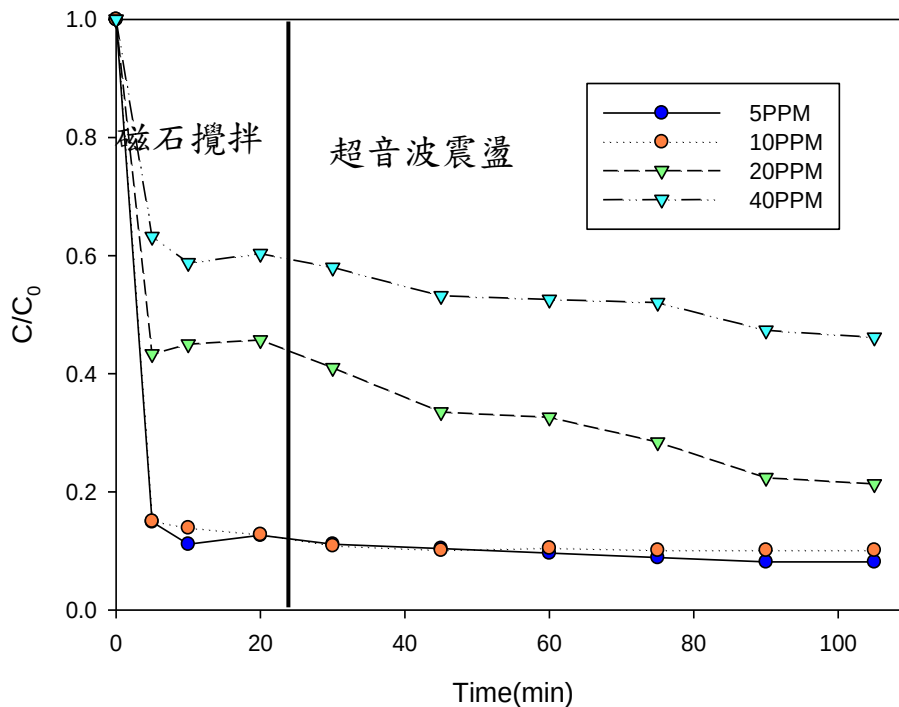


圖 11 不同污染物濃度對 ZnO 處理效率的影響

3.3 不同溫度對 OTC 去除效率之影響

為比較 OTC 各種初始溫度(25、35、45 及 55 °C)改變時，對 OTC 之去除效率影響，當 OTC 初始濃度為 10ppm、ZnO 投加量為 1.0 g L^{-1} 、SPs 投加量為 1.0 g L^{-1} 與 OTC 初始 pH 值為 7.0 時，進行 105 分鐘之去除實驗，實驗結果如圖 12 所示。

當 OTC 初始溫度為 25、35、45 及 55 °C 時，其總去除效率分別為 83.7、87.3、90.3 及 89.1%，可得知隨著 OTC 初始溫度由 25 °C 增加至 55 °C 時，其總去除效率跟著 OTC 初始溫度增加而增加，兩者關係成正相關。此一現象可能是因為隨著反應溫度上升，反應物的化學反應速率也隨之上升，使得觸媒表面與 OTC 分子之間的運動增快，藉此導致碰撞反應之機率提升，同時也有利於溶液中添加之 SPs 受熱活化影響，產生出更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基，因此 OTC 降解效率增大(梁振儒 等人, 2011)。

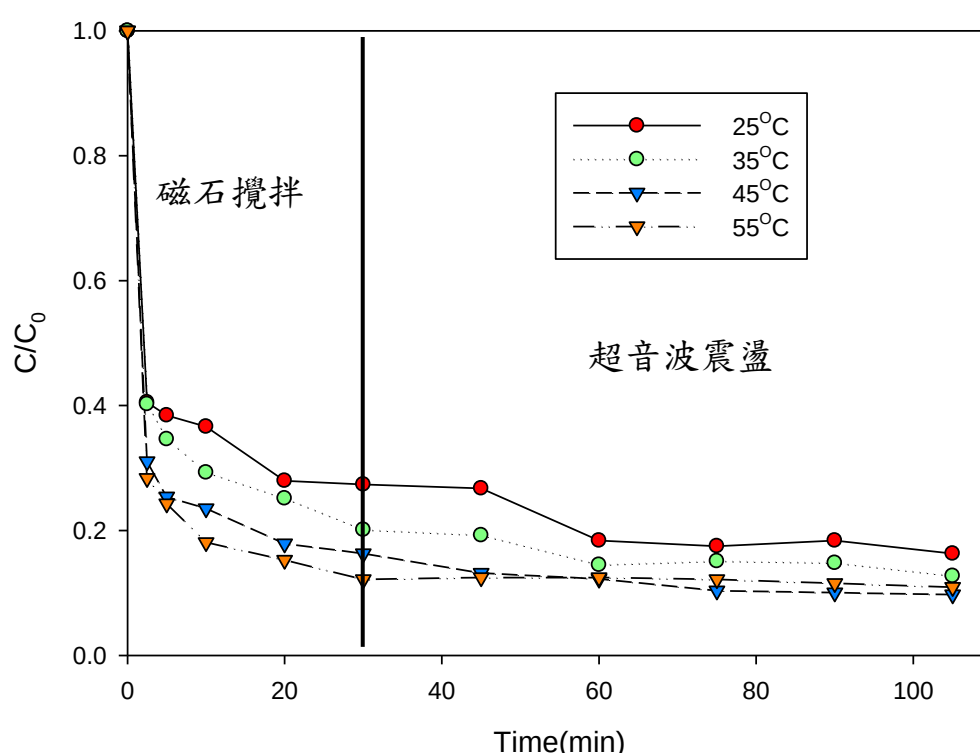


圖 12 不同反應溫度對 ZnO 處理效率的影響

3.4 不同 pH 值對 OTC 去除效率之影響

為比較 OTC 各種初始 pH 值(3.0、5.0、7.0、9.0 及 11.0)改變時，對 OTC 之去除效率影響，當 OTC 初始濃度為 10ppm、ZnO 投加量為 1.0 g L^{-1} 與 SPs 投加量為 1.0 g L^{-1} 時，進行 105 分鐘之去除實驗，實驗結果如圖 13 所示。

當 OTC 初始 pH 值為 3.0、5.0、7.0、9.0 及 11.0 時，其總去除效率分別為 88.8、87.9、83.7、90.1 及 88.5%，可看出 OTC pH 值由 7.0 增加至 9.0 時，其總去除效率跟著 OTC 初始 pH 值增加而增加，而當 OTC 初始 pH 值由 5.0 增加至 7.0 時，其總去除效率跟著 OTC 初始 pH 值增加而減少，兩者關係成反比。這是因為 pH 值對觸媒影響甚大，不僅影響催化反應，也會改變水中有機物存在形式。

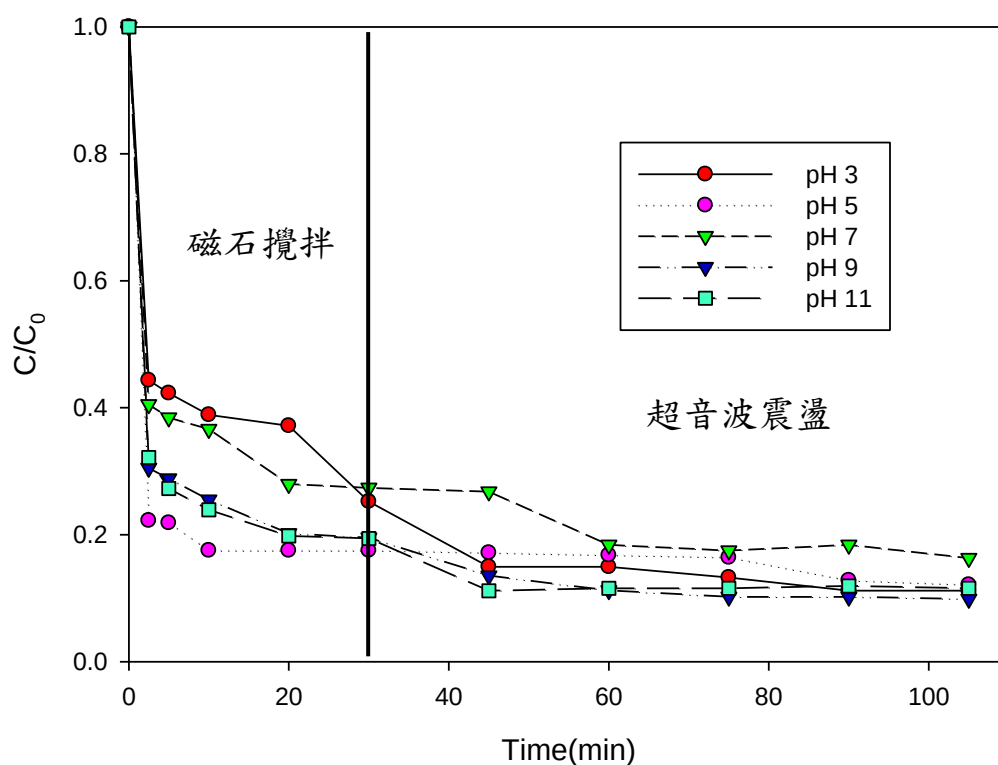


圖 13 不同 pH 值對 ZnO 處理效率的影響

3.5 不同氧化鋅投加量對 OTC 去除效率之影響

為比較 ZnO 各種投加量(0.25、0.5、1.0 及 2.0g L⁻¹)改變時，對 OTC 之去除效率影響，當 OTC 初始濃度為 10ppm、SPs 投加量為 1.0g L⁻¹ 與 OTC 初始 pH 值為 7 時，進行 105 分鐘之去除實驗，實驗結果如圖 14 所示。當 ZnO 投加量為 0.25、0.5、1.0 及 2.0g L⁻¹ 時，其總去除效率分別為 83.2、85.7、90.2 及 94.3%，可看出隨著 ZnO 投加量逐漸增加時，其總去除效率也逐漸增加，兩者關係成正比。

這是因為在 OTC 初始濃度固定的情況下，水溶液中含有的 OTC 分子也相對固定，當 ZnO 投加量不斷增加時，會增加 ZnO 的總活性位點，導致水中 ZnO 對 OTC 的碰撞機率提升，使觸媒表面提供足夠的附著點發生空化反應產生出 $\cdot\text{OH}$ 自由基與 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基，也增加電子電洞對的產生，OTC 的總去除效率也因此隨著 ZnO 投加量增加而提升。

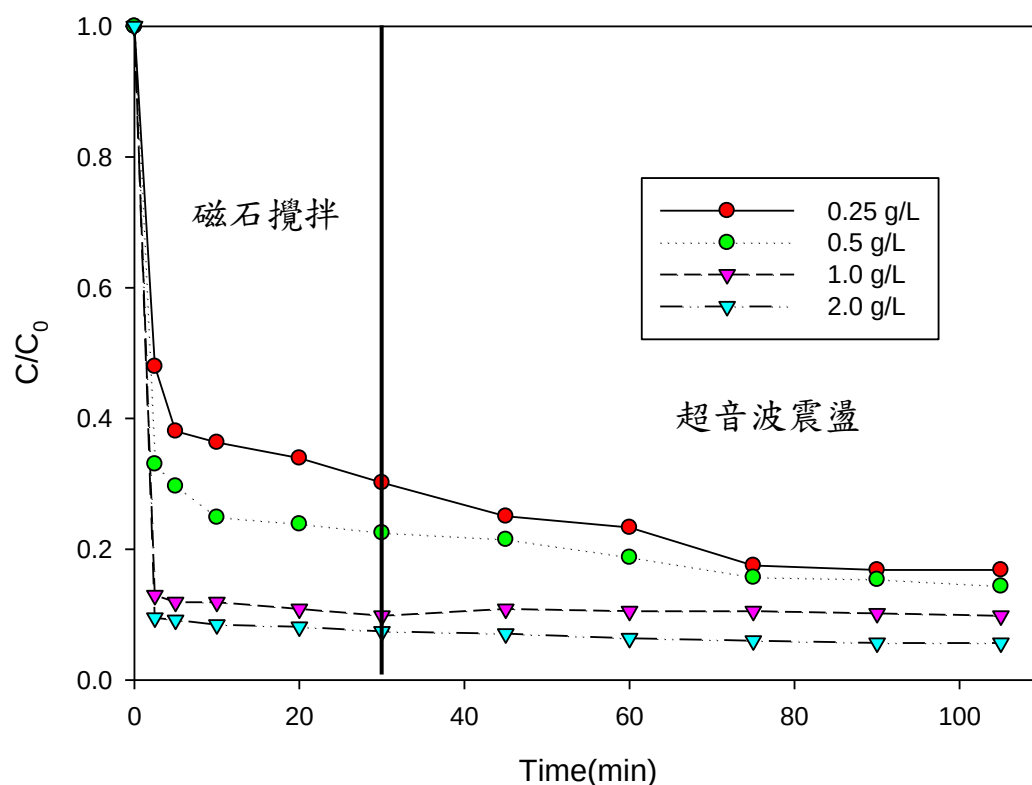


圖 14 不同氧化鋅投加量對 ZnO 處理效率的影響

3.6 不同氧化劑投加量對 OTC 去除效率之影響

為比較 SPs 各種投加量 (0.25 、 0.5 、 1.0 及 2.0 g L^{-1}) 改變時，對 OTC 之去除效率影響，當 OTC 初始濃度為 10 ppm 、ZnO 投加量為 1.0 g L^{-1} 與 OTC 初始 pH 值為 7 時，進行 105 分鐘之去除實驗，實驗結果如圖 15 所示。

當 SPs 投加量為 0.25 、 0.5 、 1.0 及 2.0 g L^{-1} 時，其總去除效率分別為 87.6 、 88.7 、 88.4 及 88.9% ，在投加量為 0.5 到 1.0 g L^{-1} 之間去除效率有下降的趨勢，但在 1.0 到 2.0 g L^{-1} 之間有隨著 SPs 的投加量增加去除效率也增加，在氧化劑劑量為 2.0 g L^{-1} 有最佳的處理效果。

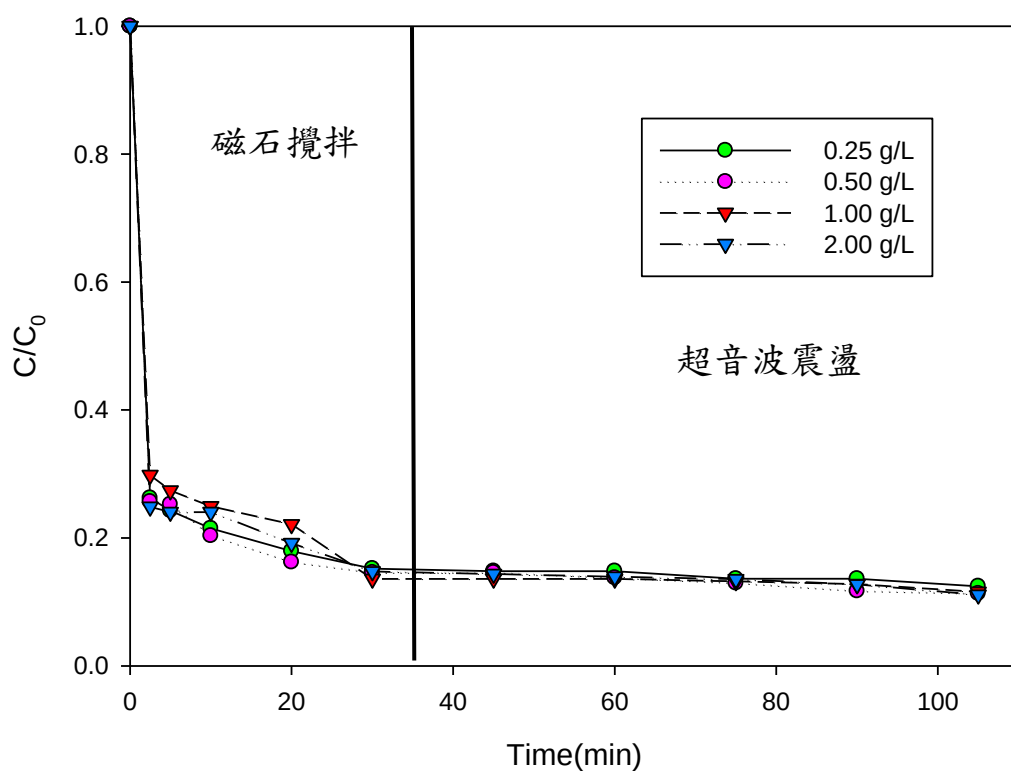


圖 15 不同氧化劑投加量對 ZnO 處理效率的影響

3.7 不同比例 ZnO 的形成過程

圖 16 為 ZnO (Zn1S0.6) 的形成過程，3 hr 的形狀較為破碎且細長，6 hr 為一層層形成的片狀，9 hr 相較於 6 hr 凝聚的片狀，12 hr 則含有細長及片狀結構

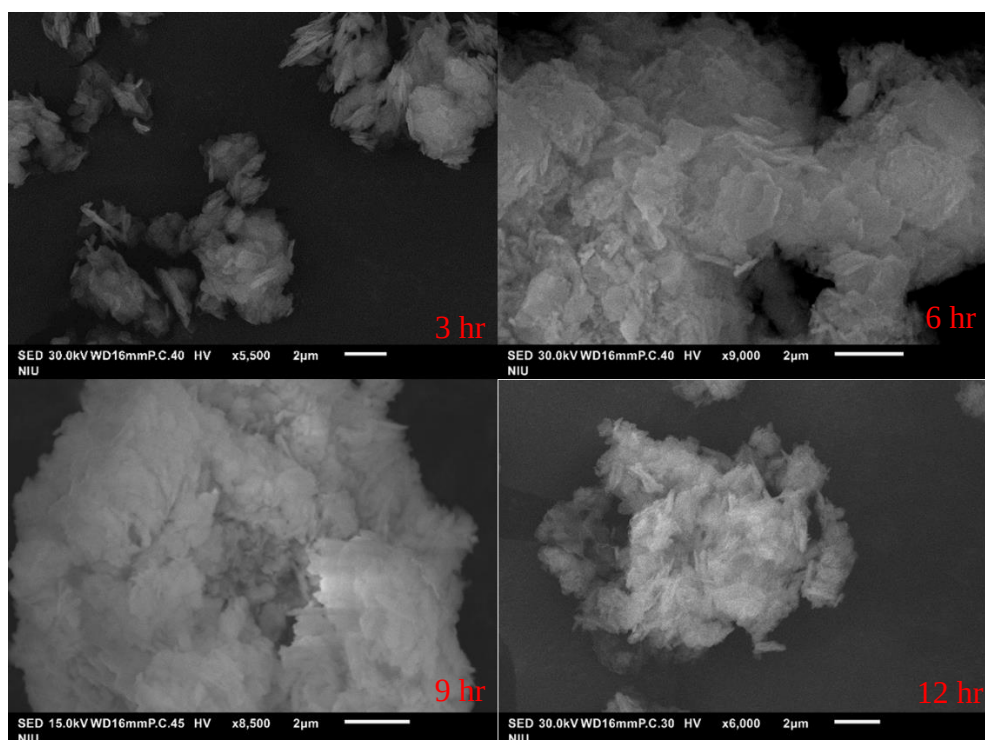


圖 16 ZnO (Zn1S0.6) 的形成過程

圖 17 為 ZnO ($\text{Zn}_{0.6}\text{S}_1$) 的形成過程，3 hr 的形狀成片狀結構居多，6 hr 部分有花形出現但片狀結構還是佔大部分，9 hr 有細長型及片狀結構，12 hr 是呈現團聚的細長型及片狀結構。

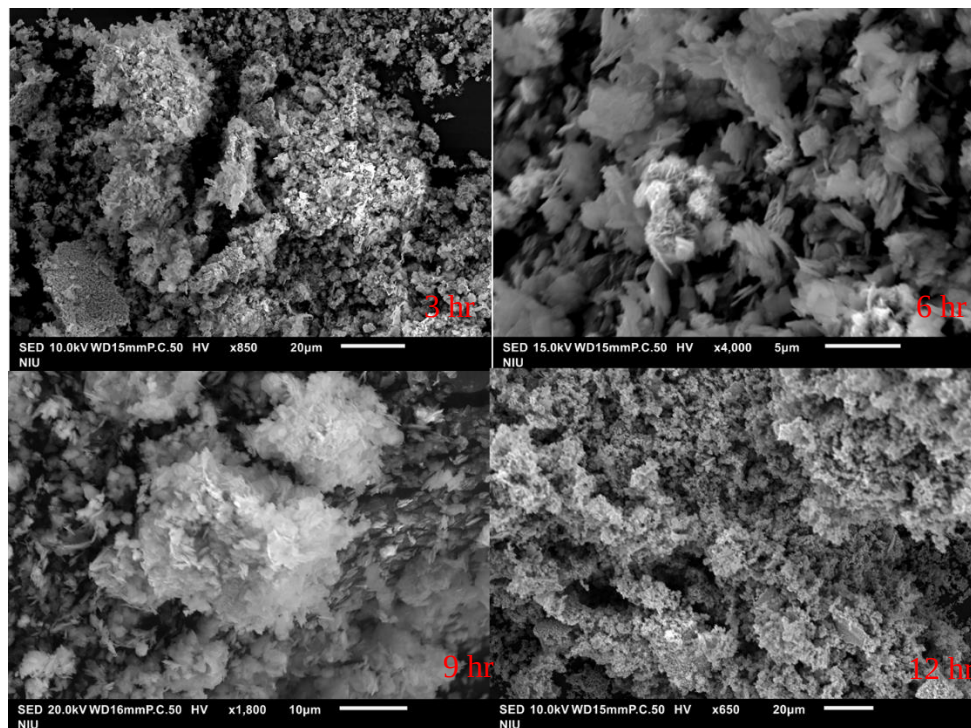


圖 17 ZnO ($\text{Zn}_{0.6}\text{S}_1$) 的形成過程

圖 18 為 ZnO ($\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{1.5}$) 的形成過程，3 hr 的形狀較為破碎且細長，6 hr 為雪花狀，9 hr 是重疊的雪花狀結構，12 hr 大部分是細長的棒狀

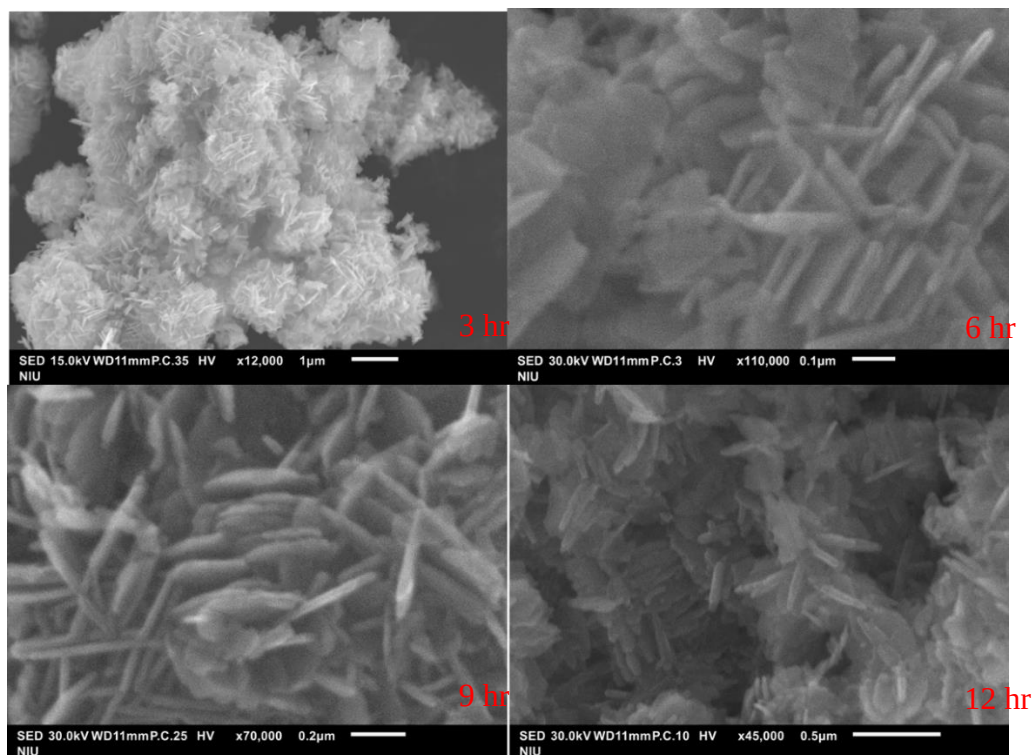


圖 18 為 ZnO ($\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{1.5}$) 的形成過程

肆、結 論

本研究製備出氧化鋅，透過紫外光/可見光分光光譜儀(Ultraviolet-visible, UV-Vis)可得知材料實驗分析結果；利用儀器將材料的特性分析完成後，進行不同參數測試，探討超音波技術、觸媒與過硫酸鹽之間催化氧化之關係，再透過改變不同影響參數(如氧化鋅觸媒投加量、氧化劑投加濃度、溶液 pH 初始值、污染物初始濃度及溫度等)，建立最佳操作條件。製備 ZnO 的反應時間為 6hr 時有最好的處理效果。當 OTC 初始濃度為 5ppm 時，其總去除效率為 91.9%。當 OTC 初始溫度為 45⁰C 時，其總去除效率為 90.3%，可得知隨著 OTC 初始反應溫度上升，反應物的化學反應速率也隨之上升，使得觸媒表面與 OTC 分子之間的運動增快，藉此導致碰撞反應之機率提升，同時也有利於溶液中添加之 SPs 受熱活化影響，產生出更多的 SO₄·⁻自由基，因此 OTC 降解效率增大。pH 值為 9.0 時，其總去除效率為 90.1%。pH 值對觸媒影響甚大，不僅影響催化反應，也會改變水中有機物存在形式。當 ZnO 投加量為 2.0g L⁻¹ 時，其總去除效率為 94.3%，可看出隨著 ZnO 投加量逐漸增加時，其總去除效率也逐漸增加，因為在 OTC 初始濃度固定的情況下，水溶液中含有的 OTC 分子也相對固定，當 ZnO 投加量不斷增加時，會增加 ZnO 的總活性位點，導致水中 ZnO 對 OTC 的碰撞機率提升，使觸媒表面提供足夠的附著點發生空化反應產生出·OH 自由基與 SO₄·⁻自由基，也增加電子電洞對的產生，OTC 的總去除效率也因此隨著 ZnO 投加量增加而提升。SPs 投加量為 2.0 g L⁻¹ 有最佳的處理效果，其總去除效率為 88.9%。

伍、誌謝

宜蘭大學空污實驗室
 宜蘭大學張章堂教授
 宜蘭大學碩士班學生王培華

陸、參考資料

- [1] 毛箴言，病人廢棄藥品之探討，藥學雜誌，第 109 冊，第 27 卷，第 4 期，第 81-85 頁，2011 年。
- [2] 吳泉毅、楊宗燁、林鴻明，奈米半導體材料之氣體感測性質，物理雙月刊，第 25 卷第 3 期，第 405-415 頁，2003 年。
- [3] 林鴻明，奈米化學感測材料，化工科技與商情，第 38 期，第 18-28 頁，2002(a)年。
- [4] 梁振儒、雷鎔瑄、潘昱睿，過硫酸鹽活化反應對整治難分解性有機物污染之適用性篩選及應用試驗，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，2011 年。
- [5] 溫軒琳、龐琇綾、蔡淑貞、許育涵、劉安娜，廢棄藥檢收成果之探討，藥學雜誌第 116 冊，第 29 卷，第 3 期，第 138-143 頁，2013 年
- [6] 鄭堃亨，pH 值、土壤粒徑與腐植酸對氧四環素抗生素吸附於田間土壤之研究，國立成功大學碩士論文，2014 年

- [7] Cartwright, P. S. (2017). The Next Drinking Water Contamination Issue? Part 1. Retrieved from <http://www.wcponline.com/2017/10/15/next-drinking-water-contamination-issue-part-1/>
- [8] Frontistis, Z., and Mantzavinos, D. (2012). Sonodegradation of 17 α -ethynylestradiol in environmentally relevant matrices: Laboratory-scale kinetic studies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1), 77-84.
- [9] Hu, S. B., Li, L., Luo, M. Y., Yun, Y.F., and Chang, C. T. (2017). Aqueous norfloxacin sonocatalytic degradation with multilayer flower-like ZnO in the presence of peroxydisulfate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 446-454.
- [10] Jing, G., Luan, M., and Chen, T. (2016). Progress of catalytic wet air oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1208-S1213.
- [11] Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A., and Karimi, A. (2016). Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 250-256.
- [12] Waclawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V. T., Černík, M., and Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44-62.
- [13] Xu, Z., Ben, Y., Chen, Z., and Qi, F. (2013). Facile synthesis of snowflake-like ZnO nanostructures at low temperature and their super catalytic activity for the ozone decomposition. *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1725-1727.

廢鍍鋁複合材料熱裂解動力學 Pyrolysis Kinetics of the Waste Electroplated Aluminum Composite Materials

吳照雄^{1*} 劉佳欣²

Chao-Hsiung Wu¹ Chia-Hsin Liu²

1大葉大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

2大葉大學環境工程學系碩士班 學生

Student, Graduate Program, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

* Corresponding author: chwu@mail.dyu.edu.tw

摘 要

隨著塑膠工業的發展及市場的需要，包裝材料種類愈來愈多，材質功能也變的更加多元化。為了提高防濕、防水、防氣、耐久、保香等功能，使食物保存時間延長，業者積極開發複合鋁箔膠膜/袋來滿足此需求。然而大量使用的結果，也造成環境莫大的負荷。電鍍鋁複合材(Electroplated aluminum composite, EAC)為常用的包裝材料之一，塑料與鋁料的比例約 99%與 1%，以熱裂解處理具回收金屬鋁及裂解油品之潛力。

為掌握操作因素對熱裂解的影響，本研究以熱重量分析(TGA)反應系統進行常壓熱裂解實驗，以獲得下列重要資料(a)樣品質量與熱裂解溫度的關係，(b)熱裂解反應速率，(c)反應活化能、頻率因子及反應級數，(d)反應動力模式。熱重量分析實驗採用等加熱速率法，壓力控制在 1 atm，以加熱速率 2, 5 及 10 °C/min 決定反應動力參數及模式。研究結果顯示，(1) EAC 在氮氣中熱裂解之 TGA 曲線，為一階段反應，重量消失約從 355 °C 開始，至 410 °C 左右裂解速率明顯增快，在 500 °C 左右時，EAC 幾乎不再分解，最終殘餘物約為 3.9%。(2) 2、5 與 10 °C/min 加熱時，最大反應速率所對應的溫度分別為 452、467 與 482 °C。(3)熱裂解平均活化能 62 kcal/mol，反應次數 $n=1.53$ ，頻率因子 $A=1.74 \times 10^{18}$ 1/min。(4) EAC 在氮氣中裂解可以下列方程式表示，實驗值與計算值間之決斷係數極接近 1，顯示模擬值與實驗值吻合，即為一階段反應適用於 EAC 在氮氣中熱裂解行為。

$$dX/dt = 1.74 \times 10^{18} \exp(-62/(1.987 \times 10^{-3}T))(1-X)^{1.53}$$

關鍵詞：鍍鋁複合材料、熱重量分析、反應動力模式、熱裂解

壹、前言

因應塑膠工業的發展及市場的需要，包裝材料種類愈來愈多，材質功能也變的更加多元化。為了提高防濕、防水、防氣、耐久、保香等功能，使食物保存時間延長，業者積極開發複合鋁箔膠膜/袋來滿足此需求。然而大量使用的結果，也造成環境莫大的負荷。

目前回收處理相關法令為，依據「廢棄物清理法第五條第六項」公告執行機關一般廢棄物應回收項目：(1) 廢棄物清理法第十八條第一項所稱之應回收廢棄物。(2) 非屬前款應回收廢棄物之下列項目：紙類（係指經浸蠟處理或塗佈、貼合塑膠薄膜或鋁箔之紙板）、鐵類、鋁類、玻璃類、鋁箔包（含紙、鋁箔及塑膠之複合材質）、塑膠類（不含塑膠袋）：聚乙烯對苯二甲酸酯(PET) / 聚乙烯(PE) / 聚氯乙烯(PVC) / 聚丙烯(PP) / 聚苯乙烯(PS) / 生質塑膠（PLA、PHA、PHB、PHV、PHBV）等、光碟片、行動電話及其充電器（包括座充及旅充）、食用油。

含鋁複合材包裝廢棄物中已公告為應回收廢棄物及執行機關應回收項目者，僅鋁箔包(即無菌紙盒包)容器，而袋膜類尚未公告為應回收廢棄物或執行機關應回收項目，主要原因是含鋁複合材包裝廢棄物之回收處理技術因材質組成不同而異，惟材質種類繁多且不易分類辨識，國內目前尚無膜袋類含鋁複合材包裝廢棄物之專業處理廠，致使國內現階段尚未推動膜袋類及含鋁複合材包裝袋之回收處理工作。

台灣廢鋁進口量約 16 萬公噸/每年、進口單價約 55-60 元/公斤、進口值約 88 億/每年^[1]；台灣中油股份有限公司 2014 年 12 月份燃料油參考牌價表約為 20,000 元/公秉，顯示金屬鋁及油品的重要性。電鍍鋁複合材(EAC)為常用的包裝材料之一，塑料與鋁料的比例約 99%與 1%，極具回收金屬鋁及裂解油品之潛力。陳嘉勳等人^[2]曾針對廢電鍍塑膠以解電鍍回收再利用方式回收金屬及塑膠，部分研究者利用塑膠與鋁的熔點差異特性，將塑膠熔融後與鋁箔分離^[3-5]，或以熱裂解方式處理廢塑膠^[6]。本研究以熱裂解方式處理含鋁複合材包裝物質，以建立熱回收處理技術，供環保署訂定回收法令之依據，擴大資源回收項目範圍，達到全分類零廢棄之目標。

貳、研究方法

本研究取得之樣品(電鍍鋁複合材料)，經乾燥後剪、破碎至粒徑 1mm 以下備用。分析項目包括三成分、元素(C、H、N、O、S)、熱值及反應動力學參數等。

一、樣品基本性質

本研究以電鍍鋁複合材料作為探討之標的，經初步分析其基本性質如表 1 所示。

表 1、電鍍鋁複合材基本性質

材質組成(厚度) (μ)	總厚度 (μ)	單位重量 (g/m^2)	單位鋁料重量 (g/m^2)	單位塑料重量 (g/m^2)	鋁料比例 (%)	塑料比例 (%)
OPP20 μ /VMPET12 μ /CPP25 μ	57	54	0.13	53.87	0.2	99.8

二、三成分、元素及熱值分析方法

依據中華民國行政院環境保護署環境檢驗所(www.niea.gov.tw)於 2004 年公告之廢棄物檢測方法「廢棄物中灰分、可燃分測定方法 (NIEA R205.01C)」進行三成分分析。元素以元素分析儀量測(Perkin Elmer, 2400 Series II)。熱值以熱卡計分析(德國 IKA, C 2000)。

三、熱重分析

由於廢含鋁複合材包裝物質基材種類多、性質差異大，熱穩定性也不同。為掌握操作因素(反應溫度、時間及含氧量)對熱裂解的影響，本研究先以熱重量分析(TGA)反應系統進行常壓熱裂解實驗，以獲得下列重要資料(a)樣品質量與熱裂解溫度的關係，(b)熱裂解反應速率，(c)反應活化能、頻率因子及反應級數，(d)反應動力模式。其中反應動力模式為反應器設計之基礎。另外，由熱重量分析結果可獲得恆溫熱裂解反應概略溫度範圍。

熱重量分析實驗採用等加熱速率法，壓力控制在常壓，以加熱速率 2, 5 及 10 °C/min 決定反應動力參數及模式。熱重分析系統如圖 1 所示。

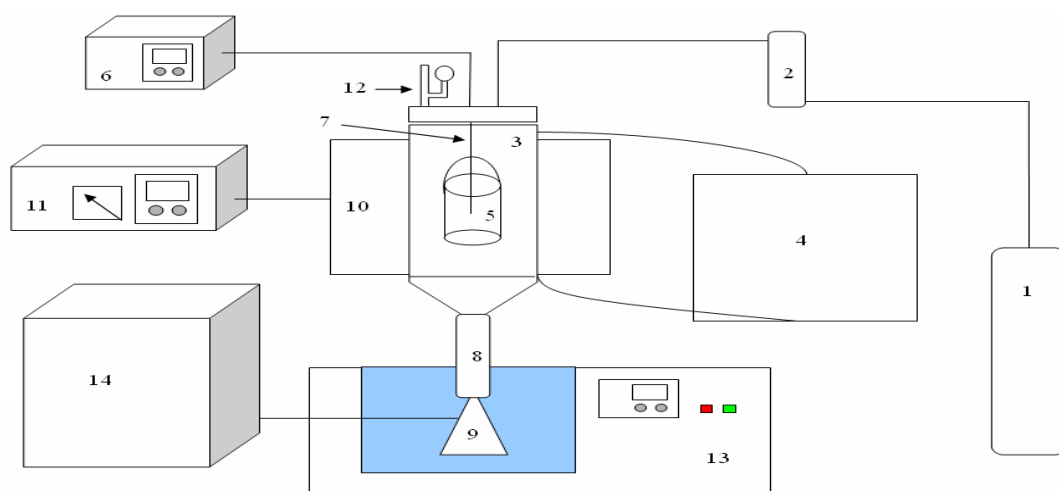


圖 1 高溫常壓熱裂解系統配置圖(1.氮氣鋼瓶, 2.浮子流量計, 3.反應管, 4. 恆溫水槽, 5.吊杯, 6.溫度指示器, 7.熱電偶, 8.冷凝管, 9.收集瓶, 10.加熱爐, 11.溫度控制器, 12.釋壓閥及壓力錶, 13.冷卻水槽, 14.抽氣櫃)

參、結果與討論

一、三成分、熱值及元素分析結果

將樣品經前處理後，依據環檢所公佈之分析方法進行分析。結果顯示，電鍍鋁複合材料的水分占 0.2%、灰分占 1.24%、可燃分占 98.57%；熱值為 9481 kcal/kg。

樣品之 C、H、N、O、S 組成百分比，分別為 78.42、11.34、0.11、11.69、0.14%。

二、熱裂解動力學

取適量的樣品約 50 毫克，置於熱重量分析儀中，充入氮氣使其完全充滿氮氣且絕氧的環境，再設定升溫速率進行等加熱速率熱裂解實驗。藉由數據擷取系統得到樣品的重量與溫度間的變化情形，並繪製成曲線，依此曲線得恆溫裂解溫度。

(一) TGA 曲線

將廢鍍鋁複合材置於氮氣，分別以升溫速率 2、5、與 10 °C/min 加熱進行熱裂解，由實驗結果可計算得質量遞減因子(M)與反應溫度(T)之曲線(TGA 曲線)圖，其中 $M=(W-W_f)/(W_o-W_f)$ ，W 為樣品在溫度 T 時的質量， W_f 為最後殘餘物質的質量， W_o 為樣品最初之質量。

利用熱重量分析儀分析 EAC 在氮氣中熱裂解之 TGA 曲線，如圖 2 所示，為一階段反應，反應隨著升溫速率的加快 TGA 曲線會向右偏移，重量消失約從 355 °C 開始，廢 EAC 的重量(前 10%)會緩慢消失，至 410 °C 左右，裂解速率明顯增快，在 500 °C 左右時，EAC 幾乎不再分解，最終殘餘物約為 3.9%。觀察圖 2，升溫速率越慢，在相同溫度下質量遞減越明顯，主要的原因是，升溫速率越慢，滯留時間越長，樣品越有足夠的時間進行分解反應。

(二) 熱裂解瞬時反應速率

將圖 2 質量殘餘率對時間微分，可得到 EAC 在不同反應溫度下熱裂解瞬時反應速率對溫度之關係圖，如圖 3 所示。以 2、5 與 10 °C/min 加熱時，最大反應速率分別為 0.0305、0.0824 與 0.1526 1/min，所對應的溫度分別為 452(725)、467(740)與 482(755) °C (K)。對照圖 2 及圖 3，EAC 在氮氣中裂解，升溫速率越快，波峰有向右移動的趨勢。

(三) 熱裂解動力參數

在求取動力參數方面，主要是依據 Friedman 法。由相關方程式計算活化能與轉化率之關係如圖 4 所示，從數據發現當轉化率在 0.08 以下，活化能呈現不規則跳動，之後活化能便隨著轉化率增加而緩慢升高，直到轉化率在 0.96 時有最大的活化能(約 70.45 kcal/mol)出現，取轉化率 0.04 至 0.96 時之平均活化能 62 kcal/mol 帶入方程式中計算。將相同轉化率不同加熱速率的 $\ln(A f(X))$ 取平均值對 $\ln(1-X)$ 作圖，可得斜率為 n，截距為 $\ln(A)$ 之直線，如圖 5 所示，計算後得反應次數 $n=1.53$ ，頻率因子 $A=1.74 \times 10^{18}$ 1/min。

(四) 模式印證

EAC 在氮氣中裂解可以下列方程式表示

$$dX/dt = 1.74 \times 10^{18} \exp(-62/(1.987 \times 10^{-3}T))(1-X)^{1.53}$$

實驗值與計算值之比較，如圖 6 所示。實驗值與計算值間之相關性以決斷係數(coefficient of determination, R^2)驗證。在升溫速率 2、5 與 10 °C/min (或 K/min)下實驗

值與計算值間之決斷係數極接近 1。顯示模擬值與實驗值吻合，即為一階段反應適用於 EAC 在氮氣中熱裂解行為。

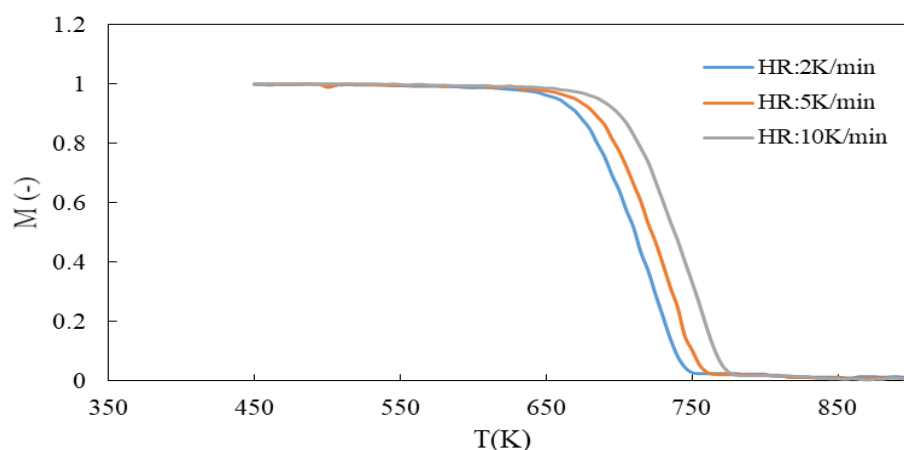


圖 2 EAC 在氮氣中熱裂解之質量遞減因子 (M) 與反應溫度 (T) 之關係圖

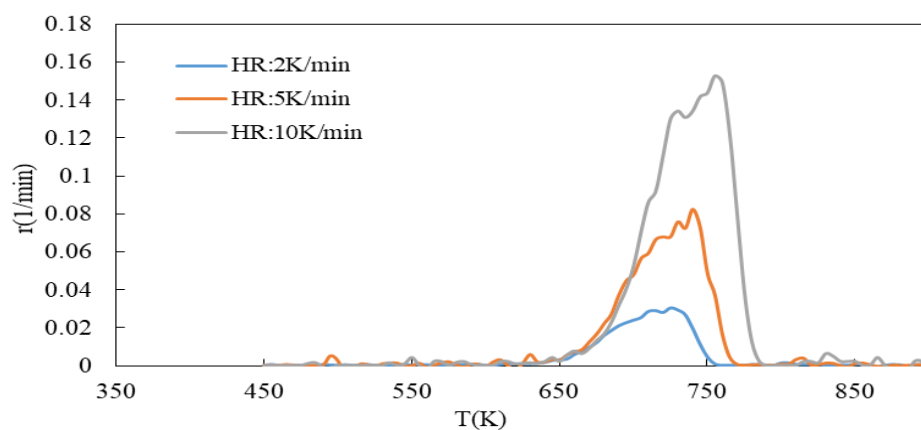


圖 3 EAC 在氮氣中熱裂解之反應速率(r)與反應溫度(T)之關係圖

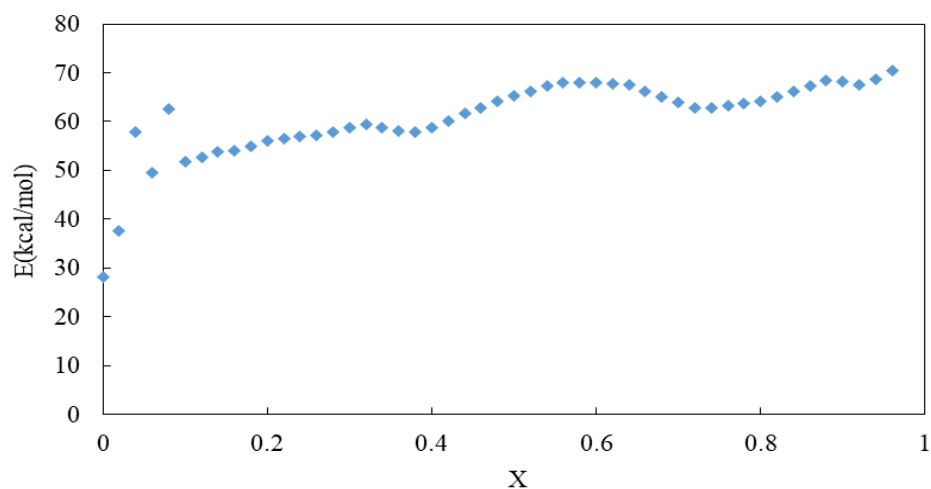


圖 4 EAC 在氮氣中熱裂解之反應活化能(E)與轉化率(X)之關係圖

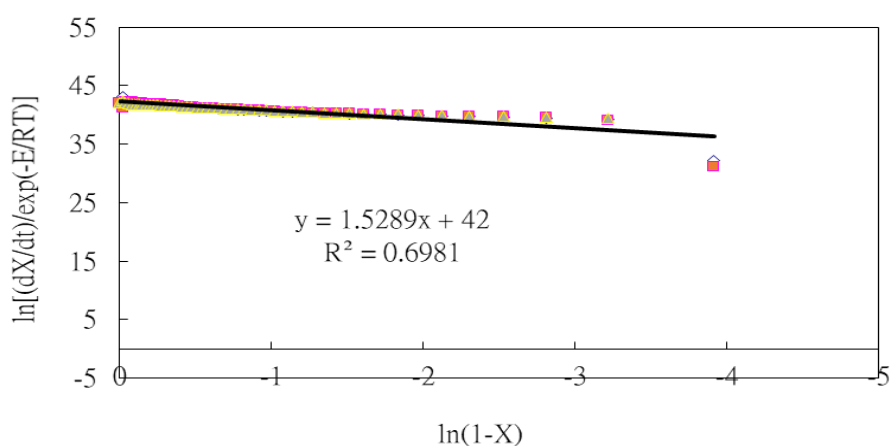


圖 5 以一階段反應模式迴歸計算 EAC 在氮氣中熱裂解反應級數(n)與頻率因子(A)

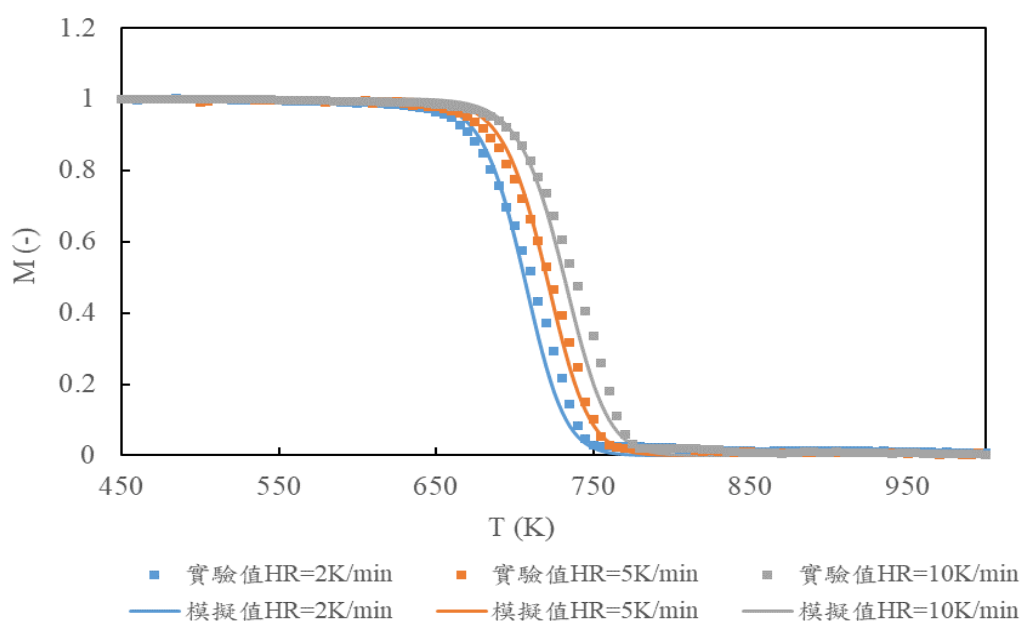


圖 6 以一階段反應模式模擬 EAC 在氮氣中熱裂解質量遞減因子(M)與反應溫度(T)之理論值與實驗值比較圖

肆、結 論

本研究在開發廢鋁塑複合材料再利用關鍵技術。研究可獲得下列效益：(1)減少廢含鋁複合材包裝物質棄置所產生之污染問題。(2) 分析含鋁複合材包裝物質物理化學性質。(3)建立裂解處理系統，掌握廢含鋁複合材包裝物質熱裂解技術。(4)評估廢含鋁複

合材包裝物質再利用之經濟效益。(5)提供環保署訂定廢含鋁複合材包裝物質回收法令之依據。

目前獲得的重要結果有：樣品質量與熱裂解溫度的關係，熱裂解反應速率，反應活化能、頻率因子及反應級數，反應動力模式。而本研究採用等加熱速率法進行熱重量分析實驗，壓力控制在 1 atm，加熱速率 2, 5 及 10 °C/min。研究結果顯示，(1) EAC 在氮氣中熱裂解之 TGA 曲線，為一階段反應，重量消失約從 355 °C 開始，至 410 °C 左右裂解速率明顯增快，在 500 °C 左右時，EAC 幾乎不再分解，最終殘餘物約為 3.9%。(2) 2、5 與 10 °C/min 加熱時，最大反應速率所對應的溫度分別為 452、467 與 482 °C。(3) 熱裂解平均活化能 62 kcal/mol，反應次數 $n=1.53$ ，頻率因子 $A=1.74 \times 10^{18}$ 1/min。(4) EAC 在氮氣中裂解可以下列方程式表示，實驗值與計算值間之決斷係數極接近 1，顯示模擬值與實驗值吻合，即為一階段反應適用於 EAC 在氮氣中熱裂解行為。

參考文獻

1. 劉文海，鋁金屬，金屬材料月報，金屬工業研究發展中心，100年7月刊，pp.13-17。
2. 陳嘉勳、鐘明吉、王振興、葉彥良、許丕明、李明峻、丁永強、沈佳興，廢電鍍塑膠解電鍍回收再利用新製程，行政院環境保護署九十四年度「環保科技育成中心計畫」期末報告，EPA-94-U1U1-04-009。
3. 李寧、熊曉莉，鋁塑紙複合包裝的分離研究，包裝工程，29，2008年。
4. 王可，鋁塑複合包裝材料，湖南工業大學，2011年。
5. 黃妍，廢舊複合軟包裝回收利用概述，內蒙古科技與經濟，第2期，2011年。
6. Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition, Waste Management, 30, 620–627 (2010).

Session II-2
(13:40~15:00 , B204)

無機聚合物製程改善之研究 A Study on Improvement Geopolymer Fabrication Process

林彥廷* 鄭大偉

Yung-Ting Lin, Ta-Wui Cheng

國立台北科技大學資源工程研究所

Institute of Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

* Corresponding author: t104332042@gmail.com

摘要

無機聚合物主要使用富含矽、鋁之工業廢棄物作為膠結材，並使用鹼性溶液溶出膠結材表面之矽離子及鋁離子，經聚合、脫水、硬化形成 Si-O-Si、Si-O-Al 類似沸石相之三維架狀結構，具高強度、多孔性、耐久性等良好特性，實具取代傳統卜特蘭水泥材料之可行性。本研究希望改善無機聚合物之製程，使製程可直接添加水便能進行無機聚合反應。本研究於膠結材中添加氫氧化鈣、碳酸鈉形成所需濃度之氫氧化鈉，以此作為鹼激發之鹼源。根據前導實驗結果顯示，提高藥劑濃度及液固比對於機械強度有正向的影響，且於常溫養護 28 天後，抗壓強度可達 33.3 MPa。後續實驗將以：氫氧化鈉濃度 6M、液固比 0.8 此等參數製成無機聚合砂漿。並與水泥砂漿比較其抗壓強度、流度、收縮率及物理性質。實驗結果顯示，於常溫養護 28 天後，製程改善之無機聚合砂漿抗壓強度達 27.6 MPa，而一般水泥砂漿抗壓強度則達 33.4 MPa，製程改善無機聚合物之抗壓強度於後期雖有上升的趨勢，雖不及水泥砂漿強度，但綜合其簡化之製程與無機聚合技術的結合，證實了無機聚合物製程改善之可行性。

關鍵字：無機聚合技術、氫氧化鈣、碳酸鈉

壹、前言

1.1 研究動機

隨著科技日新月異且環保意識抬頭，社會對於產品的製造都希望提升性能且降低碳排放量。而傳統的卜特蘭水泥作為重要的建築材料之一，在製程上卻會排放大量二氧化碳。因此，本研究希望無機聚合物能取代傳統卜特蘭水泥，且其具有低碳、早強、耐久等特性，為國內外業界爭相研究之新興建築材料。

無機聚合物之製程是將富含矽、鋁之材料和鹼性溶液攪拌後製成 [1]，其原料多為工業副產物或廢棄物，且製程皆在常溫之下不經過燒結，因此其排碳量較傳統卜特蘭水泥低。在無機聚合物材料合成的過程中，需將粉體原料與鹼性溶液做混拌；粉體原料為

使用富含矽鋁酸鹽之原料，如變高嶺土、燃煤飛灰、水淬爐石粉^[2]；而鹼性溶液是製成無機聚合物中的關鍵，其為使用鹼金屬氫氧化物水溶液、鹼金屬矽酸鹽水溶液或兩者混合之溶液。但配製鹼性溶液需先取氫氧化鈉與水混合配合製程所需濃度，待放熱後依照所需的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比^[3]與 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比^[4]，以添加不同的鋁酸鈉及矽酸鈉。所以本研究希望更改無機聚合物之製程，利用化學反應式： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$ ，將氫氧化鈣與碳酸鈉按不同比例添加入粉體原料中，且加入水後便可產生氫氧化鈉在進行無機聚合反應^[5]。因此本實驗將減少鹼性溶液之製程，且使用水取代鹼性溶液，使其製程如卜特蘭水泥，卻保有無機聚合物的優異性質。

綜合上述，本研究係以製程改善之技術應用於無機聚合物系統中，期待能以此技術達到簡化製程、減少鹼性溶液製作，以提供消費者簡單且高性質之商品。

2.2 研究目的

本研究主要目的如下：

- (1) 探討製程改善無機聚合物在不同鹼度與液固比下，對抗壓強度之影響。
- (2) 比較製程改善無機聚合物砂漿、無機聚合物砂漿、卜特蘭水泥砂漿之抗壓強度、流動度、收縮度及物理性質。

貳、實驗方法

2.1 前導試驗

前導試驗係探討製程改善無機聚合物純漿於不同氫氧化鈉濃度與不同液固比下之抗壓強度，將飛灰、水淬高爐石粉與藥品混拌3分鐘後，再加水混拌15分鐘製成 $\Phi 5 \times 10$ cm的圓柱試體，於常溫養護3、7、14、28天後進行抗壓強度試驗。

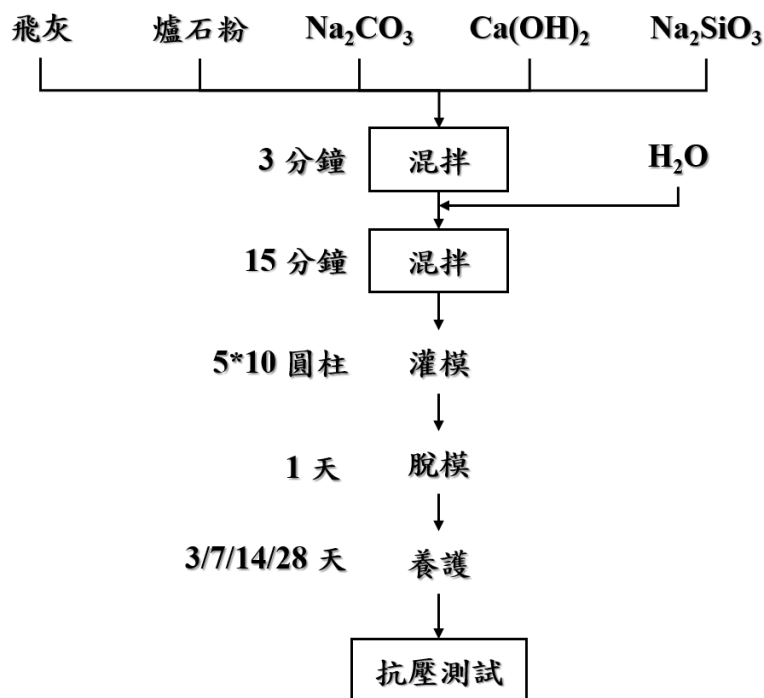


圖2.1 觀察不同氫氧化鈉濃度對於試體強度的影響之實驗流程圖

2.1.1 觀察不同氫氧化鈉濃對於試體強度的影響之實驗

本實驗是以50%燃煤飛灰和50%水淬高爐石粉為主要原料，並配製偏矽酸鈉、氫氧化鈣、碳酸鈉所形成之氫氧化鈉濃度2M、4M、6M。粉體混合後進行3分鐘之乾拌使其均勻，並加入水攪拌15分鐘， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.28$ ，固液比為0.66，攪拌後灌入 $\Phi 5 \times 10\text{cm}$ 之圓柱模具中，並進行震盪除泡，1天後脫模放置室溫養護3、7、14、28天，再進行抗壓試驗。

表 2.1 觀察不同氫氧化鈉濃度對於試體強度的影響之實驗配比

編號	水/灰	粉體(wt%)		藥品(wt%)			
		飛灰	爐石粉	Na_2CO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2SiO_3	H_2O
GPI2M6	0.66	50	50	7.9	5.5	11.3	75.1
GPI4M6				12.7	8.9	18.1	60.1
GPI6M6				15.9	11.13	22.7	50.1

2.1.2 觀察固定氫氧化鈉濃度 6M 不同液固比對於試體強度的影響之實驗

本實驗是以50%燃煤飛灰和50%水淬高爐石粉為主要原料，並配製偏矽酸鈉、氫氧化鈣、碳酸鈉所形成之氫氧化鈉濃度6M。粉體混合後進行3分鐘之乾拌使其均勻，並加入水攪拌15分鐘， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.28$ ，固液比為0.5、0.66、0.8，攪拌後灌入 $\Phi 5 \times 10\text{cm}$ 之圓柱模具中，並進行震盪除泡，1天後脫模放置室溫養護3、7、14、28天，再進行抗壓試驗。

表2.2 觀察不同液固比對於試體強度的影響之實驗配比

編號	水/灰	粉體(wt%)		藥品(wt%)			
		飛灰	爐石粉	Na_2CO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2SiO_3	H_2O
GPI6M5	0.5	50	50	15.9	11.13	22.7	50.1
GPI6M6	0.66						
GPI6M8	0.8						

2.2 比較製程改善無機聚合物、無機聚合物及卜特蘭水泥之砂漿試體

本實驗係探討製程改善無機聚合物之可行性評估，將利用前導試驗最佳參數：氫氧化鈉濃度6M、固液比為0.8。粉體混合後進行3分鐘之乾拌使其均勻，並加入水攪拌15分鐘，再倒入比例1:2.75的砂攪拌3分鐘，製成無機聚合物砂漿 $\Phi 5 \times 10\text{cm}$ 的圓柱試體以及 $2.5 \times 2.5 \times 28.5\text{cm}$ 之砂漿棒試體，1天後脫模放置室溫養護3、7、14、28天，分別進行抗壓強度試驗、物理性質試驗、收縮度試驗及流度試驗。

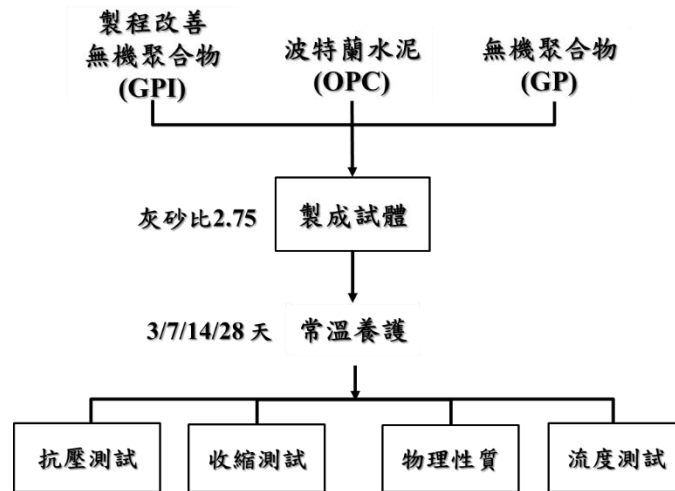


圖2.2 比較三者砂漿試體之實驗流程

叁、結果與討論

3.1 前導試驗

前導試驗為配製不同之氫氧化鈣、碳酸鈉及水，形成不同濃度之氫氧化鈉溶液與水淬高爐石粉及飛灰粉體進行聚合反應，進而觀察試體強度變化。第一部分實驗配製了三種氫氧化鈉濃度2M、4M、6M，實驗結果顯示在相同液固比下氫氧化鈉濃6M之試體，於28天抗壓強度可達7.9MPa。因此，第二部分實驗則使用氫氧化鈉濃度6M，並配製三種液固比0.5、0.66、0.8，實驗結果顯示在相同濃度下液固比0.8之試體，於28天抗壓強度可達33.3MPa。因此，後續實驗則使用氫氧化鈉濃6M、液固比0.8作為實驗參數。

3.1.1 使用不同氫氧化鈉濃度製成試體之抗壓強度試驗結果

三種氫氧化鈉濃度試體之抗壓強度結果顯示後期強度皆有下降的趨勢，推測為液固比0.66無法完整激發出膠結材中的矽、鋁離子，導致後期強度呈下降趨勢。而氫氧化鈉濃度為6M之試體於養護28天之抗壓強度達7.9MPa，此結果顯示提高氫氧化鈉濃度有利於試體強度之成長[6]。因此第二部分實驗則使用氫氧化鈉濃度為6M之參數，並改變液固比，觀察其抗壓強度。

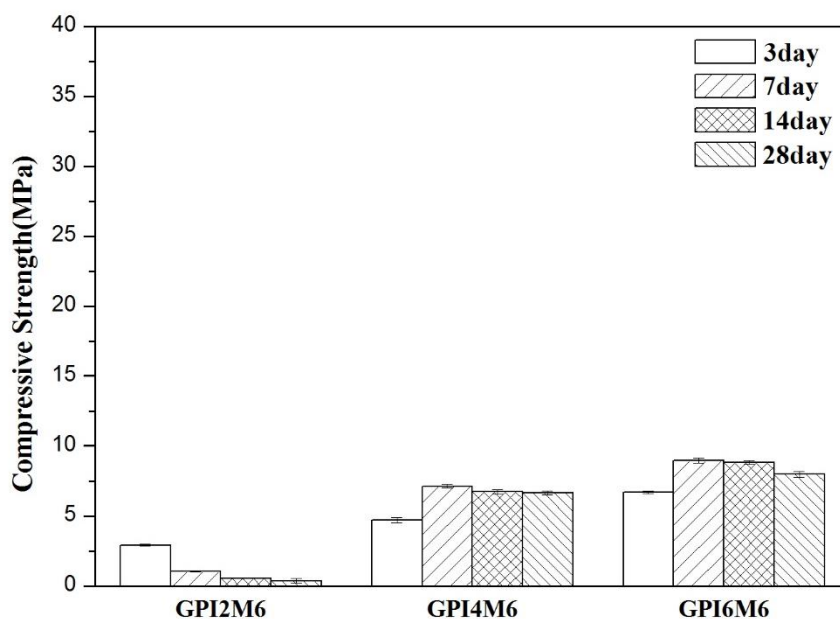


圖3.1使用不同氫氧化鈉濃度製成試體之抗壓強度試驗結果

3.1.2 固定氫氧化鈉濃度 6M 使用不同液固比製成試體之抗壓強度試驗結果

抗壓強度結果顯示液固比為0.5時，由於液固比過低導致試體內部反應不完全，使得試體於脫模時粉碎，則無法進行抗壓測試。而液固比0.8時，試體後期強度呈上升趨勢，且試體於養護28天有最佳強度33MPa，因此製程改善無機聚合物前導試驗之最佳配比為氫氧化鈉濃度為6M、液固比為0.8。

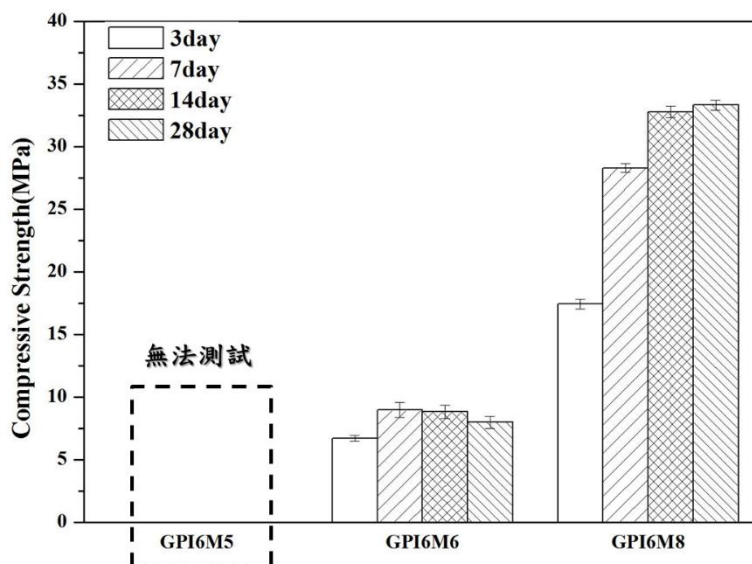


圖3.2固定氫氧化鈉濃度6M 使用不同液固比製成試體之抗壓強度試驗結果

3.2 比較製程改善無機聚合物、無機聚合物及卜特蘭水泥之砂漿試體

本實驗為使用氫氧化鈉濃6M、液固比0.8作為實驗參數，並製成灰砂比2.75之砂漿。且與無機聚合物砂漿(GP)、卜特蘭水泥砂漿(OPC)比較其流度、抗壓強度、收縮度與物理性質。

3.2.4 製程改善無機聚合物、無機聚合物及卜特蘭水泥砂漿之流度試驗結果

實驗結果如下圖所示，製程改善無機聚合物砂漿(GPI)之流動性優於卜特蘭水泥砂漿(OPC)與無機聚合物砂漿(GP)，推測為液固比0.8對於製程改善無機聚合物砂漿(GPI)之流動性有正向的影響。

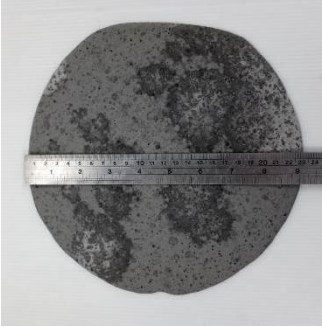
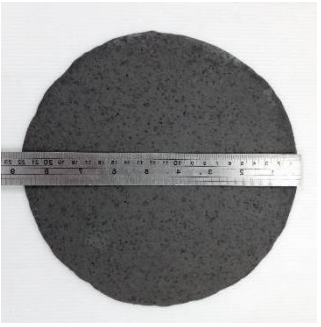
編號	流度測試		
	GPI	GP	OPC
樣品			
流度 (cm)	23.5	22	21

圖 3.3 比較三者砂漿試體之流度

3.2.1 製程改善無機聚合物、無機聚合物及卜特蘭水泥砂漿之抗壓試驗結果

實驗結果如下圖所示，於常溫養護28天後，製程改善無機聚合砂漿(GPI)抗壓強度達27.6 MPa，有接近卜特蘭水泥砂漿(OPC)的趨勢。而製程改善無機聚合物砂漿(GPI)。與無機聚合物砂漿(GP)抗壓強度有些許落差，推測為於無機聚合物砂漿(GP)所使用的鹼性溶液為已反應完畢且調整至所需之 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 莫爾比，在實驗過程中可直接與膠結材反應；反觀製程改善無機聚合物砂漿(GPI)中所添加的水溶液，須先與藥品反應形成實驗中所需之鹼源，在與膠結材反應，而這可能造成難以控制水溶液與藥品、膠結粉體反應順序之問題，導致與無機聚合物砂漿(GP)抗壓強度之落差。

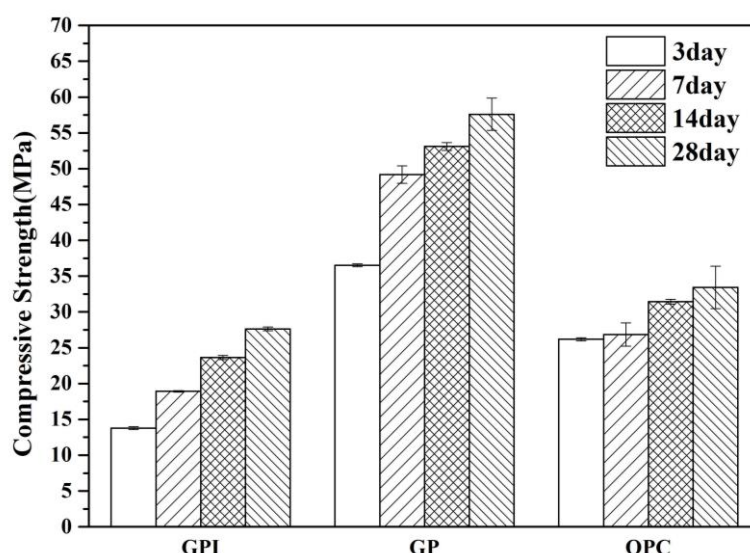


圖3.4比較製三者砂漿試體之抗壓強度

3.2.2 製程改善無機聚合物、無機聚合物及卜特蘭水泥之砂漿收縮試驗結果

實驗結果可證實，製程改善無機聚合物砂漿(GPI)於養護28天之抗壓強度較無機聚合物砂漿(GP)低之原因，並非於實驗中使用過量之液固比。如下表所示，若製程改善無機聚合物砂漿(GPI)使用過量之液固比則可能造成劇烈的收縮，但其在於收縮度上之表現則優於無機聚合物砂漿(GP)。因此，如3.2.1節所推測，造成製程改善無機聚合物砂漿(GPI)抗壓強度不足之原因，可能為反應不完全之問題。

表3.1比較三者砂漿試體之收縮度

編號	收縮度(%)		
	7 天	14 天	28 天
GPI	-0.042	-0.045	-0.043
GP	-0.107	-0.107	-0.088
OPC	-0.039	-0.042	-0.036

3.2.3 製程改善無機聚合物、無機聚合物及卜特蘭水泥砂漿之物性試驗結果

實驗結果如下表所示，製程改善無機聚合物砂漿(GPI)之體密度與視比重皆小於無機聚合物砂漿(GP)及卜特蘭水泥砂漿(OPC)，表示製程改善無機聚合物砂漿(GPI)試體緻密程度較其他兩者低，而製程改善無機聚合物砂漿(GPI)之孔隙率及吸水率也可以顯示其緻密度低的問題，並與抗壓強度結果相符。

表3.2比較三者砂漿試體之物理性質

編號	體密度(g/cm ³)		視比重	
	7天	28天	7天	28天
GPI	1.87	1.84	2.52	2.58
GP	2.03	2.51	2.53	3.22
OPC	2.1	2.63	2.61	3.28

編號	孔隙率(%)		吸水率(%)	
	7天	28天	7天	28天
GPI	25	28	13	15
GP	19	27	9	13
OPC	19	27	9	11

肆、結 論

5.1 結論

- (1) 前導試驗找出了最佳參數，於50%燃煤飛灰和50%水淬高爐石為主要原料，其氫氧化鈉濃度為6M、液固比為0.8，有最佳抗壓強度33MPa。
- (2) 於比較 GPI、GP 及 OPC 之砂漿實驗顯示，於常溫養護28天後，GPI 之抗壓強度與 OPC 相近可達27.6 MPa，且其強度於後期仍有上升的趨勢。
- (3) 綜合其簡化之製程與無機聚合技術的結合，證實了無機聚合物製程改善之可行性。

5.2 建議

- (1) 可嘗試透過研磨去探討粒徑大小與強度之間的關係。
- (2) 可觀察 GPI 更長齡期之抗壓強度結果。
- (3) 可嘗試添加不同的膠結材料，增加其抗壓強度。

參考文獻

- 【1】 R. Cioffi, L. Mafucci, L. Santoro. "Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residu", *Resources, Conservation & Recycling*, Vol. 40, 2003, pp. 27-38.

- 【2】 經濟部工業局編，廢棄物資源化技術資料彙編，台北，財團法人中技社綠色技術發產中心，1999，第317-323頁。
- 【3】 R. Sakulich, E. Anderson, C. L. Schauer, M. W. Barsoum, “Influence of Si:Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete”, *Materials and Structures*, 2009, pp. 1025-1035.
- 【4】 Phair J. W., J Van Deventer J. S., 2001, “Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers”, *Minerals Engineering*, vol. 14, no. 3, pp.289-304.
- 【5】 J. Suha, D. Jeonb, S. Yoonbc, J. E. Ohb, H. G. Parka, “ Development of strong lightweight cementitious matrix for lightweight concrete simply by increasing a water-to-binder ratio in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3 -activated fly ash system ”, *Construction and Building Materials*, Volume 152, 15 October 2017, Pages 444-455
- 【6】 Hamidi R.M., Man Z., Azizli K.A., 2016, “Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer”, *Procedia Engineering*, Vol.148, PP.189-193.

電催化技術處理氨氮廢水之研究
The Study of Treatment of Wastewater Containing Ammonia
by Electro-catalytic Technology

周芳丞¹ 李元陞²

Fang-Cheng Zhou¹ Yuan-Shen Li²

¹ 國立宜蘭大學環境工程學系 研究生

Graduate Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

² 國立宜蘭大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

* Corresponding author: free770208@gmail.com

摘要

氨氮在污水處理項目日趨重視，過多之含氮廢水進入水體中可能造成水質優養化，又因法規對於氨氮廢水的要求日趨嚴格，因此本研究是為了探討如何使事業廢水中氨氮項目能有效降低，達到放流水標準。

本研究計畫使用電催化方法來降低廢水中氨氮的含量，是用 2~6 碳板當電極板，在反應槽中加入電催化之催化劑，再調整電壓、催化劑含量及設計污水之濃度，在反應時間兩小時之內，求出最佳的反應效率。

結果顯示，設定電壓為 30 伏特，氨氮初始濃度 30PPM，催化劑 500 公克的條件下，能在 120 分鐘內將氨氮濃度下降至 21PPM，於相同條件下，將電壓調高為 60 伏特，則在 40 分鐘內下降至約 18PPM，顯示出在相同的催化劑含量下，電壓愈高氨氮的下降速率愈快，氨氮濃度也下降愈多。平均電壓維持在 90V 持續時間為 90 分鐘則能將 30PPM 的氨氮下降至事業放流水標準 20mg/L 標準以下。

關鍵詞：電催化、氨氮、電壓、催化劑

壹、前言

近幾年氨氮(Ammonia, $\text{NH}_3\text{-N}$)已成為家庭污水或展業廢水中主要污染之一，有鑑於日益嚴格的環保法規規範要求，提高氨氮去除率是目前水污染防治的一個重點。而這些氨氮來源，主要是隨著現代高科技產業與農業的發展，其中高科技產業主要為半導體業及光電業，在製程中使用藥劑多為含氮有機物，以及農業為了追求產量，而大量使用

氮肥。一旦這些含氮物質進入水體，除了會導致河川湖泊水庫優養化，長期飲用此水源可能導致罹癌的風險提高，近年來對於環境造成危害已逐漸引起人們的關注。此外，氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)於廢水溶液中可被氧化成亞硝酸離子被氧化為亞硝酸離子(NO_2^-)，而後分解為硝酸根離子(NO_3^-)其可能會與蛋白質結合生成具有致癌和致畸作用的亞硝胺或產生硝酸鹽類等物質，進而危害人體健康。

根據環保署制訂規章-放流水標準，事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之放流水標準，其水質項目及限值對於事業流放放水硝酸鹽氮濃度(NO_3^-N) 50 mg-N/L 來作共同管制性標準。而對於放流水標準規範面，光電業及科學園區之氨氮管制，依既(新)設業者，規範不同限值及緩衝期因應。其中新設業者之氨氮濃度($\text{NH}_3\text{-N}$)限值为 20 mg/L。既設業者第一階段的氨氮濃度($\text{NH}_3\text{-N}$)限值为 75 mg/L，既 102 年 7 月 1 日施行，提出削減計畫者延後至 104 年 1 月 1 日施行；第二階段因預配合改善廢(污)水處理設施，最遲至 106 年 1 月 1 日氨氮濃度($\text{NH}_3\text{-N}$)應符合 30 mg/L。此外，位於水源保護區事業與水源水質保護區所設立之公共污水下水道系統以 10 mg/L 氨氮和 15 mg/L 總氮個別進行管制，而位於水源水質保護區外則未進行氨氮和總氮管制。根據氨氮廢水的處理方式不同可以粗略分為兩大類，物理化學處理技術與生物處理技術，如下表一。

表 1 氨氮處理技術分類

氨氮處理技術	物理化學處理技術	吸附
		氣提
		薄膜蒸餾 MD
		硫酸銨鎂結晶
		折點加氯
		電催化去除
	生物處理技術	AO、AOAO、 A_2O 、MBR
		生物網膜技術
		厭氧氨氧化
		整合式固定化脫氮

在產業界中含有氨氮的廢水常以濃度高低作高、中、低濃度來作表示，廢水氨氮濃度超過 500 mg/L 被歸類在高濃度，會使用物理方法或化學方法做一部份的去除，進一步會用化學方法或生物方法做處理。濃度介於 50~500 mg/L 之間的氨氮廢水歸類在中等，低於 50 mg/L 則是稱為低濃度，則可使用生物法或化學法，亦可採相互使用的方式來處理。電化學法相較於其他種處理方式，不僅用藥量較少、處理時間短、占地小、成本低以及不會有副產物汙泥的產生，但僅限於體積小的廢水，若體積大的廢水則難以用電化學方式去除氨氮物質。本研究採用物理化學處理技術中電催化方式處理氨氮廢水，其採用的方式為利用通電的方式將氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)轉化為氮氣(N_2)的形式去除，而該方法具有運行成本低、效率高、無二次污染、設備簡單等特點，兼具氧化、氣浮、絮凝、殺菌等作用。

貳、實驗方法

研究架構是使用電化學的反應機制，藉著氧化還原的方式，將氨氮氧化成硝酸鹽氮，再由硝酸鹽氮得到電子還原成氮氣之過程，針對不同參數變化觀察氨氮濃度變化，進行反覆實驗直到氨氮去除達到平衡，以便找出最佳參數。研究架構圖如 1 所示。

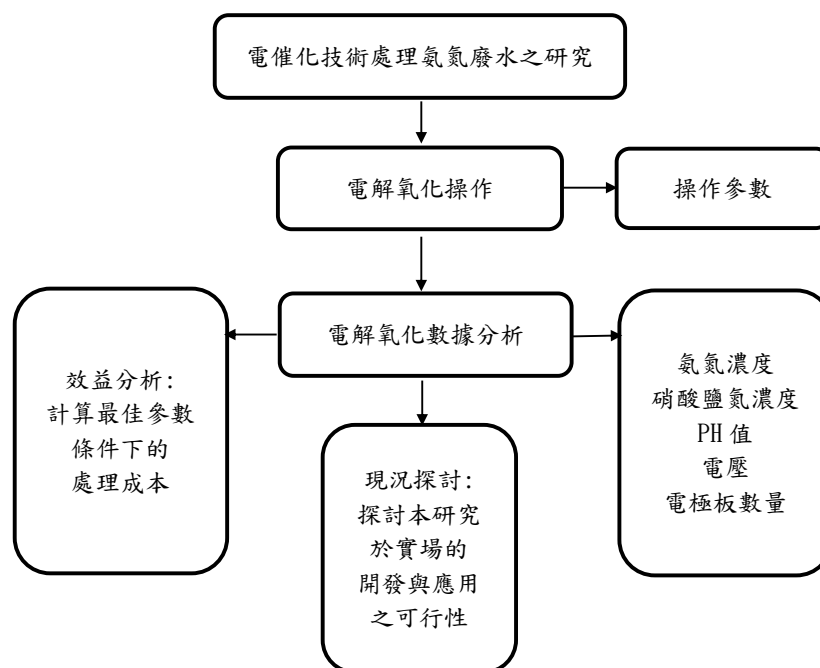


圖 1 研究架構圖

2-1 定電壓設備：直流電源供應器 HPS40H03T

本實驗使用直流電源供應器，其輸出電壓範圍 0~400 伏特，輸出電流範圍為 0~0.3 安培。其主要原理透過法拉帝電磁感應定律轉換交流電電壓，再以整流器將交流電轉至直流電並以濾波器消除脈動電壓的漣漪。如圖 2。



圖 2 直流電源供應器

2-2 氨氮分析設備：分光光度計 HACH DR/2700

此儀器原理係利用光源發出特定波長的光線，光線通過樣品時會吸收光線，透過儀器得知樣品的吸光值，經過計算後可以算出樣品的濃度。本實驗測驗氨氮所使用波長為 655nm，其偵測極限上限為 50mg/L。如圖 3。



圖 3 分光光度計 HACH DR/2700

2-3 攪拌機：直流攪拌器 DC-2R

該儀器用於均勻混合氨氮溶液，轉速範圍為 50~570rpm，本實驗中所設定的轉速為 100rpm，此轉速可適當地均勻混合溶液，同時避免催化劑揚起造成誤差。如圖 4。

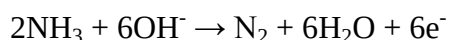


圖 4 直流攪拌器 DC-2R

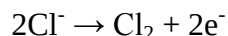
2-4 實驗原理

氨氮廢水的電化學去除途徑有兩種：

(1) 直接電氧化：氨氮在陽極失去三個電子被氧化成氮氣和水。



(2) 間接電氧化：氯離子先在陽極上被氧化為游離氯，然後溶解在水中形成活性氯，作為強氧化劑與氨氮反應產生氮氣，最後使溶液氨氮得到去除。



大部分工業廢水中含有氯離子，因此本實驗採用藥劑為氯化銨（ NH_4Cl ）配置溶液作為設計污水，採用間接電氧化法降解氨氮。但因上述反應式之活化能非常高，需加入催化劑，才能使反應進行。[1]

2-5 催化劑

催化劑的主要成分為二氧化矽（ SiO_2 ）、三氧化二鋁（ Al_2O_3 ）、錳（Mn）、氧化鈣（CaO）等及其他微量元素和化合物。如圖 5。



圖 5 催化劑

2-6 試驗方法

本實驗主要係利用定電壓設備調整電壓、配置不同濃度的氨氮水溶液並加入催化劑進行反應。首先以氯化銨調配出不同濃度的氨氮水溶液，其體積為 15 公升，將水溶液置入反應槽內，並且插入 2~4 片碳板當作極板，再予以定電壓反應 120 分鐘，並在反應時間第 0、20、40、60、80、100、120 分鐘以氨氮分析儀檢測氨氮的含量。如圖 6。

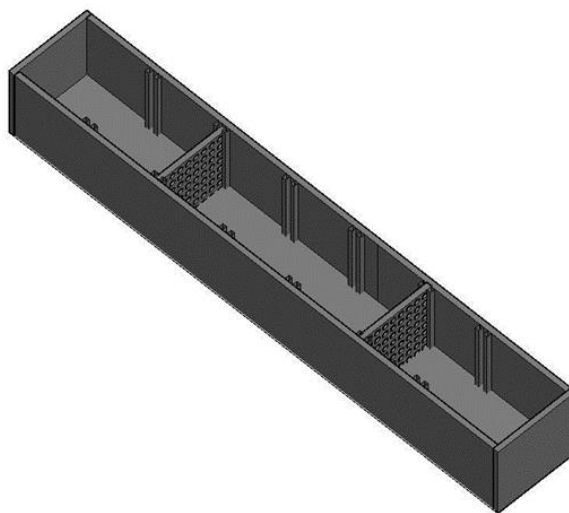


圖 6 實驗示意圖

以不同的氨氮濃度、電壓與催化劑含量當作變因，以下表呈現我們設計的實驗參數值。

表二、實驗設計參數表

參數項目	實驗設計值
氨氮水溶液濃度	20ppm、30ppm、40ppm
電壓大小	30V、60V、90V
催化劑含量	0 克、500 克、1000 克
反應時間	120 分鐘
檢測時間	初始值與 20 分鐘一次
轉速	200rpm

2-7 研究步驟

- (1) 依照實驗設計參數表進行氨氮電解試驗(包括氨氮藥品配置、控制直流電源供應器的電壓和)
- (2) 整理實驗數據，利用 EXCEL 做圖並討論各參數的實驗效能，找出最佳的實驗參數。
- (3) 計算最佳參數條件下的處理成本(分析實驗中所消耗的電能及效益，找出最佳效益)
- (4) 探討實驗於實場的開發與應用的可行性。

參、結果與討論

3-1 催化劑總量對於氨氮處理效率之影響

本實驗變因包含催化劑含量、電壓與氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)濃度。首先我們探討催化劑含量

對處理氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)溶液的效果，以定電壓 30V 以及一組電極板，由圖 3-1(30V、20mg/L)得知，當催化劑含量 500g 時的效果最佳，若無催化劑存在時，則反應效果明顯不佳，得出當催化劑含量越多的時候，所處理的氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)濃度效率愈佳。

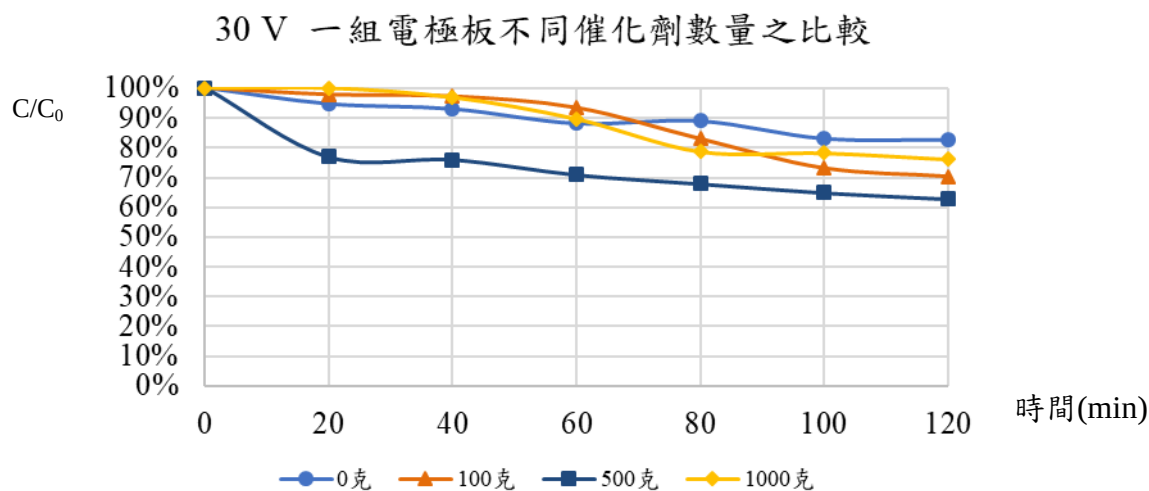


圖 3-1 電壓 30 V、氨氮濃度 20 ppm 不同催化劑數量對於處理效果之比較

表 3-1 催化劑數量對於最終處理效果之比較表

定電壓 30 V		
催化劑總量(克)	最終處理效率	
0	82.8	%
100	70.4	%
500	62.8	%
1000	76.2	%

3-2 電極板數量對於氨氮處理效率之影響

最佳催化劑含量確定後，我們探討伏特對氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)處理的效能，由圖 3-2(500 g、20 mg/L)得知，當電極板數量越多時，其分解氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)量愈多，反應至平衡時所需要的時間愈短，若不考慮耗材的情況下越多電極板是最佳的選擇，亦即電極板數量越多反應時間愈短、分解量愈多。

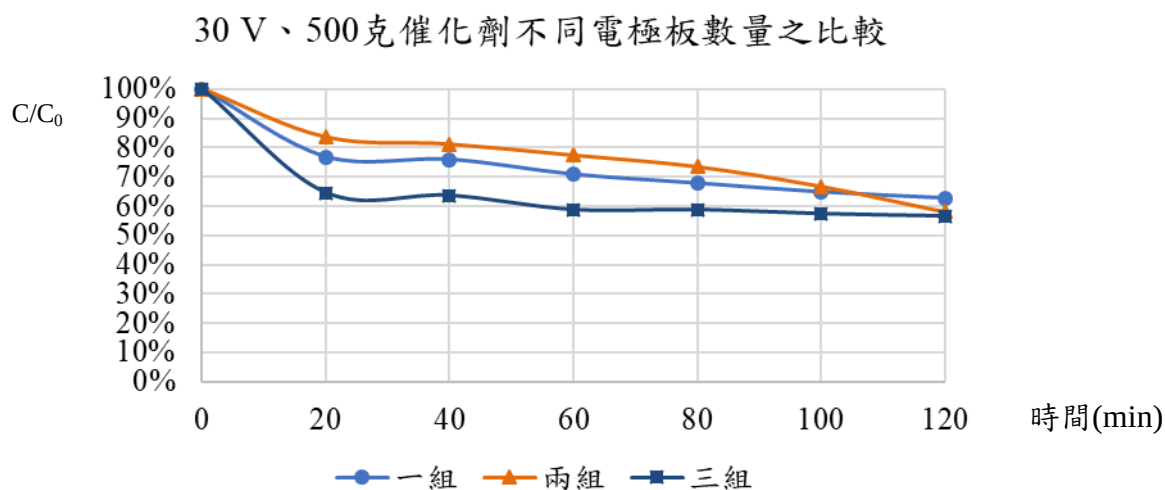


圖 3-2 各組電極板對於氨氮處理效率影響(30 V、20 ppm)

表 3-2 電極板數量對於最終處理效果之比較表

定電壓 30 V(氨氮濃度 20 ppm)		
電極板數量(組)	最終處理效率	
1	62.8	%
2	58.1	%
3	56.5	%

3-3 電壓對於氨氮處理效率之影響

由圖 3-3(500g、20mg/L)得知，當伏特越高時，其分解氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)量愈多，反應至平衡時所需要的時間愈短，若不考慮耗能的情況下 100 伏特是最佳的選擇，亦即電壓愈高反應時間愈短、分解量愈多。

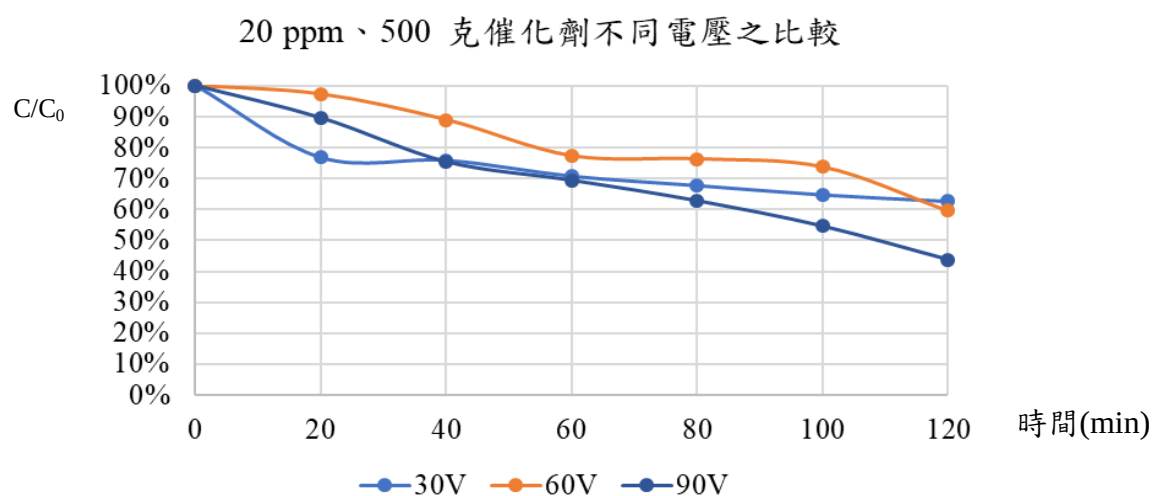


圖 3-3 一組電極板、氨氮濃度 20 ppm 各電壓對於處理效果之比較

表 3-3 電壓對於最終處理效果之比較表

定電極板一組(氨氮濃度 20 ppm)		
電壓(V)	最終處理效率	
30	62.8	%
60	59.6	%
90	43.8	%

3-4 濃度對於氨氮處理效率之影響

最後我們探討不同初始氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)溶液濃度在反應上是否有差異，從圖 3-4(30V、500g)說明，當初始濃度愈高時，降解氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)效能愈好。

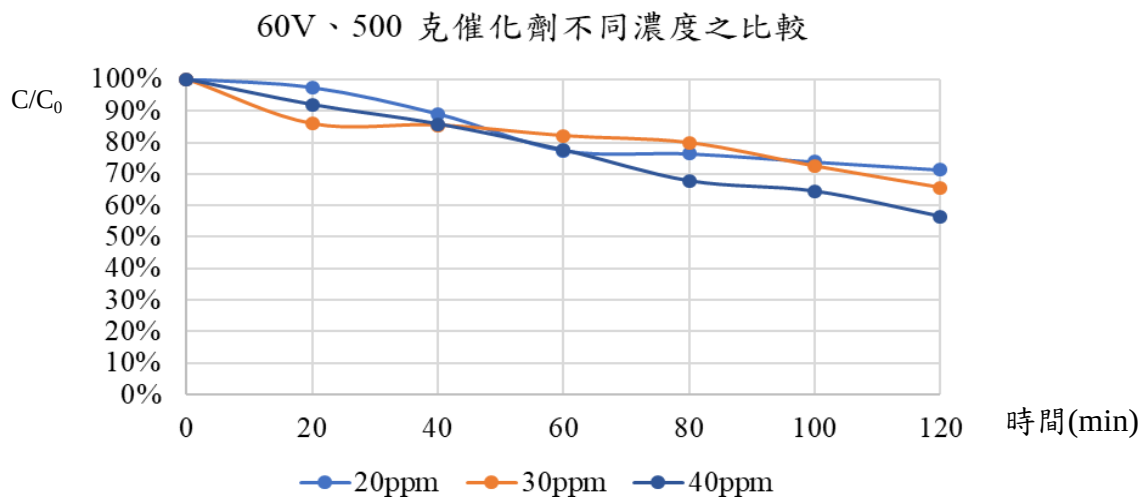


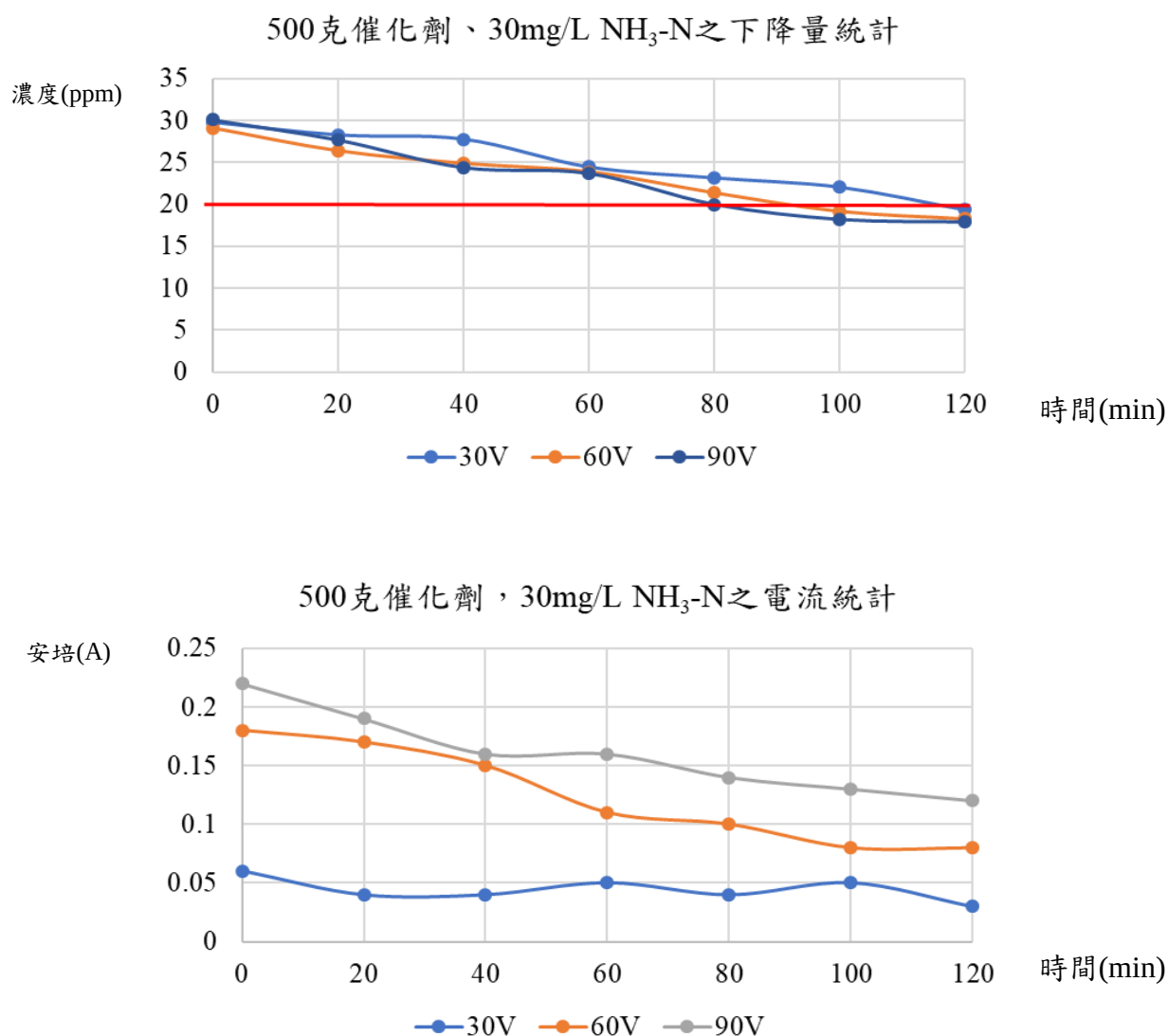
圖 3-4 電壓 60 V、500 克催化劑不同濃度對於處理效果之比較

表 2-4-1 電極板數量對於最終處理效果之比較表

定電壓 60 V(氨氮濃度 20 ppm)		
電極板數量(組)	最終處理效率	
1	71.3	%
2	65.7	%
3	56.4	%

3-5 符合放流水標準之最佳經濟效益

針對非水質水源水量保護區，在工業廢水中非高氨氮濃度排放廢水之放流水氨氮排放標準為 20mg/L。

圖 3-5 各伏特降解後之 NH₃-N 濃度及電流統計

本實驗假設，初始污水之氨氮濃度為 30mg/L，對於不同電壓分解氨氮效益，由圖 3-5(NH₃-N 下降量統計)得知，在電壓為 30V 時，反應時間需約 120 分鐘；在電壓為 60V 或以上時，反應時間縮減至約 100 分鐘，為 30V 時間六分之一，再由圖 3-5(NH₃-N 之電流統計)可看出，各電壓所對應之電流，並由下列公式：

$$J = \frac{(I_{40} + I_{20})}{2} \times V \times T \quad 1-1$$

備註：J=電能（焦耳）

I₄₀=濃度為 40mg/L 氨氮廢水所對應之電流（安培）

I₂₀=濃度為 20mg/L 氨氮廢水所對應之電流（安培）

V=電壓（伏特）

T=時間（分鐘）

計算出反應所需之能量(焦耳)，如表三，可明確看出在電壓 30V 狀態下，處理

氨氮廢水之經濟效益最佳。

表三、各伏特所需耗能

電壓(V)	時間(min)	$I_{40}(A)$	$I_{20}(A)$	電能(J)
30	116	0.06	0.04	174
60	105	0.18	0.08	819
90	90	0.22	0.12	1377

肆、結論

4-1 本實驗關鍵影響因子

本研究最關鍵的影響因子為催化劑含量，由圖 3-1 可知若實驗無催化劑存在時，則反應不會進行，實驗需透過催化劑降低其活化能才能進行間接電氧化。當催化劑含量愈多時，分解氨氮的量愈多。

其次影響因子為電壓的大小，由圖 3-3 可知電壓愈大其反應達到平衡時間點愈短，而由圖 3-5 得知，當電壓大到一定程度時，對於分解氨氮的量並不會產生影響。

4-2 最佳經濟效益之操作實驗參數

表三的數據帶入公式 1-1 可知，低電壓處理時間較長，可能導致其電能消耗量增加；高電壓雖然處理時間較短，但反應電流較高，使得其電能消耗增加，故電壓選用 30V 其經濟效益為最佳。

4-3 實場應用之可行性

在傳統上，為了減省成本，大部份都是採用生物法來分解氨氮，但工業廢水中含有大多對微生物生存不利的條件，如：氯離子，使得生物法不易進行，因此我們認為，電催化法處理氨氮廢水對於許多工業廢水，是可行的，不僅能分解氨氮符合放流水法規標準，也不必擔心使用微生物法，對微生物不利的種種條件。

誌謝

首先，本實驗能順利進行要感謝指導老師—李元陞教授，不管是實驗的設備還是在實驗進行的過程中遇到麻煩與瓶頸，老師會與我討論並給予一個大方向讓我去思考，透過這樣的訓練使我能夠自發性的去尋找實驗的問題與解決方法。

參考文獻

- [1] 范賢娟，“新世代的氮循環”，《科學發展》，517 期，74~75 頁 (2016)
- [2] 童禕珊、張永達，“固氮作用”，高瞻自然科學教學資源平台 (2009)
- [3] 陳琪婷，“以二氧化錳催化水中氨氮之研究”，國立中山大學海洋環境及工程學系碩

士論文(2003)

- [4] 唐存宏,“工業廢水氨氮處理概述”,財團法人台灣產業服務基金會,第 1~10 頁(2016)
- [5] 蔣世安、林高州,“工業廢水除氮處理方式探討及經驗分享”,中華技術期刊,第 2 期,第 56-67 頁 (2012)
- [6] 鄭幸雄、陳賢焜,“氮系廢水處理技術專題研究”,成功大學、崑山科技大學(2013)
- [7] 呂佳原,“pH 值及氯離子對電化學去除氨氮的影響”,逢甲大學環境工程與科學學系碩士論文 (2015)
- [8] 張淑芬,“廢水氨氮處理與節水政策之應結合”,水礦科技股份有限公司 (2013)
- [9] 李中光、劉新校、邱惠敏,“淺談氨氮廢水處理技術”,環保簡訊第26期
- [10] 林海波、徐紅、楊喜波、張恒彬、李曉萍 (2005.3),「在流動式電解槽中氨氮廢水的間接電氧化」,環境化學第 24 卷第 2 期
- [11] 吳百力 (2006.4),「高濃度氨氮廢水處理技術及其發展趨勢」,環境保護科學第 32 卷第 2 期。
- [12] Foglar, L., Briški, F., Sipos, L., & Vuković, M.. High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. *Bioresource technology*, 96(8), 879-888. (2005)
- [13] Xu Dong, Li Yang, Yin Lifeng, Ji Yangyuan, Niu Junfeng, Yu Yanxin, Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2018, 12(1)
- [14] Li, M., Feng, C., Zhao, R., Zhang, Z., Liu, X., Xue, Q., ... & Sugiura, N. (2011). Efficient removal of nitrate using electrochemical-ion exchange method and pretreatment of straw with by-products for biological fermentation. *Desalination*, 278(1), 275-280.
- [15] Wei-wu HU、Bin GONG、Chuan-ping FENG (2009),「Electrochemical oxidation of ammonia-containing wastewater using Ti/RuO₂-Pt electrode」, *Water Science and Engineering*。
- [16] Ori Lahav、Raz Ben Asher、Youri Gendel (2015),「Potential applications of indirect electrochemical ammonia oxidation within the operation of freshwater and saline-water recirculating aquaculture systems」, *Aquacultural Engineering*。
- [17] Yves Vanlangendonck、Dominique Corbisier、André Van Lierde (2005),「Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITATM technique)」, *Water Research*。

應用水質模式於宜蘭縣得子口溪
水質評估及污染削減情境模擬
**Application of Mathematical Model for Water Quality Assessment and
Pollution Reduction Scenarios Simulation in De-Zi-Kuo River
, I-Lan**

郭孟鋒¹ 蘇鳳癸¹ 林芳君² 江漢全^{3*}

Meng-Feng Kuo¹ Feng-Kuei Su¹ Fang-Jyun Lin² Hann-Chyuan Chiang³

1 國立宜蘭大學環境工程學系 研究生

Graduate Students, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

2 國立宜蘭大學環境工程學系 大專生

Undergraduate Students, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

3 國立宜蘭大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

* Corresponding author: hcchiang@niu.edu.tw

摘要

水質模式可應用於河川整治工程之成效預測，並評估污染削減之可行性。宜蘭縣境內得子口溪，生活污水及畜牧廢水之污染情形明顯，水體水質污染常達到中度至嚴重污染，主要污染項目為氨氮(NH₃-N)，其次為懸浮固體物(SS)及生化需氧量(BOD)。本研究以宜蘭縣得子口河流域為研究範圍，應用 QUAL2Kw 模式並利用情境模擬，以推測得子口溪污染河段污染情形，作為污染整治之參考。本研究首先利用 QUAL2Kw 模式，建立該水域水質模式，並利用平均絕對值誤差法(MAPE)率定及驗證，檢定參數的合理性，檢定結果為 BOD 率定為 25.8%，驗證為 16.16%，分別在合理的預測及良好的預測範圍內。SS 率定為 13.51%，驗證為 19.64%，皆屬於良好的預測範圍內。NH₃-N 率定為 10.36%，驗證為 10.37%，皆在良好的預測範圍內，顯示本研究建立之得子口溪水質模式，在有限的資料之下具有一定的可信度，然後進行情境模擬，假設得子口河流域四種不同之發展情境，以模式模擬推估得子口溪在這些情境之下 BOD、SS 及 NH₃-N 之濃度變化情形。由模擬結果得知，預測五峰旗風景區遊客數增加(情境一)與春秋礁溪度假酒店及豐富五峰旗旅館興建(情境二)對水質幾乎沒有影響，污水下水道興建(情境三)對此三項水質指標皆有明顯的削減量而推動沼液沼渣再利用(情境四)對於 BOD 及 NH₃-N 削減具有顯著的影響，然 SS 之削減略遜於情境三，因此對於改善得子口溪水質，情境三、四是皆是有效的污染削減策略。

關鍵詞: QUAL2Kw 水質模式、得子口溪、情境模擬、生化需氧量、氨氮

壹、前言

自古以來，人類的生存、文化起源和河流是分不開的。早期文明誕生於大河之旁，例如西亞的幼發拉底河和底格里斯河，埃及的尼羅河，印度的印度河和恆河，中國的黃河，這些大河流域面積廣，支流多，物產豐富，土地肥沃。除此之外，河川還提供生物棲息場所、水流淨化水質、排洩雨水、平衡及補助地下水、排除生活、農業灌溉及工業等廢水、便利航運、孕育魚貝食物及提供親水空間等機能呈現優美景觀，其與生態、環境及經濟息息相關，聯繫著地球萬物生存、生態際遇及演替，於自然界中有著不可或缺的價值與影響^[1,2]。而隨著資訊全球化的腳步及環保意識的高漲，近年來自然資源漸漸地受到各國的關注與重視，其中，水資源已成為不可或缺的議題之一。由於人們任意的排放、無止盡地利用及經濟優先的政策目標，使得污染隨著時間一點一滴地累積於河川之中。在經濟發展的背後，卻有著看不見的生態環境，正在被破壞當中^[3]。河川污染之型式可能有下列兩種：一、礦物的含量受季節性及氣候所影響，因此屬於自然污染型式；二、有機物及營養物則屬於人為來源^[4]如農牧活動、工業活動、河川疏浚及生活廢水等人為活動^[5-7]。河川水體水質受水理、水文、物理反應、生化反應、地理狀況及生活型態等因素所影響，故水質變化相當複雜。為分析各項水質變化及分佈情形，利用水理、生化等理論為基礎，針對影響水質變化及傳輸作用的各項因子，建立數學模式，藉由改變某些水質參數，評估其影響程度，對水質狀況進行合理推估與預測，作為環境決策者之參考依據。

水質模式至今已廣泛運用於污染整治上，包括河川、湖泊、水庫、地下水、感潮河川、濕地等水體；在模擬項目上也由簡單的 BOD、DO 模式，發展到複雜的優養模式及毒性水質預測模式。美國環保署將水質模式發展分為集水區負荷模式及承受水體水質模式兩大類型(USA EPA Website)。其中，集水區負荷模式係模擬污染源傳輸至承受水體的過程中，污染物的累積與變化，推估各類型土地利用型態下，地表逕流所貢獻的污染量。而承受水體水質模式，係為模擬污染物與水體(湖泊、溪流、河川)之傳輸與變化，當中部分模式包括優養化的模擬，針對與污染物對於水體及其環境的衝擊程度作模擬，包括動力模式、穩態水質模式及動態水質模式。

宜蘭縣境內有蘭陽溪、新城溪、蘇澳溪、南澳溪及得子口溪等重要河川，依據環保署「中華民國-環境保護統計年報」所公佈之宜蘭縣五條重要河川污染監測結果，蘭陽溪、新城溪、蘇澳溪、南澳溪等河川之污染程度維持在未(稍)受污染至輕度污染之間；惟得子口溪歷年河川水體水質污染相較於其他重要河川較差其中以中度污染河段比例偏高。經監測資料顯示得子口溪七結橋以下河段，水體水質污染常達到中度至嚴重污染，主要污染項目為氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)及生化需氧量(BOD)。

得子口溪流域區污染來源主要以生活污水及畜牧污水為主，目前列管事業 73 家(含 33 家養豬場、污水下水道系統 11 家、營建工地 5 處及其他事業 24 家)，流域中三民地區為傳統養豬戶聚集地區，該地區現有環保局列管養豬場 10 餘家，而七結橋上游處之三民村、林美村為傳統養豬戶聚集地區，大量養豬廢水經由支流林美溪及三民五中排匯入得子口溪，嚴重影響得子口溪之中游水質，而礁溪市區溫泉、餐飲業廢水及生活污水系經由下游排水匯入得子口溪主河道，為下游主要污染來源。

由於得子口溪為宜蘭縣污染較嚴重的河川之一，且污染源集中於中游及下游因此，本研究以宜蘭縣得子口溪污染河段為研究範圍，利用水質模式模擬水質變化情形及改善之情境模擬，以瞭解得子口溪主要污染河段污染情形，作為污染整治之參考。

貳、實驗方法

本研究水質模擬工作流程如圖 1 所示，依據研究區域的需求，參考國內外相關文獻，選擇適當的水質模式，導入美國環保署（USEPA）所發展之水質模式軟體 QUAL2Kw，作為水文與水質的評估工具。將模式所需的基本資料蒐集匯入至模式中，QUAL2Kw 於水質模擬使用時，需輸入五大類型資料，包括區域污染量、水體水文資料、氣象資料、模式相關參數及水質監測等資料。模擬程序主要為先劃分區域污染區及河段，進而推估各區域污染區的污染量。模擬過程中尚需建立相關水質參數及水理參數（流速、流量及河川斷面等），並利用實際監測資料進行參數率定、驗證，再以校正後的水質參數模擬區域水體如：溶氧、生化需氧量及氨氮傳輸的情形。

模式建置之後，再依據水質實測資料，進行模式參數的率定與驗證，以確認模式模擬的可信度，以及評估得子口溪水質之特性，並應用情境模擬的方式評估削減策略之可行性。任何模式使用之前，需經過謹慎的率定（calibration）與驗證（verification）過程，藉由模式中參數的調整，使模擬值與實際值之差異達到最小，如此才能使模式中的參數適切的表達當地的地文、水文與水質狀況。經過檢定和驗證的模式，可用來模擬現況或推估未來可能發生的情形，且經由模式之模擬結果具更一定的可靠度^[8]。

常用的率定驗證方法為相關係數，五個相關係數常作為模式適合度評判參考，包括相關係數(r)、決定係數 (R^2)、模式效率係數 (EF)、平均絕對值誤差法 (MAPE) 以及均方根差(RMSE)，如表 1 所示。

表 1 模式判定指標範圍與可接受值

模式判定指標	範圍值	接受值
相關係數 Correlation Coefficient, r	-1 ~ 1	> 0.7
決定係數 Coefficient of Determination, R^2	0 ~ 1	> 0.5
模式效率係數 Model Efficiency Coefficient, EF	$-\infty \sim 1$	> 0
平均絕對值誤差法 Mean Absolute Percentage Error, MAPE	0 ~ ∞	< 50 %
均方根差 Root Mean Squared Errors, RMSE	0~1	<0.5 S.D. ¹

註 1：觀測值的標準差，資料來源：環境影響評估河川水質模式技術規範推動計畫(環保署，2011)

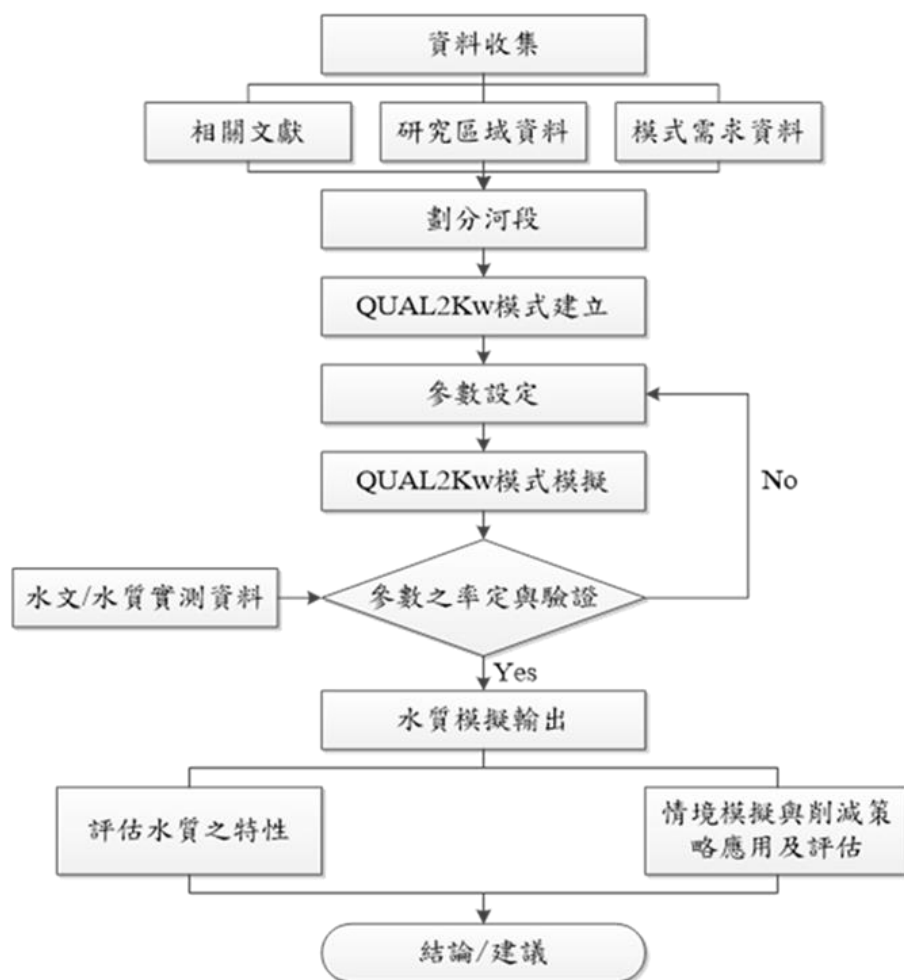


圖 1 本研究水質模擬工作流程

本研究之得子口溪 BOD、SS 與 $\text{NH}_3\text{-N}$ 則使用 MAPE 進行之率定及驗證。MAPE 檢定法為行政院環境保護署所公告之檢定方法，可就不同模式、不同組實測數據比較，

$$MAPE = \frac{1}{T} \sum_t \left(\left| \frac{n_t - u_t}{n_t} \right| \times 100\% \right)$$

當 MAPE 值越小，表示模擬值與實際值越接近。其運算公式如下：

式中，T：總數 n_t ：實測值 u_t ：模擬值

而依 MAPE 之大小，可將模式之預測能力分為 4 個等級，如表 2 所示，MAPE<10 % 為高精確度，MAPE 在 10 %~20 % 為良好的預測，MAPE 在 20 %~50 % 為合理的預測，當 MAPE>50 % 則為不正確的預測^[9]。

表 2 MAPE 預測能力等級表

MAPE	預測能力等級
<10%	高精確度
10%~20%	良好的預測
20%~50%	合理的預測

資料來源：DeLurgio, 1998。

在污染削減情境模擬部分，本研究應用建立之 QUAL2Kw 模型，使用驗證階段之水質數據，假設四種不同情境模擬。情境一-五峰旗風景區遊客數增加，根據「宜蘭縣觀光區遊客人次概況」統計，五峰旗瀑布遊客數量有逐漸成長的趨勢，因此推估未來遊客多於當今的 10% 左右，預估遊客數約為 2500 人/日，則流達污染增加量 BOD、SS 及 NH₃-N 增加 10%。情境二-春秋礁溪度假酒店及豐富五峰旗旅館興建，根據宜蘭環保局「107 年宜蘭環境指標評估計畫暨環境影響評估監督查核計畫」中，春秋礁溪度假酒店^[10]及豐富五峰旗旅館^[11]正在施工中，故本研究以環境影響說明書內之污水排放量，流量為 0.001CMS 及 0.002CMS，NH₃-N 之濃度為 10 mg/L、BOD 濃度為 25 mg/L 及 30 mg/L、SS 濃度為 25 mg/L 及 30 mg/L 予以估計。情境三-污水下水道興建，加速興建污水下水道系統，可以改善並減少生活污水排入河川，本研究推估未來若礁溪鄉白鵝村、林美村、三民村、吳沙村(這些村落的生活污水皆由七結橋上游 0.25 KM 排入)之污水下水道建造完成，且參考「宜蘭縣流域及水污染源稽查管制計畫期末報告」^[12]及「礁溪地區污水下水道系統第一期實施計畫」^[13]，將設計污水下水道生活污水去除率 BOD 為 70%，SS 為 85%，NH₃-N 為 20%。情境四-推動畜牧業沼液沼渣再利用，我國環保署因應目前國際環保趨勢，將畜牧糞尿沼液沼渣視為資源，正積極推動「畜牧糞尿沼液沼渣作為農地肥分使用」^[14]政策，朝循環經濟之目標邁進。方法為將畜牧糞尿經厭氧發酵分解成固、液、氣三態，氣體可轉變為沼氣發電之能源，而固體及液體即可作為有機肥分施灌農地，減少畜牧廢水排入水體。(因宜蘭沼液沼渣實施業者較少)故以花蓮縣已施作沼液沼渣業者內計畫書中將畜牧廢水 40%、60%、80%作為沼液沼渣之量為估計。

參、結果與討論

得子口溪流經地狹人稠之礁溪鎮，流域全長僅 19.3 公里環保署設有 3 個測站，如表 3 所示，而七結橋上游因有五峰旗瀑布遊憩區、礁溪老爺酒店及眾多養豬業者等，所以從美慶山莊到七結橋之間為得子口溪主要污染河段，但環保署僅設有 2 個測站，對於污染監測效果較為有限。本研究依據「行政院環保署全國環境水質監測資訊網」^[15]所公告之兩測站 RPI 值及 DO、BOD、SS 與 NH₃-N 濃度，統計近 5 年(2014-2018)資料平均值如表 4 所示。

本研究另依據上述資料，選擇河川水質重要指標，包括 RPI 值、BOD、SS 及 NH₃-N 濃度，利用盒狀圖的方式呈現近年得子口溪之水質狀況，以豐水期(10 ~ 12 月)測值與枯水期(7 ~ 9 月)測值比較，探討各項參數變化趨勢之差異。

表 3 得子口溪環保署設立監測站資料表

測站編號	測站名稱	座標(二度分帶)	
		經度	緯度
1332	美慶山莊	121.7470589	24.8314511
1221	七結橋(取代得子口橋)	121.7651450	24.8031789
1222	時潮橋(原為復興橋)	121.8128950	24.8177140

資料來源：全國環境水質監測資訊網。

表 4 得子口溪主要污染河段各測站近 5 年(2014 ~ 2018 年) RPI 及其副指標平均值統計表

	單位	美慶山莊	七結橋
RPI	--	1.0	3.7
DO	mg/L	9.1	4.6
BOD	mg/L	1.2	3.4
SS	mg/L	4.3	22.7
NH ₃ -N	mg/L	0.02	2.1

如圖 2 所示，RPI 部分，枯水期間美慶山莊測站污染程度皆在輕度污染以上，七結橋測站有 75 % 屬於中度污染以上情況。BOD 部分，豐水期間七結橋測站之 BOD 濃度，有 75 % 屬於輕度污染程度以下，而枯水期間則有 50 % 屬於輕度污染程度以上。SS 部分，豐水期間七結橋測站之 SS 濃度，大多屬於輕度污染程度以下，而枯水期間則屬於輕度污染程度以下。NH₃-N 部分，七結橋測站豐水期有 50% 屬於輕度污染程度，而枯水期間，大多屬於中度污染程度以上。

分析得子口溪流域水質現況結果，枯水期間由於雨水稀釋量較少，因此 RPI 值、BOD、NH₃-N 污染較為顯著，而豐水期間因為雨水沖刷懸浮固體進入河川，導致 SS 濃度較高，顯示降雨對得子口溪水質有明顯之影響。此外，不論豐、枯水期，美慶山莊測站與七結橋測站之 RPI、BOD、SS 及 NH₃-N 濃度皆有明顯差異，顯示在這兩個測站間有大量的污染排入，影響河川水質，此河段為得子口溪流域主要污染河段。

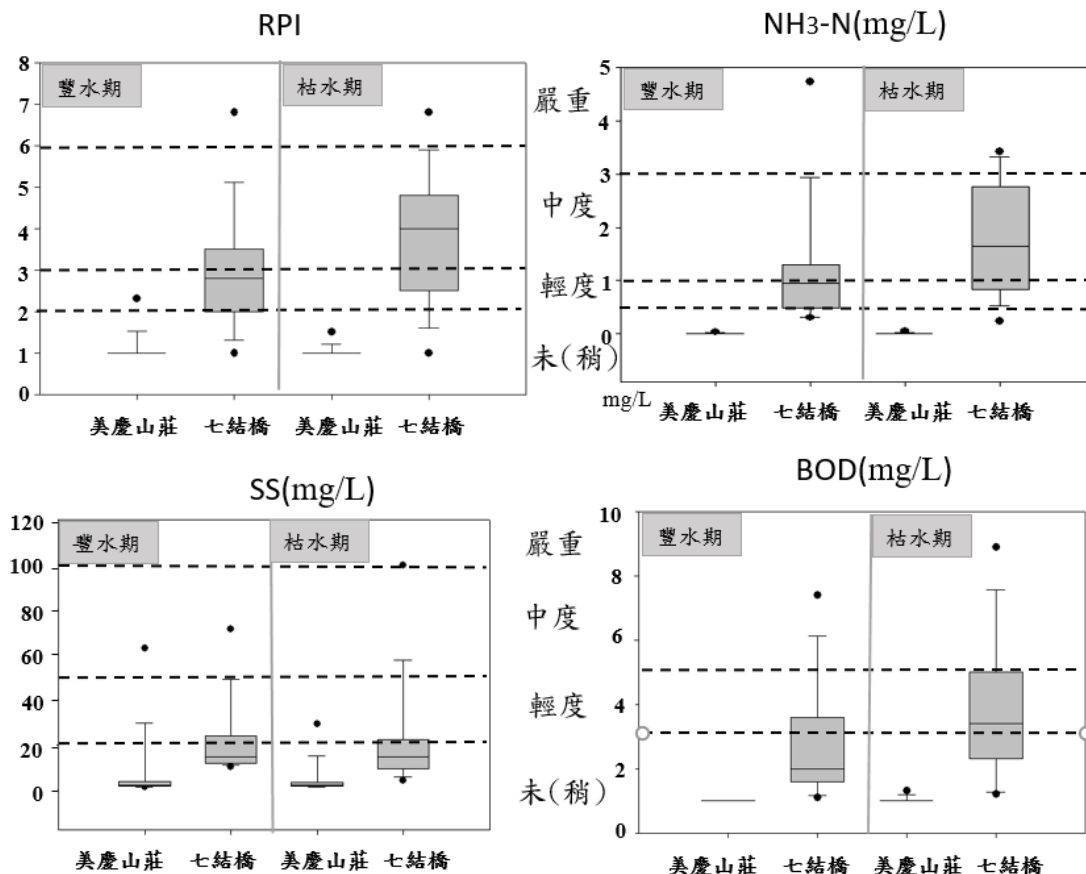


圖 2 得子口溪近十年(2009 ~ 2018 年)豐、枯水期測值分佈圖

在污染量推估部分，研究區域內由於各支流之水質實際測值缺乏以及不齊全，故本研究參考環保局及各單位之統計或報告書內容，進行各支流之水質情況推估。

生活污水部分，本研究區域內污水下水道建設中預計 125 年完工，參考「污水下水道設計指南」，生活污水 BOD 濃度介於 150~250 mg/L 之間，BOD 與 SS 之比值約為 1:(0.9~1.1)；依據「各流域下水道整備綜合計畫調查方針及解說」^[16]，NH₃-N 污染濃度以每人每日產生量 7.2 g 推估；根據台灣自來水公司統計，每人每日用水量約為 260 公升(2008 ~ 2015 年)，而台灣地區生活污水量大多以每人每日用水量之 80 % 推估；依集污分區內依礁溪鄉戶政事務所統計結果得子口溪分區人數 3,006 人，李寶興分區 7,969 人，本研究經上述規劃報告推估生活污水 BOD 為 220 mg/L，SS 為 220 mg/L，NH₃-N 為 35 mg/L。

畜牧廢水部分，皆由七結橋上游 0.25 KM 處流入得子口溪，根據宜蘭縣環保局「107 年宜蘭縣水污染源管制及水體環境改善計畫」^[17]，畜牧廢水排放量為 252.2 CMD，BOD 污染量為 16.49 kg/day、SS 污染量為 21.87 kg/day、NH₃-N 污染量為 153.19 kg/day。

事業廢水部分，根據宜蘭縣環境保護局水污科所提供之資料，礁溪老爺酒店廢水排放量為 238.3 CMD，BOD 為 4.35 kg/day，SS 為 4.10 kg/day，NH₃-N 為 2.58 kg/day，事業廢水部分，根據宜蘭縣環保局「107 年宜蘭縣水污染源管制及水體環境改善計畫」網站資料，得子口溪流域事業廢水排放量為 1040 CMD，BOD 污染量為 11.73 kg/day、SS 污染量為 12.38 kg/day、NH₃-N 污染量為 9.44 kg/day。

遊憩廢水部分，依據「107 年宜蘭縣縣政統計通報」^[18]，2013 年至 2017 年每日平均遊客數為 2171 人，以每日 2200 人估計；另推估遊客每日遊憩廢水量為 50 公升，且此區遊憩廢水性質接近生活污水，故參考上述生活污水之污染物濃度，推估遊憩污水 BOD 為 160 mg/L，SS 為 160 mg/L，而因為遊客停留時間較居民短，故推估 NH₃-N 每位遊客每日產生量為 0.9 g。

農田迴歸水部分，依據宜蘭縣農田水利會資料 107 年度得子口溪灌溉用水量為 34007CMD，依「臺灣宜蘭農田水利會 107 年度渠道全面水質檢測分析計畫」內統計農田迴歸水水質 BOD 為 7.0 mg/L，SS 為 18.5 mg/L，NH₃-N 為 0.4 mg/L。

在得子口溪主要污染河段(源頭至七結橋測站)之河段劃分，分段結果整理如圖 3 所示，河段劃分的原則將關係到水質模擬的結果，為能使模擬結果達到合理性，本研究根據河段劃分原則及現地勘查結果，劃分為 6 段及 9 個單元，河段 1 為得子口溪源頭至美慶山莊測站間河段，上游水質良好，但以五峰旗風景區遊憩污水為主要污染源，環保署並於此設置得子口溪上游段水質測站；河段 2 為美慶山莊測站至龍泉橋間河段，因有主要污染源(礁溪老爺酒店)排入，故予以分段；河段 3 為龍泉橋至下游 1.65 公里間河段，因水力條件有所改變，分為第 3 段；河段 4 為下游 1.65 公里至三民橋間河段，三民橋下游河道彎曲故予以分段；河段 5 為三民橋至得子口橋間河段，因生活污水排入，故予以分段；河段 6 為得子口橋至七結橋間河段，因有生活污水、畜牧廢水、事業廢水及農田迴歸水藉由林美溪、李寶興排水及三民五中排匯入，故分為第 6 段。

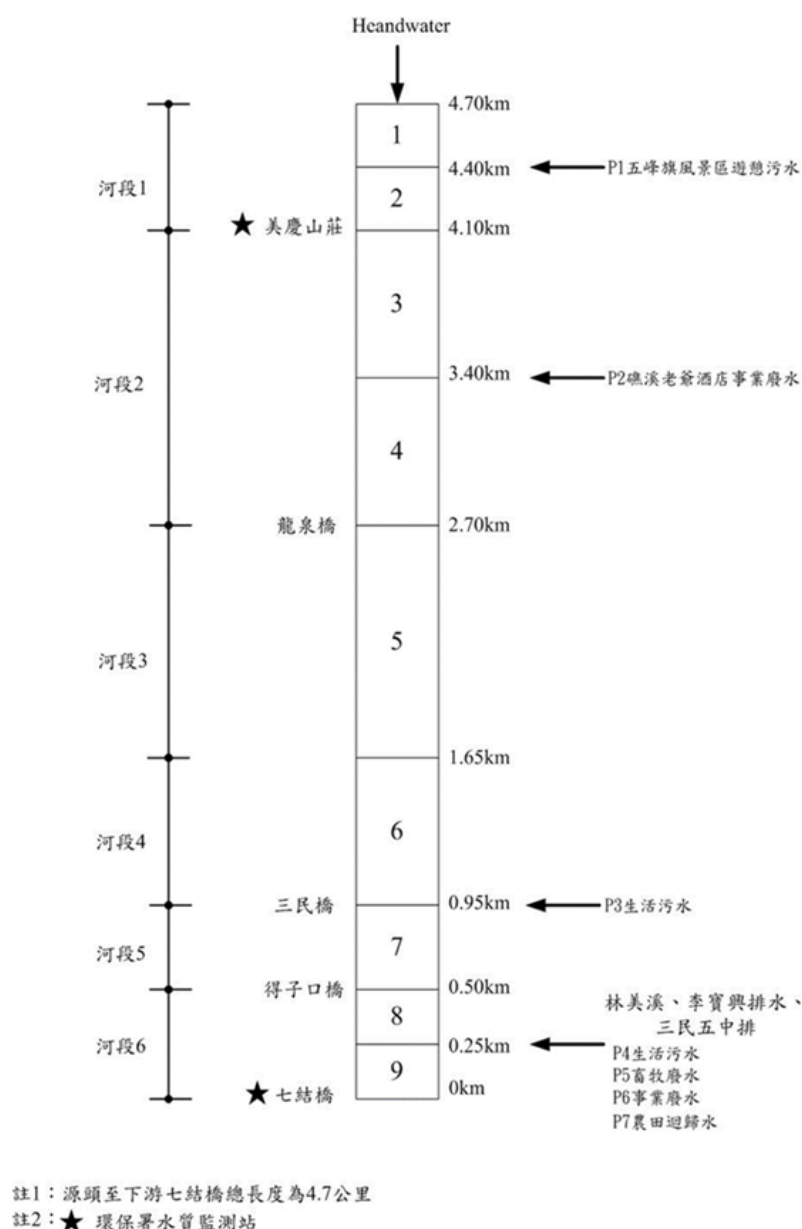


圖 3 得子口溪河段劃分

得子口溪主要污染河段模式建立，本研究選用曼寧方程式進行水理計算，彙整研究河段各測點之水理參數值設定。得子口溪主要污染河段之污染來源以畜牧廢水、生活污水為主，本研究以 BOD、NH₃-N 及 SS 進行水質模擬，主要參數包括 SS 沉降係數、祛氧係數、有機氮水解係數、硝化係數、脫硝係數，依據 QUAL2Kw 建議範圍值並參考蘭陽溪、花蓮溪、大漢溪、舊濁水溪、高屏溪及東港溪流域相關文獻^[14-17]。並調查資料建置水質模式，再進行參數調整。

本研究之水質模式建置完成後，其設定參數如表 5，再曝氣係數皆使用 O'Connor-Dobbins 經驗公式，祛氧係數由河段一至河段六分別設定為 3、3、3、3、5 及 5，其溫度校正係數皆為 1.047；硝化係數由河段一至河段六分別設定為 0.1、0.1、0.1、0.1、0.2 及 0.2，其溫度校正係數皆為 1.07。

表 5 各河段之重要參數

	再曝氣係數	祛氧係數 (1/d)	溫度校正 係數	硝化係數 (1/d)	溫度校正 係數
河段一		3		0.1	
河段二		3		0.1	
河段三	O'Connor-Do	3		0.1	
河段四	bbins	3	1.047	0.1	1.07
河段五	經驗公式	5		0.2	
河段六		5		0.2	

參數調整至模擬值與實測值接近後進行率定及驗證，主要模擬項目為 BOD、SS 及 NH₃-N，率定輸入數據如表 6 所示，率定數據如表 7 所示，模擬結果如圖 4 所示，驗證輸入數據如表 8 所示，驗證數據如表 9 所示。率定方面，由圖中可以看出，美慶山莊測站模擬值與實際值相差不多，唯有七結橋測站之實際值小於模擬值，SS 及 NH₃-N 之模擬結果，由圖中可以看出實際值與模擬值差距不大。水質部分使用 MAPE 檢定法，項目包含 BOD、SS 及 NH₃-N，分別為 25.8 %、13.51% 及 10.36 %，以上檢定結果，屬於良好及合理的預測。驗證方面，由圖中可以看出，美慶山莊測站模擬值與實際值相差不多，唯有七結橋測站之實際值大於模擬值。SS 模擬結果，由圖中可以看出，美慶山莊測站模擬值與實際值相差不多，但七結橋測站之實際值小於模擬值。NH₃-N 之模擬結果，由圖中可以看出與美慶山莊測站與七結橋測站實際值與模擬值差距不大。水質部分使用 MAPE 檢定法，項目包含 BOD、SS 及 NH₃-N，分別為 16.1%、19.64% 及 10.37%，以上檢定結果，屬於良好的預測範圍內，經過率定與驗證檢定程序，顯示此水質模式在有限的資料之下具有一定的可信度，可做為污染情境模擬研究使用。

表 6 模式率定之數據輸入資料

項目	距離	水溫	pH	懸浮固體	溶氧	氨氮	生化需氧量
	KM	℃	-	mg/L	mg/L	μg/L	mg/L
美慶山莊	4.1	25.0	7.93	3.66	9.1	20	N.D.
七結橋	0.0	24.5	7.17	22.75	4.53	2070	3.44

表 7 得子口溪 BOD、SS 及 NH₃-N 之率定

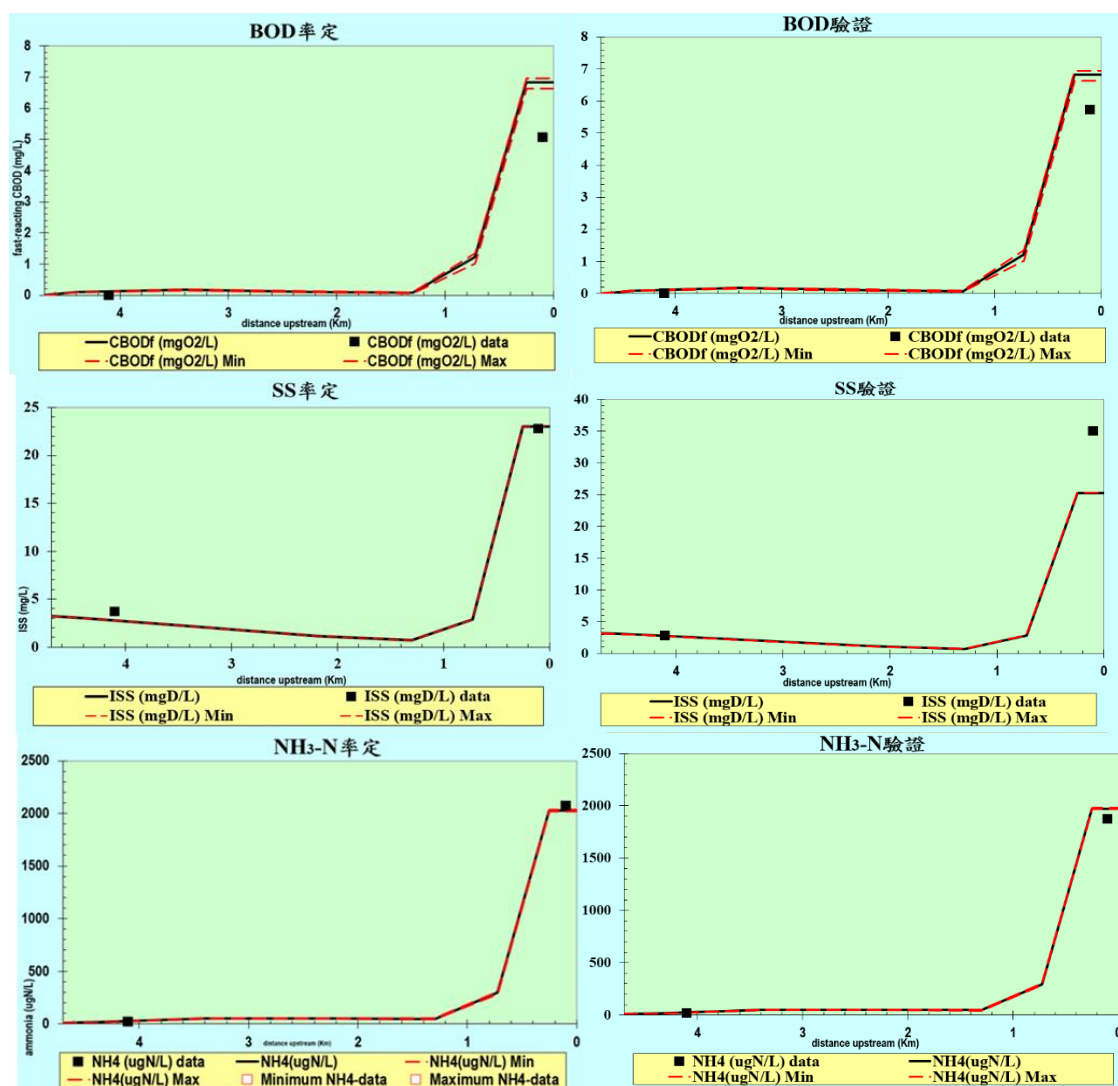
	BOD 實測值	BOD 模擬值	SS 實測值	SS 模擬值	NH ₃ -N 實測值	NH ₃ -N 模擬值
	— mg/L —		— mg/L —		— μg/L —	
美慶山莊(4.1 KM)	N.D.	N.D.	3.66	3.05	20	17.01
七結橋(0.0 KM)	3.44	4.64	22.75	21.28	2070	2008.21
檢定值	MAPE=25.8%		MAPE=13.51%		MAPE=10.36%	
接受值	<50		<50		>0.5	
預測能力等級	合理的預測		良好的預測		良好的預測	

表8 模式驗證之數據輸入資料

項目	距離	水溫	pH	懸浮固體	溶氧	氨氮	生化需氧量
	KM	℃	-	mg/L	mg/L	μg/L	mg/L
美慶山莊	4.1	26.2	7.88	2.74	8.98	20	N.D.
七結橋	0.0	25.3	7.13	35.00	4.61	1870	3.89

表9 得子口溪 BOD、SS 及 NH₃-N 之驗證

	BOD 實測值	BOD 模擬值	SS 實測值	SS 模擬值	NH ₃ -N 實測值	NH ₃ -N 模擬值
	— mg/L —		— mg/L —		— μg/L —	
美慶山莊(4.1 KM)	N.D.	N.D.	2.74	2.76	20	23.69
七結橋(0.0 KM)	3.89	4.64	35.00	25.26	1870	1972.08
檢定值	MAPE=16.1%		MAPE=19.64%		MAPE=10.37%	
接受值	<50		<50		>0.5	
預測能力等級	良好的預測		良好的預測		良好的預測	

圖4 BOD、SS、NH₃-N 率定及驗證模擬結果

但根據「環境影響評估河川水質評估模式技術規範」，水質模式需至少 5 筆實測值進行率定及驗證才能進行環境影響評估，而環保署在此河段只設立 2 個測站，實測值過少，並無法直接用於環境影響評估當中。

得子口溪流域內以模式模擬推估 BOD、SS、NH₃-N 之濃度變化情形，情境模擬結果如圖 5 所示，當五峰旗風景區遊客數增加(情境一)及春秋礁溪度假酒店及豐富五峰旗旅館興建(情境二)，對於得子口溪 BOD、SS、NH₃-N 之污染，並無明顯的增加。若興建污水下水道(情境三)，可使 SS 明顯的削減，因此建設污水下水道對於 SS 削減則有較良好的作用。若積極推動沼液沼渣再利用(情境四)，有極佳之水質改善情形，可使 SS、NH₃-N 削減具有顯著的影響。因此，若要減緩得子口溪長期以來受 NH₃-N 嚴重污染的情形，立即推動沼液沼渣再利用為良好的選擇。

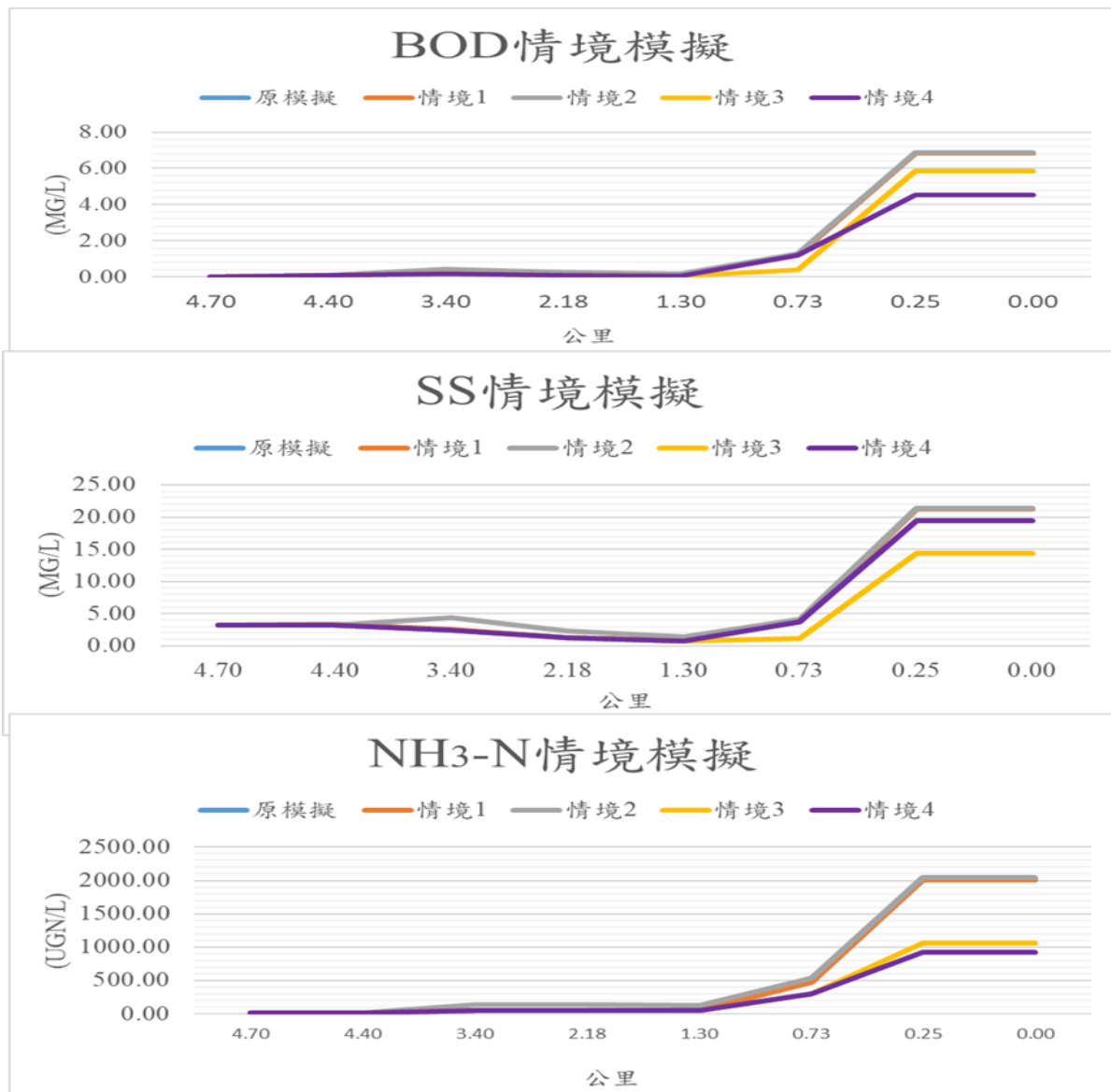


圖 5 BOD、SS 及 NH₃-N 情境模擬結果

肆、結論與建議

結論

1. 分析得子口溪流域水質現，RPI、BOD、SS 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度皆明顯大於美慶山莊測站，顯示在這兩個測站間有大量的污染排入，影響河川水質，此河段為得子口溪流域主要污染河段。
2. 利用盒鬚圖分析得子口溪關鍵測站豐水期與枯水期之 RPI 值、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、BOD 及 SS 濃度現況，結果顯示，得子口溪流域 RPI 值、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、BOD 於枯水期污染較為顯著，SS 於豐水期則有較輕微的污染，表示降雨對得子口溪流域水質之影響有相關性。
3. 以 QUAL2Kw 模式建置得子口溪河川源頭至七結橋測站之水質模式，經 MAPE 率定及驗證，檢定參數的合理性，檢定結果為 BOD 率定為 25.86%，驗證為 16.16%，分別在合理的預測及良好的預測範圍內。SS 率定為 13.51%，驗證為 19.64%，皆屬於良好的預測範圍內。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 率定為 10.36%，驗證為 10.37%，皆在良好的預測範圍內。
4. 應用上述建立之 QUAL2Kw 模型，對 BOD、SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 進行情境模擬得知，情境三、情境四對於三項水質指標皆有些許的削減量，至於情境一與情境二對於得子口溪之水質並無太大的影響。
5. 得子口溪流域內以模式模擬推估 BOD、SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 之濃度變化情形，若興建污水下水道如情境三所示，可使 SS 明顯的削減，因此建設污水下水道對於 SS 削減則有較良好的作用。若積極推動沼液沼渣再利用，如情境四所示，有極佳之水質改善情形，可使 SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 削減具有顯著的影響。因此，若要減緩得子口溪長期以來受 $\text{NH}_3\text{-N}$ 嚴重污染的情形，立即推動沼液沼渣再利用為良好的選擇。

建議

1. 建議後續應於得子口溪河段建立自動監測設備或是監測站，靠近出海口可收集感潮河段資料，並且應用可模擬感潮河段之水質模式模擬，可更確實掌握本流域之污染變化情形。
2. 建議未來能夠於採樣時，有相似之氣候狀態，使調查數據具有代表性，並建立一我國各流域水文環境資料庫，並將其資訊公開，可供產官學研等單位進行使用，可提供中央及地方政府研擬管理策略之用。
3. 建議加強七結橋上游污染源稽查管制，以督促列管污染源正常操作及維護廢污水處理設施，提昇其處理效率，且生活污水污染物排出量居多，建議污染源之管制應以生活污水為優先整治對象，規劃中的礁溪地區污水下水道系統應加速執行，以有效減少得子口溪生活污水之排入。
4. 依據我國「環境影響評估河川水質評估模式技術規範」，需 5 筆實際測值進行率定及驗證才可用於環境影響評估當中，而環保署只設立 2 個測站，實際測值過少，故無法直接用於環境影響評估當中，僅可做為情境模擬研究使用，另外水質模式內點源污染皆使用推估的方式，經比較後發現，使用調查之數據可使得水質模式較接近河川現況，建議未來使用 QUAL2Kw 模式時，應使用實際調查的數據水質水量，可減少模式當中的不確定性。

參考文獻

- [1] 汪靜明(2002):「川流不息的臺灣溪河生態」,科學發展月刊,第352期,第20-27頁。
- [2] 謝瑞麟、李至倫(2001):「河川環境分區管理」,國政研究報告。
- [3] 劉醇慶(2006):「利用 QUAL2K 探討蘭陽溪氮鹽削減之影響」,國立東華大學環境政策研究所,碩士論文。
- [4] Vega, M., Pardo, R., Barrado, E. and Deban, L. (1998) Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory dataanalysis, Water Research, 32, 3581-3592.
- [5] Buck, O., Niyogi, D. K. and Townsend, C. R. (2004) Scale-dependence of land use effects on water quality of streams in agricultural catchments, Environmental Pollution, 130,287-299.
- [6] Garvey, E., Hunt, C., Foster, C., Atmadja, J., Pang, H., Hayes, D., Fidler B., and Hess, A. (2004) PCBs, dredging and resuspension: setting a standard for the Hudson River remediation, Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2004: session 1 through session 10, 905-934.
- [7] Chang, H. (2008) Spatial analysis of water quality trends in the Han River basin, South Korea, Water Research, 42, 3285-3304.
- [8] 行政院環保署(2011):「環境影響評估河川水質評估模式技術規範」。
- [9] DeLurgio (1998) Forecasting Principle and Application, McGraw-Hill, New Jersey.。
- [10] 春秋礁溪度假酒店一般觀光旅館籌設申請書環境影響說明書。
- [11] 豐富五峰旗旅館整體開發事業計畫環境影響說明書。
- [12] 宜蘭縣環境保護局(2010):「宜蘭縣流域及水污染源稽查管制計畫期末報告」。
- [13] 宜蘭縣政府工務處(2015):「礁溪地區污水下水道系統第一期實施計畫」。
- [14] 行政院環境保護署(2019):「環保署力推畜牧糞尿沼液沼渣肥分利用」。
- [15] 行政院環保署-全國環境水質監測資訊網, <http://wq.epa.gov.tw/Code/>。
- [16] 內政部營建署-污水下水道工程設計指針與解說, <https://www.cpami.gov.tw/filesys/file/chinese/dept/sew/sew1050422.pdf>。
- [17] 107 年宜蘭縣水污染源管制及水體環境改善計畫, [http://works.ilepb.gov.tw ____/01001_w_01/p2.html](http://works.ilepb.gov.tw/_/01001_w_01/p2.html)。
- [18] 107 年宜蘭縣縣政統計通報, [https://bgacst.eand.gov.tw/ cp.aspx?n=DA0A BA3BBF98520A](https://bgacst.eand.gov.tw/cp.aspx?n=DA0A BA3BBF98520A)。
- [19] 廖俊強(2008):「QUAL2K 於舊濁水溪水污染防治之應用」,逢甲大學水利工程與資源保育研究所碩士論文。
- [20] 黃日昇(2009):「應用 QUAL2K 建立高屏溪及東港溪河川水質模式與管理策略之研究」,屏東科技大學環境工程與科學系所碩士論文。
- [21] 林雅茹(2011:) 應用水質模式研擬東港溪流域之水質管理策略」,國立屏東科技大學環境工程與科學系所碩士論文。
- [22] 黃珮瑜(2012):「QUAL2K 模式評估人工溼地改善大漢溪水質之研究」,淡江大學水資源及環境工程學系碩士班碩士論文。

龍德工業區地下水化學及鐵錳釋放機制初探
Groundwater Hydrochemistry of Loung Te Industrial Park and
Preliminary Study on Mechanism of Iron/Manganese Release

蘇育賢¹ 王俊方¹ 廖展進² 江漢全^{3*}

Yu-Hsien Su¹ Chun-Fang Wang¹ Zhan-Jin Liao² Hann-Chyuan Chiang³

¹ 國立宜蘭大學環境工程學系 研究生

Graduate Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

² 國立宜蘭大學環境工程學系 大專生

Undergraduate Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

³ 國立宜蘭大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

* Corresponding author: hcchiang@niu.edu.tw

摘 要

含鐵錳高的地下水時常伴隨著紅褐色沉積物，民眾及工業使用地下水時常為此困擾。本研究廠區位於宜蘭縣龍德工業區，近三年地下水監測數值之中，部分水井鐵錳含量有偏高情形，鐵部分測值超出地下水第二類污染監測標準(1.5 mg/L)；而錳方面也有偏高情形，部分測值有超出地下水地二類污染監測標準(0.25 mg/L)。本研究選定廠區三口監測井採樣分析，以探究研究區域地下水中鐵錳之釋放機制，及其對地下水質之影響，以作為研究區域內未來地下水管理參考之依據。

地下水質圖顯示廠區監測井地下水水質特性，豐水期主要為 Ca-HCO₃ 型地下水，枯水期主要為 Mg-HCO₃ 型地下水，為含碳酸之雨水，淋洗入含鈣、鎂的岩石而形成此組成成分，屬於正常地下水水質型態。本研究 LD-02 號井，pH 值介於 6.5~7.1，鐵測值介於 9.02~15.15 mg/L，錳測值介於 0.316~0.460 mg/L，氧化還原電位介於 -9~-63 mV，溶氧測值為 N.D (<0.2 mg/L)~0.96 mg/L；LD-01 及 LD-03 號井，pH 值介於 6.8~7.5，鐵測值介於 0.011~0.191 mg/L，錳測值介於 0.007~0.039 mg/L，氧化還原電位介於 113~231 mV，溶氧測值為 1.81 mg/L~3.50 mg/L。LD-02 號井鐵/錳含量偏高，推測其機制可能為雨水通過地下水含水層，使得地下水偏弱酸及缺氧，而後在還原狀況下造成鐵錳氧化物或氫氧化物的還原性溶解，導致二價鐵或錳的釋出，地下水中鐵/錳的濃度因此升高。而 LD-01 及 LD-03 號井，則因處於地下水氧化狀態下，不溶解性的三價鐵及四價錳並無法溶入地下水中，故地下水鐵/錳濃度顯著偏低。

關鍵詞：地下水、鐵、錳、水文化學模擬

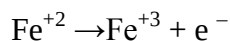
壹、前言

臺灣的地下水使用量約占水資源的三分之一，隨著自來水供水普及，民生用水已較不再仰賴抽取地下水，但地下水主要仍用於農業用水，其次為養殖業與工業用水^[1]。地下水的利用，除水量的抽取需顧及安全出水量，以避免造成地層下陷外，地下水水質亦是重要的課題，臺灣平原地區開發較早，早期各地設有區域性監測井，主要觀察當地地下水水位變化，供水量抽取使用之參考，而後由於污染源增加，地下水水質之污染漸受到關注，環保單位乃利用區域性監測井進行長期水質污染監測^[2]。

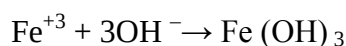
宜蘭部分地區地下水有含鐵/錳量偏高的情形，以蘭陽平原區域性監測井水質進行評估，發現蘭陽平原地下水水質污染情形不多，但普遍有氨氮及砷濃度超標問題，在民國100~102年間，蘭陽平原地下水水質 Stiff 圖以 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 離子凸出型為主，這類型的地下水水質屬正常之水質特性，少數 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 及 HCO_3^- 離子凸出型，可能與人為的活動有關係，例如農業施肥、工業活動、化糞池等，整體而言，蘭陽平原地下水水質尚稱良好，僅市區人口較多及冬山國小地區，有地下水水質受到人為污染及明顯鹽化之現象。而部分地區地下水鐵/錳濃度有超標情形，以飲用水水源水質作為標準，超出標準的地區有：宜蘭高商、竹林國小、古亭國小、員山國小、冬山國小、五結國小、大洲國小^[3]。

本研究廠區鄰近環保署地下水監測井之冬山國小及龍德工業區測站，民國100~102年，共三年地下水監測值，冬山國小測站鐵濃度平均值達 41.42 mg/L，錳濃度平均值達 0.899 mg/L 皆有偏高情形，未符合第二類地下水水質標準鐵(1.5 mg/L)、錳(0.25 mg/L)；龍德工業區測站，鐵濃度平均值為 0.029 mg/L，錳濃度平均值為 0.008 mg/L^[4]，則可符合飲用水標準鐵(0.3 mg/L)、錳(0.05 mg/L)。

鐵(Iron, Fe)原子序 26，錳(Manganese, Mn)原子序 25，兩者皆為過渡金屬元素，自然界中鐵氧化態範圍很廣，由 Fe^{2-} 至 Fe^{6+} ， Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 是最常見的氧化態，鐵為地球上分布最廣的金屬之一，約占地殼質量的 5.1%^[5]，其中 Fe^{2+} 是以溶解態的形式存在於地下水中， Fe^{3+} 是以不溶解態的形式存在於地下水中，二價體離子(Fe^{2+})氧化成三價鐵離子(Fe^{3+})的過程可以用以下式子表示：



在溶解氧濃度較高的情況下， Fe^{3+} 可進一步與羥基反應，以紅色的氫氧化鐵形式沉澱：



錳的氧化態由 Mn^{3-} 至 Mn^{7+} ， Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 是最常見的氧化態，其中 Mn^{2+} 是以溶解態的形式存在於地下水中， Mn^{4+} 形成氧化物固體，為穩定態^[6]。

鐵和錳是常見的金屬元素，天然的鐵和錳來源可能包括含鐵和錳的礦物的風化，如閃石、硫化鐵和富含鐵的黏土礦物^[7]。人類活動也有助於將鐵和錳釋放到環境中，因為這些金屬通常是用於工業、農業或掩埋活動^[8]。在富含鐵的地下水中，鐵的來源及變化如下：1. 雨水通過泥炭沼澤和某些類型的廢棄物，會變成弱酸性或缺氧。2. 弱酸性或缺

氧的地下水可以溶解來自岩層中更多的天然存在鐵。3. 泵浦輸送過程可能會將氧氣引入水井並導致溶解的鐵以鐵鏽的形式沉澱。4. 不溶解態的鐵化合物沉積在井和井壁上。5. 特別適應井的細菌從鐵的氧化態中獲取能量，並在井上沉積生物黏性薄膜。6. 地下水可能具有足夠的酸性和缺氧性，足以腐蝕井管和泵浦，特別是由一般鋼構成的井情況下。腐蝕的副產物新增了新的水垢。7. 結垢降低了井的效率，造成泵浦抽水，水位進一步下降，這引入更多氧氣，導致更嚴重結垢並降低了井的效率^[9]。

在自然條件下，水通過有機土壤滲透，土壤中的有機物和微生物分解消耗溶解氧。由於微生物的作用，分解過程降低了 pH 值。結合氧的缺乏，鐵和錳原子也從 Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 還原為 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。溶解態的鐵(Fe^{2+})主要形式是在 pH 5-8 的範圍內。當地下水被抽到地表時，它與空氣中的氧氣 (O_2) 接觸，空氣 (O_2) 進入溶液，開始氧化過程，將二氧化碳 (CO_2) 從地下水釋放到大氣中。當這種情況發生時，pH 值便會增加，因此 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 變成不溶解態的 Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 礦物^[10]。

本研究廠區，在民國 106 年至 107 年間的監測結果，發現廠區部分水井地下水有鐵/錳濃度偏高的情形，其濃度範圍介於鐵 0.138~24.3 mg/L，部分測值已超出第二類地下水污染監測標準 1.5 mg/L，尤其以 LD-02 號監測井超標次數最多；而錳濃度範圍介於 0.055~1.49 mg/L，部分測值已超出第二類地下水污染監測標準 0.25 mg/L，亦不符合飲用水水源水質標準鐵 0.3 mg/L、錳 0.05 mg/L。為釐清地下水含鐵/錳是否為人為活動污染所造成，進行本研究，研析本研究區域地下水中鐵/錳含量以及地下水水質型態，並評估地下水中含鐵/錳的原因及來源，並作為未來地下水鐵/錳管理及監測策略之參考。

貳、實驗方法

本研究之研究區域為龍德工業區某工廠，位於臺灣東北部蘭陽平原，如圖 1 所示，龍德工業區位於蘭陽平原南端，分屬蘇澳鎮及冬山鄉，東鄰濱海公路，經蘭陽隧道可直達蘇澳港，南依新城，西接省道台九線公路及北迴鐵路，北界五結鄉，本研究配合廠區位於龍德工業區西南邊^[11]。研究廠址內設有三口地下水監測井，進一步加入鄰近的環保署地下水區域監測站：龍德業區測站及冬山國小測站，納入統計分析。各監測井位置，編號為 LD-01~LD-03，監測井之基本資料如表 1 所示，水井井頂之高程在 1.158~3.013 公尺之間，整體井深範圍在 9 公尺內，分布於第一含水層之淺層地下水井。

歷年地下水監測資料，缺乏對本研究廠區地下水水質主要成分分析，為瞭解本研究廠區地下水之水質主要成分，本研究針對目前現有三口地下水監測井，於 107 年 12 月到 108 年 3 月進行水質調查，頻率為每個月一次，共 4 次的水質監測。



圖 1 研究區域地下水監測井位置圖

本研究採樣方式以貝勒管方式為主，詳細方法依據行政院環保署環檢所公告之標準地下水採樣方法執行：監測井地下水採樣方法(NIEA W103.54B)。地下水水質監測項目共 16 項，分別為水溫、導電度、pH 值、氧化還原電位(ORP)、溶氧、氨氮、鹼度、氯鹽及硫酸鹽，金屬項目包含鈣、鎂、鈉、鉀、鐵、錳及砷等，其檢驗方法如表 2 所示，各水質項目除水溫、pH 值、氧化還原電位及導電度為現場檢驗，其餘項目均依標準檢驗法之規定保存，於規定時間內儘速分析。

表 3 研究廠區環境監測地下水井基本資料

編號	水井座標 (TWD97)		井頂高程 (m)	井篩區間 (m)	井深 (m)
	X	Y			
LD-01	326642.991	2736894.184	3.013	6	9
LD-02	325456.606	2735887.571	1.158	6	9
LD-03	326763.533	2736699.272	2.302	6	9

表 4 地下水水質監測項目、檢測方法與監測頻率

項目	方法編號	方法說明
水溫	NIEA W217.51A	溫度計法
導電度	NIEA W203.51B	導電度計法
pH 值	NIEA W424.52A	電極法
鹼度	NIEA W449.00B	滴定法
氧化還原電位	APHA 2580B	電極法
溶氧	NIEA W442.52B	碘定量法
氨氮	NIEA W448.51B	靛酚比色法
氯鹽	NIEA W406.52C	硝酸汞滴定法
硫酸鹽	NIEA W430.51C	濁度法
砷	NIEA W434.54B	連續流動式氫化物 原子吸收光譜法
鉀、鈉、鈣、鎂	APHA 3111	火焰式原子吸收光譜法
鐵、錳	NIEA W306.55A	火焰式原子吸收光譜法

本研究依據中央氣象局公告當月雨量，分為豐水期(108 年 3 月)及枯水期(107 年 12 月至 108 年 2 月)，再透過一般常見的地下水水質綜合指標圖解法，如 Piper 水質菱形圖及 Stiff 水質形狀圖，依照水質監測數據繪製水質圖，以瞭解各監測井地下水現階段地下水主要成分之情形，進一步釐清其可能的污染來源，以做為地下水保育及預防污染工作之參考。

Stiff 水質形狀圖法係以圖形特徵之方法，繪製出樣品的水文化學圖，藉以判斷其水質之特性^[12]，本研究主要依據陽離子：鈣、鎂、鈉及鉀離子，陰離子：硫酸根、氯、碳酸根及重碳酸根離子之當量濃度，分別繪製於三平行線上，每平行線兩端都有相互對應的陰陽離子，最後依據各點，描繪出不規則之六邊形，再依圖形特徵判斷其水質特性，或了解水質變化情形，一般而言，同一含水層且鄰近區域之地下水，Stiff 水質形狀圖應大致相似，顯示其水質特性亦相似。

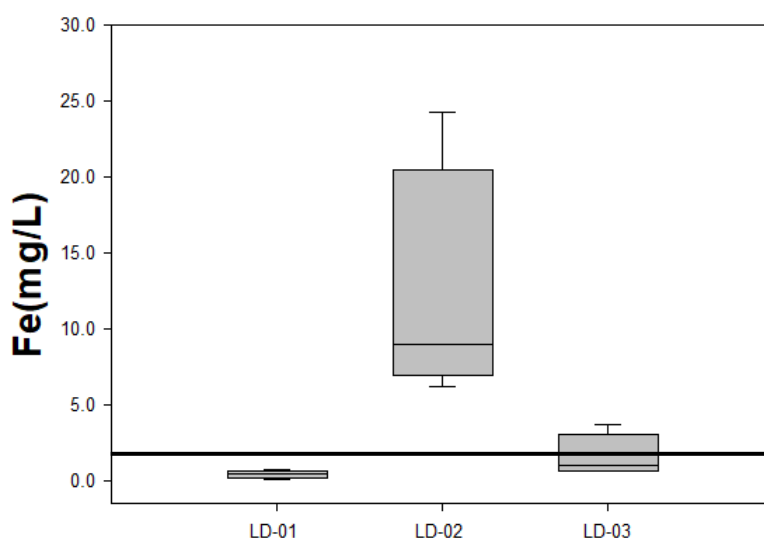
水質菱形圖為評估地下水化學性質，和比較水質類型研究中常用的分析方法之一^[13]，其將地下水水質主要成分中陽離子及陰離子，使用當量濃度相對百分比來表示，圖中包含一個菱形及兩個三角形，左邊三角形代表各陽離子於總陽離子中當量濃度百分比，右邊三角形代表各陰離子於總陰離子當量濃度百分比，利用位於陰、陽離子的總當量濃度百分比的位置，延伸其平行線使兩線相交於中間的菱形圖上，得出此水質在菱形圖上之點位^[14]。藉由此交會點可用來判斷地下水水質類型，通常位於相鄰之位置，表示其水質主要成分相似；也可利用交會點坐落於菱形圖上的位置，判斷其水質是否受到污染，若受到污染，污染可能的類別為何；擁有時間序列的水質資料或區域的水質資料，也能分析其水質演化之過程。

為進行地下水中與鐵/錳化合物相關特定礦物之沉澱結構沉澱潛勢分析，本研究使用美國環保署認可之水化學模擬程式，此模式能模擬出溶解於水中的陰陽離子組成型態，及其離子沉澱、吸附、陰陽離子交換、氧化還原及吸附作用等，運用此模式能計算出水溶液平衡狀態下，特定礦物相的飽和指數，藉由分析出的飽和指數資料，可判斷水中特定礦物相之沉澱結垢潛勢，因此，本模式能提供較具系統性的水質沉澱結構潛勢評估^[15]。

利用水文地球化學模式，計算地下水水質主要成份及化學結垢傾向分析，模式透過多項地下水水質項目(Cl^- 、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 、As、Fe、Mn、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及Alk)、溫度、pH、pE 及熱力學與其他物理化學等基礎理論計算評估後，將會得到一個飽和指數(Saturation Index, SI)，此飽和指數代表水溶液對特定物種之飽和或未飽和狀態之解釋，藉此結果將可評估地下水水體中離子飽和指數與地質礦物間之關聯性，當 $\text{SI} > 0$ ，代表水溶液對此特定物種呈現過飽和之狀態，物種易於此一水溶液中沉澱析出而形成積垢；若 $\text{SI} = 0$ ，則水溶液中此物種呈現飽和狀態；若 $\text{SI} < 0$ ，則水溶液中物種呈現未飽和狀態。了解地下水水體中各種礦物相潛在的沉澱及溶解趨勢，對於地下水監測井發生異常之原因及井管維護上將有相當大的助益，也不易使監測井因積垢關係，導致地下水水質監測上的誤差。

參、結果與討論

利用本研究區域於民國 106 年 5 月起至 107 年 10 月間所進行每季一次地下水環境監測數據，歷年地下水監測結果鐵/錳測值繪製濃度盒鬚圖進行數據統計分析，結果如圖 2 所示，其中 LD-01 ~ LD-03 號井樣本數 $n=4$ ，由圖 2 可知，廠區各監測井地下水則有部分測值超出監測標準，歷年地下水鐵最高檢出濃度達 24.3 mg/L，超出第二類地下水監測標準(1.5 mg/L)，錳最高檢出濃度達 1.49 mg/L，超出第二類地下水監測標準(0.25 mg/L)，整體而言，LD-02 及 LD-03 地下水鐵/錳含量有偏高之情形。



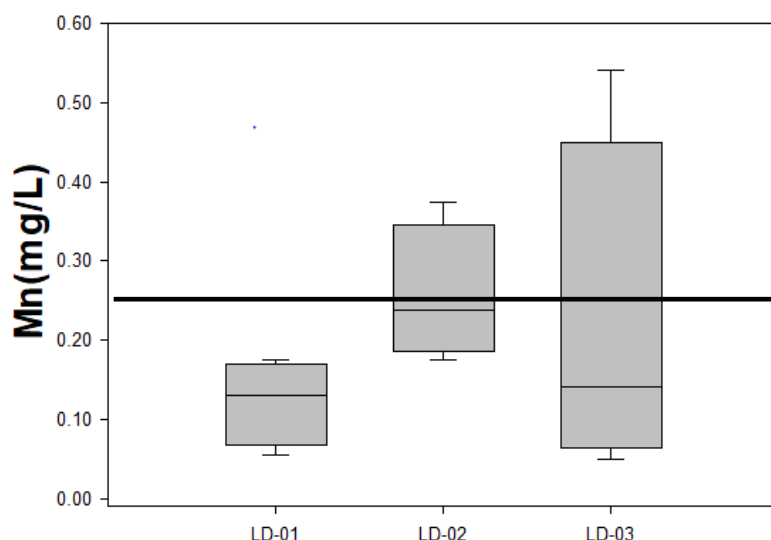


圖 2 近年地下水鐵/錳濃度盒鬚圖

本研究為瞭解廠區地下水水質主成分結構，以及相關水質項目補充調查，於民國 107 年 12 月、108 年 1 月、2 月、3 月份進行廠區內三口監測地下水水質監測，4 次採樣分析，共 12 組樣品。廠區地下水採樣結果，LD-02 號井 4 次採樣皆含有紅褐色之沉澱物；3 口監測井數值統計如表 3 所示，LD-02 號井，pH 值介於 6.5~7.1，鐵測值介於 9.02~15.15 mg/L，錳測值介於 0.316~0.460 mg/L，氧化還原電位介於 -9~-63 mV，溶氧測值為 N.D(<0.2 mg/L)~0.96 mg/L；LD-01 及 LD-03 號井，pH 值介於 6.8~7.5，鐵測值介於 0.011~0.191 mg/L，錳測值介於 0.007~0.039 mg/L，氧化還原電位介於 113~231 mV，溶氧測值為 1.81 mg/L~3.50 mg/L。

研究區域各監測井水值平均濃度如表 4 所示，LD-02 地下水 ORP 均為負值，屬於還原狀態，另氨氮、鐵、錳及砷濃度均有測值偏高，溶氧及 pH 偏低之情形，與冬山國小測站水質參數相似；LD-01 及 LD-03 地下水 ORP 均為正值，屬於氧化狀態，另氨氮、鐵、錳及砷濃度均有測值偏低，溶氧偏高及 pH 偏中性之情形，與龍德工業區測站水質參數相似。LD-02 及冬山國小有低 pH、低溶氧、氨氮、鐵錳及砷偏高，顯示當地下水在氧化條件下，鐵、錳易形成鐵錳氧化物，砷可能吸附於鐵錳氧化物表面，而進入地層沉降時間越久，地下水逐漸轉變成還原環境，當還原程度越高，易使原被鐵錳氧化物還原性溶解，吸附於及表面或共沉澱的砷也隨之釋出，導致地下水中含鐵、錳與砷的濃度增加^[16]。

表 5 研究區域三口監測井地下水質數據統計表(n=4)

項目	單位	第二類 監測標準	LD-01		LD-02		LD-03	
			Max	Min	Max	Min	Max	Min
水溫	°C	-	24.1	21.4	22.9	21.3	26.4	23.7
pH	-	-	7.5	6.8	7.1	6.5	7.4	7.2
導電度	μS/cm	-	264	229	309	252	404	285
ORP	mV	-	231	214	-9	-63	209	113
溶氧	mg/L	-	3.50	1.81	0.96	ND	2.73	1.69
氨氮	mg/L	0.25	0.09	0.02	3.61	2.47	0.15	0.03
氯鹽	mg/L	625	9.3	3.6	11.5	8.9	11.2	3.9
硫酸鹽	mg/L	625	15.90	7.11	18.62	9.20	27.8	5.1
鉀	mg/L	-	1.03	0.91	2.96	1.02	4.34	0.78
鈉	mg/L	-	14.7	8.32	13.4	8.18	35.1	28.1
鈣	mg/L	-	53.7	14.8	35.4	21.9	40.1	29.5
鎂	mg/L	-	28.9	2.18	33.0	2.46	33.4	2.48
鐵	mg/L	1.5	0.191	0.011	15.15	9.02	0.189	0.036
錳	mg/L	0.25	0.039	0.016	0.460	0.316	0.031	0.007
砷	mg/L	0.25	0.0043	0.0023	0.8320	0.0542	0.0297	0.0160
鹼度	mg CaCO ₃ /L	-	223	162	218	172	278	176

表 6 研究區域各監測井水質平均濃度

項目	單位	LD-01	LD-02	LD-03	冬山國小*	龍德工業區*
pH	-	7.1	6.8	7.3	6.4	7.5
ORP	mV	220	-47	160	-	-
溶氧	mg/L	2.6	0.6	2.1	0.8	4.6
氨氮	mg/L	0.05	3.02	0.08	1.81	0.03
鐵	mg/L	0.076	12.2	0.084	30.2	0.055
錳	mg/L	0.026	0.368	0.022	3.47	0.01
砷	mg/L	0.0034	0.4533	0.0226	0.1364	0.0008

*註:環保署監測井 102-107 年數據

地下水的水質可以使用 Stiff 水質形狀圖來表示，多邊形的每一軸長度代表著某項主要離子的當量濃度，因此，藉由各區不同形狀的多邊形，可顯示出地下水水質受某項離子影響的程度高低，繪製出不同型態的水質特性。

以 4 次監測井地下水採樣分析結果平均值繪製 Stiff 圖，如圖 3 所示，由圖形可知，Stiff 水質形狀圖分析研究區域地下水水質之特性，豐水期冬山國小、龍德工業區、LD-01~LD-03 監測井皆為 Ca-HCO_3 離子凸出型，地下水中 SO_4^{2-} 及 Cl^- 含量極低；枯水期 Stiff 圖，如圖 4 所示，冬山國小及龍德工業區為 Ca-HCO_3 離子凸出型，LD-01~LD03 為 Mg-HCO_3 離子凸出形，與豐水期不同，其原因尚待進一步研究，然這些類型的地下水水質均屬正常之水質特性，為含碳酸之雨水淋洗進入含鈣、鎂的岩石後，易形成此組成成分之地下水^[17]，而各監測井之 Stiff 水質形狀圖大致相似，顯示其水質特性亦相似，整體而言，研究區域地下水水質尚稱良好，主成分無明顯受到污染及鹽化之現象。

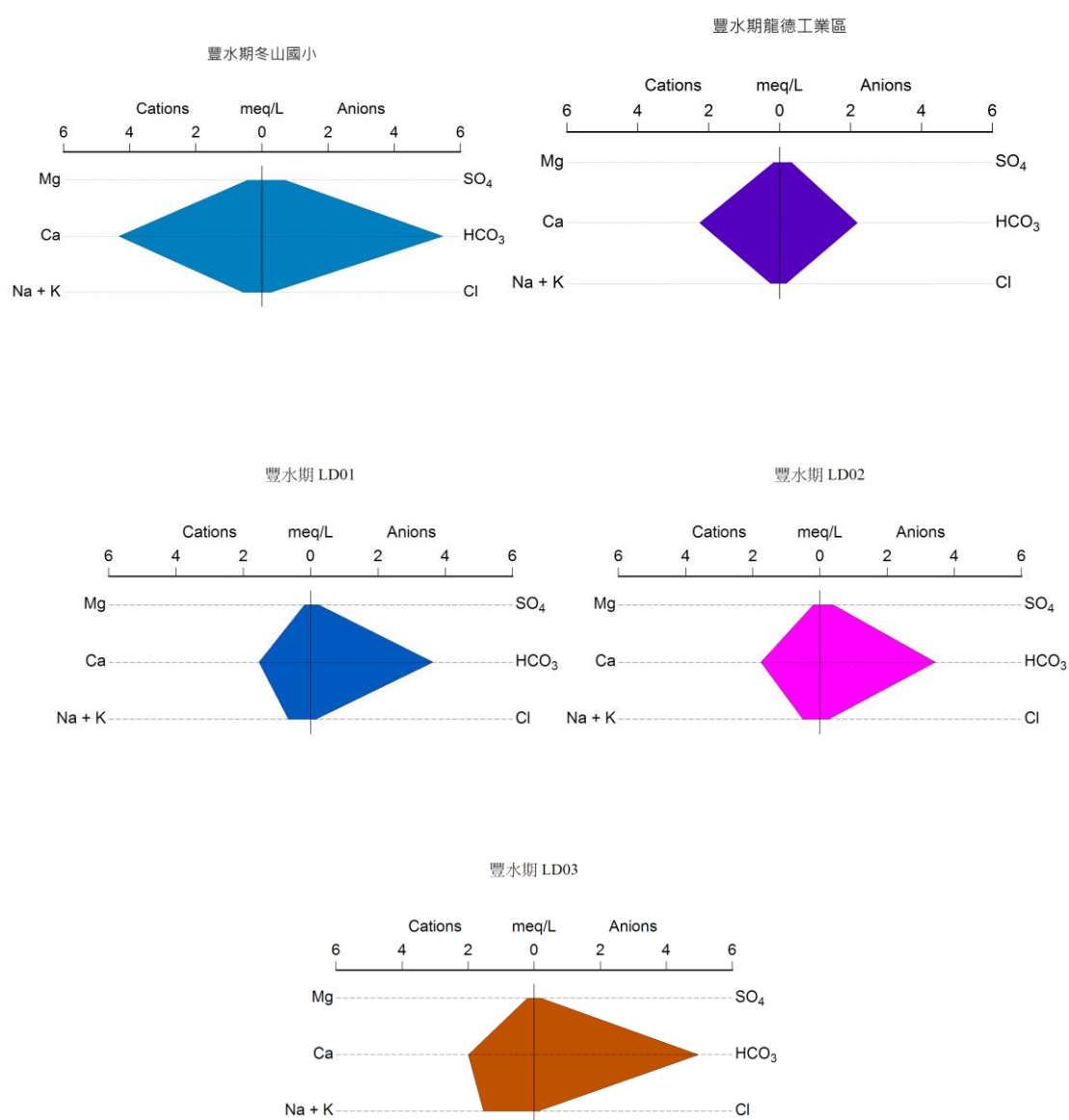


圖 3 豐水期 Stiff 水質形狀圖

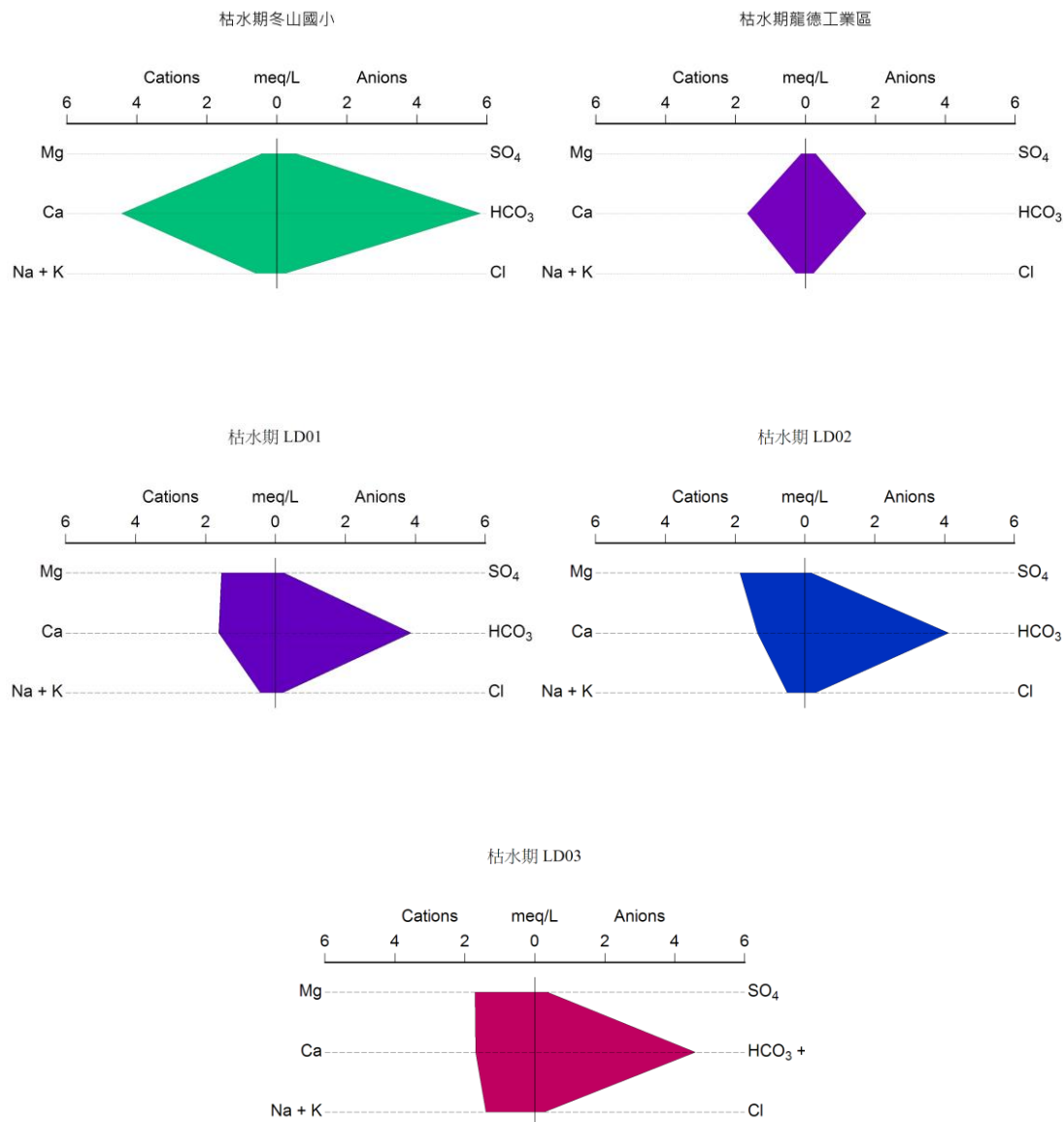
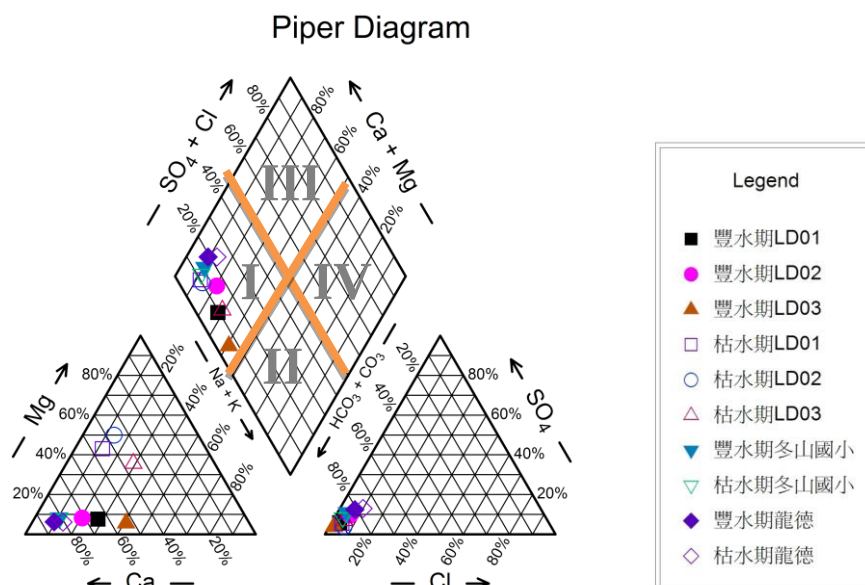


圖 4 枯水期 Stiff 水質形狀圖

藉由 Piper 圖上監測井分布的位置，可了解此地區地下水水質類型，通常位於相鄰之位置，表示其水質主要成分相似，Piper 圖上監測井分布的位置，也可用來判斷其水質是否受到污染，若受到污染，污染可能的類別為何，若擁有時間序列的水質資料或區域的水質資料，也能藉由 Piper 圖了解其水質演化之過程。

本研究以 Piper 水質菱形圖分析龍德地區地下水水質之結果如圖 5 所示，分析結果顯示，研究區域 5 口監測井地下水水質均分佈於 Piper 水質菱形圖第 I 區，顯示地下水水質型態主要為 Ca-HCO₃ 及 Mg-HCO₃ 型之地下水，一般來說，這類型的地下水水質屬正常之水質特性，地下水水質尚稱良好，屬正常淺層自由含水層地下水。



水文化學模擬，研究區域各監測井鐵/錳礦物相飽和指數統計結果，如表 5 及表 6 所示，其鐵礦物相包括 $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、針鐵礦(Goethite, FeOOH)、赤鐵礦(Hematite, Fe_2O_3)、磁鐵礦(Magnetite, Fe_3O_4)及菱鐵礦(Siderite, FeCO_3)；錳礦物相包括水鈉錳礦(Birnessite, MnO_2)、方鐵錳礦(Bixbyite, Mn_2O_3)、黑錳礦(Hausmannite, Mn_3O_4)、水錳礦(Manganite, MnOOH)、水錳石(Pyrochroite, $\text{Mn}(\text{OH})_2$)，由分析結果可知，研究區域地下水水質的礦物相沉澱潛勢，主要係以含鐵化合物為主，各井之 $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、針鐵礦、赤鐵礦、磁鐵礦 SI 值皆大於 0，顯示在研究區域淺層地下水水質中，鐵礦物易有過飽和而產生沉澱或結垢之現象產生，其中 $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ 之 SI 值範圍在 1.40~5.50，針鐵礦 SI 值範圍在 2.39~6.61，赤鐵礦 SI 值範圍在 6.79~15.22，磁鐵礦 SI 值範圍在 8.34~15.35，菱鐵礦 SI 值範圍在 -1.01~1.10；而與錳相關之礦物其模擬結果 SI 值均小於 0，顯示本研究區域地下水中，錳相關礦物不易產生結垢沉澱。另鐵氧化態礦物相 LD-02 及冬山國小測站統計結果皆小於 LD-01、LD-03 及龍德工業區測站，顯示水文地球化學模式模擬結果 LD-02 與冬山國小測站相似；LD-01、LD-03 與龍德工業區相似。

表 7 各監測井鐵礦物相飽和指數統計結果

礦物相	$\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	Goethite (針鐵礦)	Hematite (赤鐵礦)	Magnetite (磁鐵礦)	Siderite (菱鐵礦)
分子式	$\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	FeOOH	Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeCO_3
LD-01	5.50	6.61	15.22	15.34	-1.01
LD-02	2.45	3.40	8.79	10.52	0.92
LD-03	5.11	6.35	14.70	15.35	-0.69
冬山國小	1.40	2.39	6.79	8.34	1.10
龍德工業區	5.04	6.26	14.51	15.29	-0.97

表 8 各監測井錳礦物相飽和指數統計結果

礦物相	Birnessite (水鈉錳礦)	Bixbyite (方鐵錳礦)	Hausmannite (黑錳礦)	Manganite (水錳礦)	Pyrochroite (水錳石)
分子式	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MnOOH	Mn(OH) ₂
LD-01	-14.43	-14.09	-17.35	-6.97	-7.63
LD-02	-23.52	-22.75	-22.53	-11.24	-7.08
LD-03	-15.83	-14.84	-17.66	-7.54	-7.38
冬山國小	-25.02	-23.42	-25.67	-11.87	-6.85
龍德工業區	-16.10	-15.46	-18.39	-7.62	-7.27

肆、結論

- 一、由本研究區域地下水歷年數據及本研究調查結果發現，LD- 2 號井及冬山國小地下水鐵、錳、砷、氬含量均有偏高情形，部分測值超出第二類地下水污染監測標準，且 LD-2 號井氧化還原電位皆為負值，顯示地下水屬於還原狀態。
- 二、本研究四次補充調查水質數據，繪製水質形狀圖，由 Stiff 圖及 Piper 圖結果顯示研究廠區豐水期主要為 Ca-HCO₃ 型地下水，枯水期主要為 Mg-HCO₃ 型地下水，為含碳酸之雨水，淋洗入含鈣、鎂的岩石而形成此組成成分，屬於正常地下水水質型態。為含碳酸之雨水淋洗進入含鈣、鎂的岩石後，易形成此組成成分之地下水，研究區域地下水水質屬正常之水質特性，較無受到污染或鹽化。
- 三、由地下水水文地球化學模式分析結果可知，本研究區域監測井地下水水質沉澱或結垢傾向以含鐵化合物為主，各井有多種含鐵礦物 SI 值大於 0，且以磁鐵礦及赤鐵礦最為偏高。錳礦物地球化學模式分析結果分析，各井 SI 值皆小於 0，顯示錳礦物在本研究區域不易沉澱。
- 四、本研究區域地下水 LD-02 及冬山國小鐵/錳含量偏高，推測其機制可能為雨水通過地下水含水層，使得地下水偏弱酸及缺氧，而後在還原狀況下造成鐵錳氧化物或氫氧化物的還原性溶解，導致二價鐵或錳的釋出，地下水中鐵/錳的濃度因此升高。而 LD-01、LD-03 及龍德工業區監測井，則因處於地下水氧化狀態下，不溶解性的三價鐵及四價錳並無法溶入地下水中，故地下水鐵/錳濃度顯著偏低。

參考文獻

- [18] 陳文福，2005，地下水的使用情況，<http://e-info.org.tw/column/underwater/2005/gw05062401.htm>。
- [19] 江漢全，2014，台灣中部大甲溪流域及烏溪流域地下水補注區深淺井水質研析，臺灣水利第 62 卷第 4 期，55-65 頁。
- [20] 李蕙君，2016，應用多變量統計技術評估台灣蘭陽平原地下水水化學特徵，國立宜蘭大學環境工程學系碩士論文。
- [21] 行政院環境保護署，2019，全國環境水質監測資訊網：<http://wq.epa.gov.tw>。

- [22] Israel Science and Technology Directory, 2019, List of Periodic Table Elements Sorted by Abundance in Earth's crust, <https://www.science.co.il/elements/?s=Earth>
- [23] Silveria, L. 1988, Groundwater, Volume III 'In situ' groundwater treatment, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).
- [24] Nova Scotia Environment Canada, 2008, Iron and manganese, http://www.gov.ns.ca/nse/water/docs/droponwaterFAQ_IronManganese.pdf.
- [25] Mikac, N., B. Cosovic, M. Ahel, S. Andreis, Z. Tonicic, 1998, Assessment of groundwater contamination in the vicinity of a municipal solid waste landfill, Water SciTechnol , Vol.37(8), p. 37-44.
- [26] Ireland Geological Survey, 2018, Iron in Groundwater, https://www.gsi.ie/documents/iron_in_groundwater_information_leaflet.pdf.
- [27] Ahmad, M., 2012, Iron and manganese removal from groundwater: Geochemical modeling of the Vyredox method, Master Thesis in Geosciences, University of Oslo.
- [28] 經濟部工業局, 2018, 龍德工業區簡介, <https://www.moeaidb.gov.tw/>。
- [29] Güler, C., G. D. Thyne., J. E. McCray, A. K. Turner, 2002, Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. Hydrogeology Journal, Vol. 10(4), p. 455-474.
- [30] Stiff, H. A., Jr., 1951, The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. Journal of Petroleum Technology, Vol. 3(10), p. 15-17.
- [31] Piper, A. M., 1944, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Transactions, American Geophysical Union, Vol. 25, p. 914-923.
- [32] Manoj, K., S. Ghosh and P. K. Padhy, 2013, Characterization and classification of hydrochemistry using multivariate graphical and hydrostatistical techniques. Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 3(5), p. 32-42.
- [33] 陳文福、呂學諭、劉聰桂, 2010, 台灣地下水之氧化還原狀態與砷濃度, 農業工程學報, 第 56 卷, 第 2 期, 57-70 頁。
- [34] 江漢全、廖仲威、李蕙君、林冠宇, 2014, 台灣中段山區地下水水質特性與地球化學反應研析, 第八屆地下水資源及水質保護研討會暨 2014 兩岸地下水與水文地質應用研討會, A3-44 - A3-49 頁。

探討咖啡渣經連續高溫碳化爐後所產生的副產物再利用之可行性
Feasibility Study of Reusing the By-products Produced by Coffee Grounds
After Using the Carbonization furnace Technology

詹元政^{1*} 李元陞²

Yuan-Cheng Chan¹ Yuan-Shen Li²

1 國立宜蘭大學環境工程學系 研究生

Master student, Department of Environmental Engineering

National Ilan University

2 國立宜蘭大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering

National Ilan University

* Corresponding author: jeff41105@gmail.com

摘要

因全球暖化，全世界的學者開始找尋新的替代能源，來減少使用化石燃料，降低溫室氣體的排放。近年來人們喝咖啡的量急速上升，也因此產生了龐大數量的咖啡渣，若我們能將這些咖啡渣再利用作為替代的能源，不僅可以減少環境的負擔，還能解決這些數量龐大咖啡渣的問題。

本研究是以碳化技術，將咖啡渣經高溫連續碳化爐碳化後，收集碳化過程中所產生的裂解油，再將這些裂解油進行基本的特性分析，設定成分分析、熱重分析、熱值分析等檢驗。

實驗中碳化溫度設定為 400°C 和 450°C，碳化時間設定為兩小時。在碳化溫度 400°C 下時，所收集到的裂解油平均熱值為 6348.0375 Kcal/Kg；在碳化溫度 450°C 下時所收集到的裂解油平均熱值為 7527.8495 Kcal/Kg。因此利用咖啡渣經碳化爐碳化後，所產生的產品是具有潛力，為待開發的新能源之一。

關鍵詞：咖啡渣、碳化、再利用

壹、前言

近年來因為我們過度的使用石油、煤及天然氣等化石燃料，使得二氧化碳排、甲烷等溫室氣體的排放量上升造成溫室效應，引發了全球暖化的現象，於是尋找相關的替代能源，變成了一個全世界所重視的議題。

咖啡，是全球都在喝的一種飲料，根據國際咖啡組織統計，全球約有1.25億人口依賴咖啡生活，全球每年可消耗約6000億杯咖啡。而台灣的咖啡使用量也是相當大的，財政部統計台灣咖啡豆進口量自2004年至2015年共10年來成長160%，平均每月咖啡飲用次數，也從2011年13杯增加為15.4杯，成長了18.5%；每天喝一杯以上咖啡的消費者，從2011年的18%成長為23%；根據財政部2015年的統計資料推估，台灣一年會約喝掉28.5億杯咖啡，而我們喝的咖啡只會佔咖啡(豆原料)的2%，有98%都會成為有機廢棄物，因此如果我們將這些如此龐大的廢棄物拿來加以利用，將能減少環境許多的負擔。

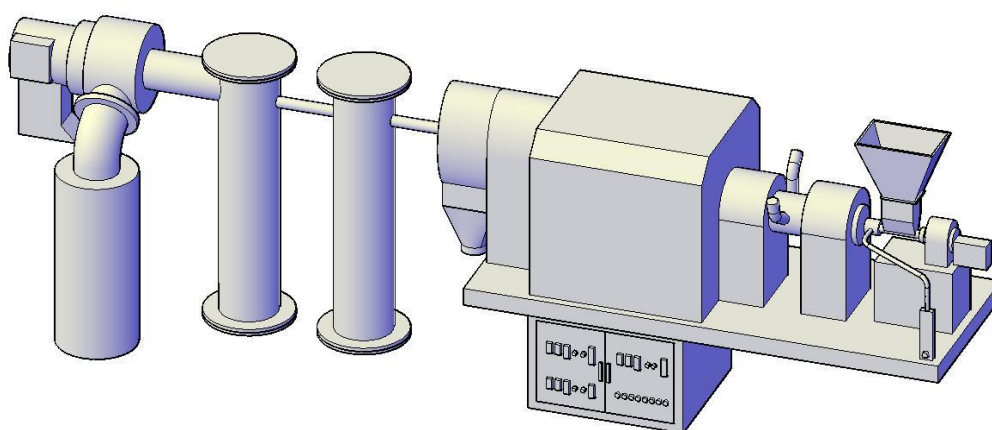
本研究以宜蘭金車威士忌酒廠裡的咖啡渣進行碳化實驗，收集400°C、450°C溫度下所產生的副產物做熱值分析實驗，並且與現在常見的油品做比較，研究副產物再利用的可行性。

貳、實驗方法

2-1實驗材料

咖啡渣：本實驗選用宜蘭金車威士忌酒廠的咖啡渣。

高溫連續碳化爐：



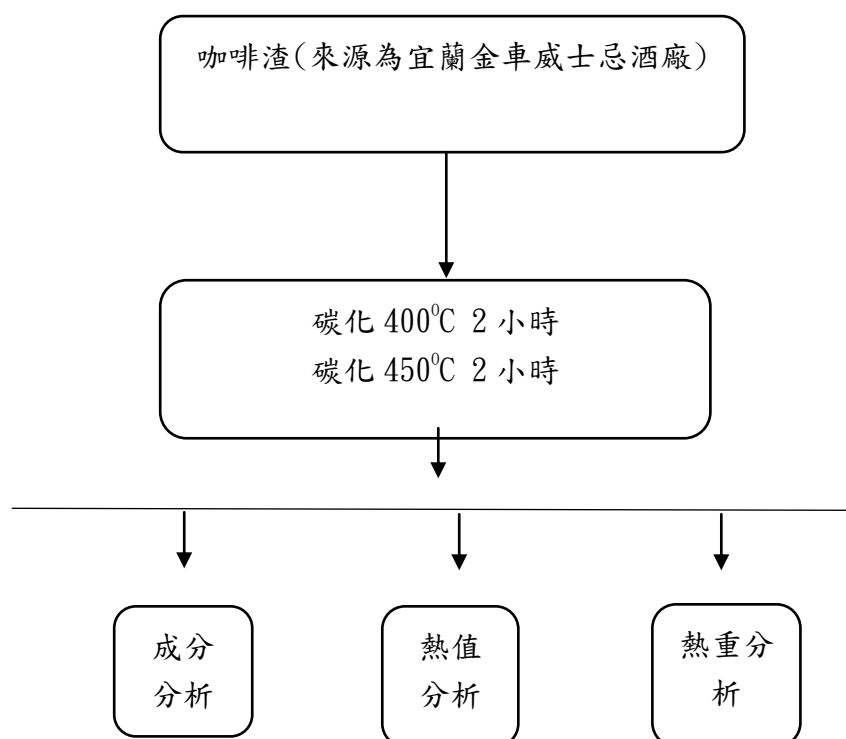
圖一 高溫連續碳化爐

熱卡計

熱重分析儀(TGA)

高效液相層析(HPLC)

2-2 實驗流程



2-3 實驗方法

2-3-1 元素分析

本研究所採用之元素分析，是依行政院環境保護署環境檢驗所公告方法「碳、氫、硫、氧、氮元素含量檢測方法—元素分析儀法」。

一、方法概要

樣品在高溫純氧環境下燃燒，將碳、氫、氮、硫等元素完全轉換成二氧化碳、水氣、氮氧化物及硫氧化物等混合氣體，以氫氣或氫氣將燃燒後之氣體載送至銅還原管，將氮氧化物還原成氮氣，硫氧化物還原成二氧化硫，再利用熱傳導偵測器（Thermal conductivity detector, TCD）或非分散性紅外線光度計（Non-dispersive infrared sensor, ND-IR）檢測氮氣、二氧化碳、水氣及二氧化硫濃度，換算即可求得樣品中氮、碳、氫、硫之含量。

氧元素利用含高碳之化合物與樣品混合，在約 1100°C 時將氧裂解並完全轉換生成一氧化碳或二氧化碳，再利用熱傳導偵測器或非分散性紅外線光度計測定一氧化碳或二氧化碳之濃度，換算後可求得樣品中氧含量。

二、適用範圍

本方法適用於廢棄物或其他基質（如燃料煤等）之樣品中碳、氫、硫、氧、氮等元素含量分析。

三、干擾

本方法為測得樣品乾基中碳、氫、硫、氧、氮元素之含量，故樣品若含有水分，將使檢測結果產生偏差。

四、設備與材料

（一）烘箱：附排氣設備，且能控溫在 $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

（二）乾燥器。

（三）分析天平：能精稱至 0.01 mg。

（四）元素分析儀：含高溫爐及熱傳導偵測器或非分散性紅外線光度計，可設定燃燒及裂解條件(如：溫度、時間、氧化劑等)使樣品完全燃燒或裂解，並自動計算樣品中碳、氫、氮、硫及氧等元素含量。

（五）研磨器：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析之材質製成。

五、試劑

（一）氫氣或氫氣：純度 99.995% 以上。

（二）氧氣：純度 99.995% 以上。

（三）各元素標準品或標準參考物質：具濃度確認證明文件。

六、採樣與保存

（一）樣品採集應依據「一般廢棄物（垃圾）採樣方法 NIEA R124」、「事業廢棄物採樣方法 NIEA R118」、「廢棄物焚化灰渣採樣方法 NIEA R119」或其他基質(如燃料煤)適用之採樣方法，採集之樣品重量應足以進行初步評估或品質管制所需的重複測試。

（二）為避免大氣濕度之干擾，樣品需妥善以乾燥器保存，實驗過程應儘量避免樣品與大氣接觸。

七、步驟

因各廠牌儀器之構造設計不同，詳細之操作步驟（包含所使用試劑種類、試劑規格、檢測所需樣品粒徑大小及重量）請依儀器廠商操作說明書執行。以下為分析碳、氮、氫、硫含量之一般操作步驟，若要分析氧含量請依儀器廠商操作說明更換相關耗材及設定儀器條件。

（一）樣品依據「一般廢棄物（垃圾）檢測方法總則 NIEA R125」分類烘乾後，將顆粒減小至直徑小於 1 mm；或將固態樣品烘乾粉碎研磨。

(二) 將粉碎後之樣品，於 $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中乾燥 2 小時，再取出並移入乾燥器中冷卻，取元素分析儀所需之適當量（精稱至 0.01 mg），置於錫箔壓錠。

(三) 將壓錠後之樣品置入元素分析儀樣品槽，設定儀器條件進行元素分析。

(四) 檢量線製備或確認(無須每次分析皆執行檢量線製備)：取不同重量之標準品或標準參考物質進行檢量線製備，製備方式依儀器廠商規範執行。每次分析前應以檢量線範圍內之標準品或標準參考物質進行確認，若其相對誤差值在 $\pm 10\%$ 以內，則初始檢量線仍然有效，否則應重新製作檢量線。

八、結果處理

由元素分析儀讀出樣品中各元素含量，以%(w/w)單位表示。

九、品質管制

(一) 檢量線查核：每 10 個樣品或每批次樣品分析結束時，執行一次檢量線查核，以標準品或標準參考物質進行，其相對誤差值應在 $\pm 10\%$ 以內。

(二) 空白分析：每批次樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應符合儀器廠商建議之規範。

(三) 重複樣品分析：每個樣品必須執行重複分析，其相對差異百分比應在 20% 以內，並以平均值出具報告。

十、精密度與準確度

(一) 國內某單一實驗室執行煤之認證參考物質 NCS FC 28105a 及 NCS FC 28106 中氮、碳、氫、硫測試，檢測結果如表一。

(二) 國內某單一實驗室執行三種廢棄物及兩種燃料煤中氮、碳、氫、硫測試之檢測結果如表二。

(三) 國內某單一實驗室執行三種廢棄物及兩種燃料煤中氧之檢測結果如表三。

表一 認證參考物質 NCS FC 20105a 及 NCS FC 28106 檢測結果

測試項目		確認值 (% (w/w))	平均回收率 (%)	回收率範圍 (%)	相對標準偏差 (%)	測定 次數
NCSFC 28105a	氮	1.12	111.4	104.4~118.5	4.31	7
	碳	79.96	94.7	92.8~96.2	1.26	7
	氫	3.31	97.3	92.3~99.6	2.37	7
	硫	1.03	98.2	89.4~107.5	7.56	7
NCS FC 28106	氮	1.32	107.1	95.5~117.4	7.90	7
	碳	78.6	97.1	94.1~101.4	2.41	7
	氫	4.86	101.5	99.7~103.9	1.46	7
	硫	1.70	99.3	95.8~104.8	3.45	7

(資料來源：行政院環保署環境檢驗所)

表二 三種廢棄物及兩種燃料煤中氮、碳、氫、硫之檢測結果

	測試項目	氮	碳	氫	硫
廢棄物一	檢測平均值(% (w/w))	1.39	43.99	6.87	0.17
	標準偏差(% (w/w))	0.05	0.78	0.26	0.01
	相對標準偏差(%)	3.91	1.77	3.72	2.93
	測定次數	5	5	5	5
廢棄物二	檢測平均值(% (w/w))	1.30	49.30	7.97	0.11
	標準偏差(% (w/w))	0.08	0.49	0.13	0.01
	相對標準偏差(%)	6.49	0.99	1.67	5.54
	測定次數	5	5	5	5
廢棄物三	檢測平均值(% (w/w))	1.33	48.05	7.93	0.24
	標準偏差(% (w/w))	0.07	1.90	0.25	0.02
	相對標準偏差(%)	5.07	3.96	3.11	7.17
	測定次數	5	5	5	4
燃料煤一	檢測平均值(% (w/w))	1.69	66.35	4.16	0.53
	標準偏差(% (w/w))	0.05	0.52	0.04	0.02
	相對標準偏差(%)	3.06	0.78	0.98	3.19
	測定次數	3	3	3	3
燃料煤二	檢測平均值(% (w/w))	1.75	62.63	6.07	0.52
	標準偏差(% (w/w))	0.12	0.85	0.07	0.02
	相對標準偏差(%)	6.72	1.36	1.09	4.61
	測定次數	3	3	3	3

(資料來源：行政院環保署環境檢驗所)

表三 三種廢棄物及兩種燃料煤中氧之檢測結果^u

	廢棄物一	廢棄物二	廢棄物三	燃料煤一	燃料煤二 ^u
檢測平均值(%(w/w))	32.75	33.26	30.20	9.49	24.21 ^u
標準偏差(%(w/w))	2.19	1.72	1.45	0.46	0.17 ^u
相對標準偏差(%)	6.68	5.18	4.81	4.85	0.70 ^u
測定次數	7	5	4	5	4 ^u

(資料來源：行政院環保署環境檢驗所)^u

2-3-2 熱值分析

本研究所採用之熱值分析，是依行政院環境保護署環境檢驗所公告方法「廢棄物熱值檢測方法－燃燒彈熱卡計法」。

一、方法概要

將樣品置入燃燒彈熱卡計內，再置於附有絕熱式燃燒彈夾套之水浴槽中，點火燃燒後，樣品所釋放之燃燒熱，由外圍水浴槽吸收，紀錄水浴槽上昇之溫度，乘上水及燃燒彈熱卡計水當量之和，乘上水之比熱，再除以樣品重量，即可求得樣品之熱值。

燃燒彈熱卡計隨水浴槽之溫度上昇，但因對外部絕熱，無二者間之熱傳現象，因此可免除溫度修正之步驟。

二、適用範圍

本方法適用於經粉碎後之可燃性廢棄物樣品及一般廢棄物（垃圾），包括垃圾中之紙類、纖維布類、木竹稻草類、廚餘類、塑膠類、皮革橡膠類及其他類粉碎樣品之熱值測定。

三、干擾

（一）所測試之樣品若含有高揮發性物質、高爆炸性物質時，將影響發熱量之測定。

（二）燃燒過程樣品濺出會造成負偏差。

（三）發熱量低之樣品不容易完全燃燒，應妥善選擇輔助燃料，如雁皮紙、苯甲酸，添加已知熱值之輔助燃料以便助其完全燃燒。

四、設備及材料

（一）烘箱：可設定 105±5℃者。

（二）分析天平：可精稱至 0.001 g。

（三）燃燒彈熱卡計（如圖一），附有設備如下：

1.燃燒筒。

2.電子式溫度計或貝克曼溫度計附放大鏡，可正確讀取溫度至小數後第二位，並可以放大鏡讀取小數後第三位之估計值。

3.鎳鉻絲(ϕ 0.1 mm $\times$ 100 mm)。

(四) 氧氣鋼瓶附壓力閥、氣體壓力表。若非高純度氧氣鋼瓶，必須加裝純化設備，如過濾器、吸收瓶等。

(五) 定量瓶：容量 2 L。(六) 壓錠器。

五、試劑

(一) 試劑水：適用於重金屬及一般檢測分析，其比電阻應在 10 M Ω -cm 以上。

(二) 苯甲酸：試藥級，苯甲酸之發熱量為 6,314 cal/g，通常用以測試水當量或當作輔助燃料使用。

(三) 雁皮紙：其發熱量為 3,800 至 4,000 cal/g 之間，用作包裝樣品或當作輔助燃料。

(四) 鎳鉻絲：其發熱量為 775 cal/g，一般使用約為 0.01 g。

六、採樣及保存

(一) 所有樣品依循採樣計畫執行，採樣計畫必須參照環保署公告之「一般廢棄物（垃圾）採樣方法」或「事業廢棄物採樣方法」撰擬。

(二) 為避免大氣濕度之干擾，樣品需妥善以乾燥箱保存，實驗分析之動作應儘速，讓樣品與大氣之接觸時間縮短。

七、步驟

(一) 將粉碎後之樣品，稱取約 2 g 置於坩鍋中，置入烘箱以 105 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C 烘乾至少 2 小時，取出置於乾燥器中冷卻至室溫後，以分析天平精稱其重 W1。

(二) 將稱重後樣品，以「雁皮紙」包裝，置於燃燒彈熱卡計之燃燒皿上，使其與鎳鉻絲接觸，並將鎳鉻絲兩端纏於燃燒筒之兩電極棒上，牽引鎳鉻線連接於點火電極上。但若樣品發熱量過低或鎳鉻絲無法點燃時，則必須添加已知熱值之輔助燃料以便助其完全燃燒，通常所使用之輔助燃料有苯甲酸或其他已知熱值且可燃性高之物質。

(三) 將燃燒筒組合完成。將燃燒筒上方之氣閥打開並將和氧氣筒相連之氣體導管鎖入燃燒筒上。緊密蓋上燃燒室之頂蓋，以壓力 25 kg/cm²之氧氣導入燃燒彈熱卡計內。

(四) 將燃燒彈熱卡計之蓋子打開(其下有兩電線切勿弄斷)，將燃燒筒放定位後以定量瓶精取 2 L 之試劑水注入。依步驟(八)拆開燃燒筒後檢查燃燒筒內防漏之橡皮環是否有斷裂、老化或其他可能漏氣造成之原因並予以排除後再從步驟(二)重新進行分析。若無漏氣之現象，以定量瓶精取 2 L 之試劑水加入水浴槽，將燃燒彈熱卡計之蓋子下方之二電極連接於燃燒筒上方後蓋好。

(五) 以橡皮環將左側馬達及燃燒彈熱卡計上方之攪拌器相連，並啟動攪拌器。

(六) 點火後查看貝克曼溫度計之溫度是否有上昇之現象(約在點火後數秒即可發現)，若無表示樣品並未點著(註 1)。則依步驟(八)將燃燒彈熱卡計及彈筒拆開再從步驟(二)重新進行分析。

(七) 若溫度有上昇之現象，則持續攪拌至樣品完全燃燒及水溫和燃燒筒之溫度達平衡(約 15 分鐘)後，再記錄其溫度值，讀取溫度值至小數第 3 位。(利用放大鏡讀取刻度或電子式溫度計均可)。

(八) 關閉馬達開關，把馬達和攪拌器相連之橡皮環取下後拆開燃燒彈熱卡計，並將蓋子和燃燒筒相連之兩電極拆下，取出燃燒筒，並將水倒掉。將燃燒筒之氣閥打開排除氣體，拆燃燒筒，並將剩餘之鎳鉻絲清除，將燃燒筒內之水及坩堝內之殘餘灰分擦拭乾淨。

(九) 每批次樣品分析後，最少需測一次水當量值，一般以苯甲酸為樣品依相同分析步驟測定之，其用意在於測定整個系統所吸收之熱值，並予以校正回正確值。

八、結果處理

$$E_W = H_{BA} \times W_{BA} / (T_U \times 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}) - W_{H_2O}$$

E_W ：水當量(g) (註 3)

H_{BA} ：苯甲酸之發熱量(cal/g)

W_{BA} ：苯甲酸重量(g)

T_U ：上升溫度($^\circ\text{C}$)

W_{H_2O} ：內圓筒水量(g)

$$\Delta K = (H_P \times W_P + H_{Ni} \times W_{Ni})$$

ΔK ：發熱補正值(cal) (註 5)

H_P ：雁皮紙發熱量(cal/g)

W_P ：測定時所使用雁皮紙重量(g)

H_{Ni} ：鎳鉻絲發熱量(cal/g)

W_{Ni} ：測定時所使用鎳鉻絲重量(g)

$$H_i = [T_U \times (W_{H_2O} + E_W) \times 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} - \Delta K] / W_1$$

H_i ：各類樣品乾基發熱量(kcal/kg)

W_1 ：樣品重量(g)

$$H_{Td} = \sum_{i=1}^7 H_i \times A_i / \sum_{i=1}^7 A_i$$

H_{Td} ：廢棄物乾基總熱值(kcal/kg)

7：七類可燃物

A_i ：各類樣品重量百分比（註 4）

$$H_h = (100 - W) / 100 \times H_d$$

H_h ：廢棄物濕基之高位發熱量(kcal/kg)

W ：廢棄物水分(%)

$$H_l = H_h - 6 (9 H + W)$$

H_l ：廢棄物濕基之低位發熱量(kcal/kg)

H ：廢棄物元素分析中氫含量(%)

九、品質管制

（一）樣品重複分析：每一樣品必須執行重複分析，若兩次分析的差值在10 % 以下，取其平均；若在 10 % 以上，需再進行第三次測定。

（二）若第三次測定值與前二次平均值的差值大於 10 % 時，則必須捨去前三次的實驗數據，重新混合樣品進行分析。

（三）若第三次測定值與前二次平均值的差值小於 10 % 時，則取三次分析數據平均值作為該樣品之檢測結果。

十、精確度與準確度

略。

註 1：未著火可能之原因為：

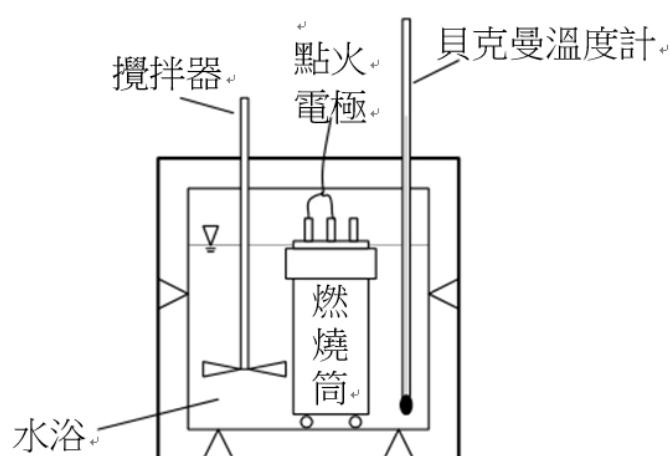
- (1)樣品在裝置燃燒筒或加氣時受震動而未壓到鎳鉻絲。
- (2)在綁鎳鉻絲時未綁好。
- (3)鎳鉻絲燒斷時產生之火花並未和樣品相觸。
- (4)樣品本身之可燃分不高或熱值低，不易著火。

註 2：本方法所測得之熱值為乾基高位熱值，再以計算方式求得濕基高位熱值及濕基低位熱值。

註 3：水當量：燃燒筒內樣品燃燒時所產生之熱量不僅使內筒水量溫度上昇，燃燒室本體、內筒、攪拌器及溫度計等亦吸收熱量，因此其溫度上昇亦應列入考慮，此等熱量以水量表示時即稱為水當量。水當量之測定係利用熱量標定用苯甲酸 1.0 g 作樣品，以上述方法加以燃燒後利用公式計算求得。此時苯甲酸之燃燒，不需使用雁皮紙包裝，而係以成型器（壓錠機）擠壓成型後，置於燃燒皿上燃燒，進行測定。

註 4：不燃物之熱值為 0 kcal/kg。

註 5：發熱補正值：因使用雁皮紙及鎳鉻線所造成發熱量誤差之修正。

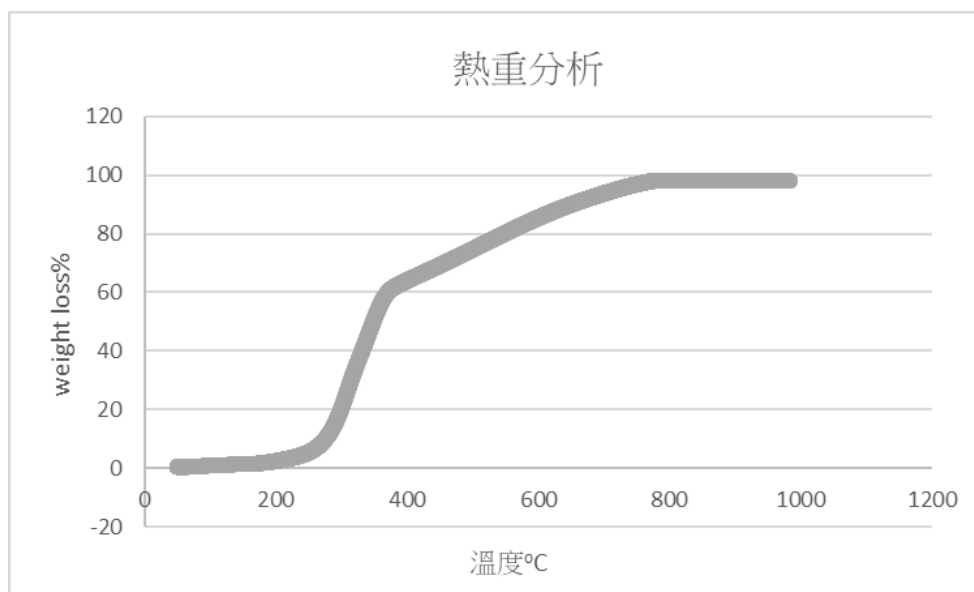


圖二 燃燒彈熱卡計圖

2-3-3 熱重分析

一直加熱且不斷地秤重並以紅外光譜與質譜做氣體分析。樣品中不同的成分會隨著溫度的升高分解，並且每個最終質量變化的重量百分比可被測量。以溫度為X軸，質量損失百分比為Y軸繪製結果。

叁、結果與討論



圖三 熱重分析

依圖三所示，在實驗溫度400°C和450°C之下，咖啡渣樣品會損失約60至70%的重量，與實際操作結果符合。

樣品	熱值(Kcal/Kg)
咖啡渣(烘乾)105 °C	4553.5547
咖啡渣(裂解油)400°C	6348.0375
咖啡渣(裂解油)450°C	7527.8495
咖啡渣(生質碳)450°C	7122.8206
咖啡渣(生質碳再活化)800°C	6902.0374
污泥(烘乾)105 °C	3231.7348
污泥800°C	3676.3122
廚餘(烘乾)105 °C	3768.079
柴油	約8400
車用汽油	約7800
煤炭	6000-7000
RDF	約5500

表四 熱值

依表四所示，咖啡渣經400°C和450°C下所產生的油熱值分別約為6348 Kcal/Kg及7527 Kcal/Kg，450°C下所產生的油熱值較優於400°C下所產生的油。

而若將較具優勢的450°C條件下的生質碳及在活化的碳拿去做熱值分析，所得到的結果分別約為7122及6902 Kcal/Kg。

拿污泥及廚餘試做發現，他們的熱值低於咖啡渣許多，原因可能為其成分所含的可燃物質較咖啡渣少，因此本研究沒有使用其樣品繼續實驗下去。

肆、結 論

咖啡渣在溫度400°C和450°C之下，產生的油品熱值分別約為6348 Kcal/Kg及7527 Kcal/Kg，兩者相比，450°C下所產生的油品熱值較優於400°C下所產生的油。

若再與現在常見的汽油及柴油熱值相比，雖然咖啡渣製的產品熱值較低，但具有再展的潛力。

若將具優勢的450°C條件下所產生的生質碳做熱值分析，與450°C條件下再活化的碳做熱值分析，兩者與煤炭及RDF相比，也是具有再發展的潛力。

誌謝

一路下來遇到很多困難，解決了許多問題，同時也學時到了很多。非常感謝每個幫助過我的人，因為有你們才能完成。特別感謝我的指導教授及協助實驗的廠長，沒有你們的幫忙及教導，我一個人根本沒辦法繼續下去這次的研究。

參考文獻

- [1] ICO－國際咖啡組織：<http://www.ico.org/>
- [2] 財政部：統計資料庫
- [3] 民視(2018)：Environmental groups promote use of coffee dregs as fertilizer and dehumidifier
- [4] 王慧真(1998)：咖啡的藝術，綜合出版社，台北
- [5] 田口護(2004)：咖啡大全，積木文化，台北
- [6] 李宛凌(2008)：「台灣咖啡產業的歷史考察」，國立台北教育大學社會科教育學研究所，碩士論文
- [7] 張淑芬、程永雄、徐信次、朱慶國(2006)：「台灣咖啡之介紹」，農業試驗所技術服務，第六十七期
- [8] 陳昭義(2001)：工安環保，經濟部工業局
- [9] 經濟部能源局(2004)：「廢棄物能源利用技術開發與推廣計畫」
- [10] 經濟部能源局(2012)：能源統計手冊
- [11] IEA (2005), Energy Statistics Manual.

- [12] IEA (2009), Energy Statistics of OECD Countries.
- [13] 行政院環境保護署：<http://www.epa.gov.tw>
- [14] 經濟部能源局：<http://www.moeaboe.gov.tw>
- [15] APEC (2005), Definition of Products and Flows in APEC Reporting Format for Annual Energy Demand-Supply Data.
- [16] Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke, ASTM D 5373-02, 2007.
- [17] Japanese Industrial Standard, Coal and Coke-Determination of constituents, JIS M8813, 2006.
- [18] 日本工業分析方法標準(1994)：JIS M8814
- [19] 日本厚生省環境衛生局水道環境部環境整備課(1983)：燒卻施設各種試験方法
- [20] Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, ASTM D2015, 2000
- [21] N. Kondamudi, S. K. Mohapatra, and M. Misra, "Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 56, pp. 11757-11760, Dec 2008.
- [22] D. R. Vardon, B. R. Moser, W. Zheng, K. Witkin, R. L. Evangelista, T. J. Strathmann, et al., "Complete Utilization of Spent Coffee Grounds to Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar," *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, pp. 1286-1294, Oct 2013.
- [23] Z. Al-Hamamre, S. Foerster, F. Hartmann, M. Kroger, and M. Kaltschmitt, "Oil Extracted from Spent Coffee Grounds as a Renewable Source for Fatty Acid Methyl Ester Manufacturing," *Fuel*, vol. 96, pp. 70-76, Jun 2012.

Session II-3
(13:40~15:00 , B215)

初探區塊鏈在環管領域之應用契機與案例系統框架之建構芻議
An Exploratory Case Study on the Application Opportunity and System Framework of Blockchain in the Field of Environmental Management

張益誠^{1*} 黃天朗^{2*} 宋志恩² 余泰毅³ 何旻倫²

I-Chang Chang^{1*} Tian-Lang Huang^{2*} Zhi-En Song² Tai-Yi Yu³ Min-Lun He²

1 國立宜蘭大學 環境工程學系(所) 副教授

Associate Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

2 國立宜蘭大學環境工程學系 碩士班研究生 或 大學部專題生

Undergraduate student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

3 銘傳大學 風險管理與保險學系(所) 教授

Associate Professor, Department of Risk Management and Insurance, Ming Chuan University

* Corresponding author: d2507002@gmail.com; wong.tin.long@usj.edu.mo

摘 要

「區塊鏈 (Blockchain)」係源自一種 P2P(Peer-to-Peer)形式的虛擬比特幣(Bitcoin)的底層技術，其概念為由中本聰 (Nakamoto Satoshi)於 2008 年所提出之一種應用現代密碼學方法、分散式系統技術、區塊(Block)、鏈(Chain)、網路(Network)、節點(Node)等元件，來控制前揭虛擬貨幣之生產及轉移，進而建立不需依賴第三方中介機構，又可在彼此不信任的狀況下、去中心化(Decentralization)且願意共同管理共享資料的創新式交易機制。

歸納而言，Blockchain 技術之運作特性、主要包含去中心化、分散式資料庫、P2P 傳輸、透明可溯源可匿名(Transparency with traceability and pseudonymity)、紀錄無法更改(不可竄改性 Irreversibility and immutability)、資料加密安全性(data security and cryptography)、可運算式邏輯(智能合約機制)等等。近年來，Blockchain 集體參與、共同維護資料之運作機制與方式，已逐漸發展為一種新興網路平臺與資訊基礎設施技術，國外早已針對其在官產學不同型態應用之可能性以及可能面對的問題與挑戰，進行廣泛討論與研究發展(R&D)，以改變傳統政府、組織與產業治理樣貌，特別是在公共治理領域之創新服務應用。

國內係自 2016 年起，開始針對 Blockchain 技術於食安、醫療照護等領域之如何導入應用，進行先期性、策略性討論。爰此，本研究擬基於前揭研究動機與文獻基礎，初探 Blockchain 技術特性在環境公共治理領域之應用契機，以及透過案例系統框架之建構芻議，拋磚後續於此應用課題研究量能之投入。

關鍵詞：區塊鏈 (Blockchain)、智能合約(Smart contract)、溯源(Traceability)、分散式的記帳技術(Distributed ledger Technology)、環境治理(Environmental governance)

壹、前言

近年來，區塊鏈(Blockchain)於資通、金融、投資、保險等相關產業上，興起一股「鏈熱潮(Blockchain boom)」，其應用也從數位貨幣(即區塊鏈 1.0)、智能合約(即區塊鏈 2.0)，廣續開啟諸多新型多元(即區塊鏈 3.0)應用的可能性，例如在政府公共治理(governance)方面的創新服務，已視為可改變民眾對政府數位服務處理效率與運作信任度之未來應用方向，包括美、英、俄羅斯等國已相繼提出攸關區塊鏈應用之投入計劃。麥肯錫 (McKinsey & Company)金融顧問 Brant Carson 於 2018 年 6 月年，依據世界經濟論壇 (World Economic Forum) 調查資料，指出各國政府已陸續發表區塊鏈應用之潛在影響報告、2017 年區塊鏈初(新)創企業投資金額已高達 10 億美元、「數位貨幣首次公開募資(Initial Coin Offering, ICO)」投資已飆升至 50 億美元、2027 年全球 GDP 預計將有 10%被儲存在區塊鏈上。此外，Linux 基金會「超級帳本(Hyperledger)」執行主任 Brian Behlendorf 認為區塊鏈技術是一項治理技術，是社群、市場和社會自動調節機制，無論是用於貨幣、源頭追蹤(溯源)、身份管理等，儘管各種各樣使用案例不同，但使用區塊鏈技術所帶來利機是相通的，例如透明(公開)性、不變性(不可竄改性)、去中心化、不可否認性和安全性等等。易言之，區塊鏈技術一般包含以下兩項基本要素原則，其一為分散式帳本(Distributed ledger)或資料庫，可透過公共或私人網絡共享，而在網絡中的每個節點(Node)都持有帳本的副本，此外分散式帳本也可通過「智能合約(Smart contract)」進行編碼，在區塊鏈上記錄一系列條件，以便在符合條件時自動觸發特定契約行為，例如保險賠付自動化；其二為數位加密(簽章)、共識演算(Consensus algorithm)及去中心化(decentralize)機制，即區塊(block)內的資料或資訊，都經過密碼學進行不可逆但可驗證之加密運算處理，並作為新「區塊」添加到歷史記錄鏈之依據，且在此之前須使用各種共識協議或演算法來驗證與其他參與者的新區塊，因不需要通過第三方(中央)監控，也能夠防止欺詐或雙花(Double spending)狀況發生。

雖國內目前各級政府與主管機關之電子化程度已達到一定水準，但仍有一些紙本作業待數位化，例如各種證明文件，可評估其數位化並以區塊鏈存證之可行性。此外，目前各級政府之數位服務資訊內容或庫存，在縱向或橫向部門間仍然缺乏良好流通性，不利於資料溯源且對於一般公眾仍缺乏即時可及性、信任性。而前揭挑戰，理論或實務上應可透過區塊鏈技術基本要素原則之公共記帳的模式及不可竄改特性，來改善資料公開性、安全性，進而提高跨部門間數位服務運作效率且具可溯源性(traceability)。2016 年起國內已開始針對區塊鏈技術於食安、醫療照護等領域之如何導入應用，進行先期性、策略性討論。另外，儘管針對區塊鏈應用研究，在國內近年已開始累積部分量能與案例，但國內針對環境治理(Environmental governance)之數位服務應用仍屬初發階段，因此，在環境治理課題之如何導入應用，就研究時機點應屬前瞻、必要，例如國內毒性化學物質運作行為(製造、輸入、輸出、運送、販賣、使用、貯存、廢棄)，係依據毒理法來給予監管，環保署估計每年約有 700 萬公噸列管毒化物進行申報、流通，相當於平均每天有將近 2 萬公噸列管毒化物在在國內進行流通，因此或可借鏡食安治理應用之研

究經驗，嘗試如何將區塊鏈技術導入此運作管理系統中，以裨於去中性化以及流量流向溯源機制，可視為當前於環境治理應用課題之一。

爰此，本研究擬基於前揭研究動機與文獻基礎，初探區塊鏈技術特性在環境公共治理領域之應用契機，以及透過案例系統框架之實踐建構芻議，拋磚後續於此應用課題研究量能之投入。

貳、文獻探討與回顧

2.1 區塊鏈

區塊鏈(Blockchain)是由一套嚴謹的加密演算法演變而來的技術，區塊鏈技術是一種不依賴第三方、透過分散式節點進行網路數據的存儲、驗證、傳遞和交流的一種技術方案。這個概念最早是由比特幣之父中本聰在 2008 年發表論文時，首次提及「Bitcoin：A Peer-to-Peer Electronic Cash System」。其核心是用於記錄和儲存交易記錄的分佈式系統，在區塊鏈系統中，沒有所謂的中央權威；相反的，記錄被儲存於所有的網絡參與者中。區塊鏈的原理可以使用比特幣交易的概念來解釋。為了能夠在區塊鏈上進行交易，你需要一個錢包以儲存和交換比特幣。在比特幣系統裡，有一本帳本，它是一個電子檔案記錄著所有的交易紀錄，帳本本身以區塊紀錄，每個區塊包含一部分的交易，而每個區塊記著前面區塊的 ID，形成一種鏈狀的資料結構，所以稱之為區塊鏈，如圖 1 所示。這帳本不是存放在一個中央機構，像是銀行，或是一個資料庫，它是擁有著無數份的複本，散佈存放在區塊鏈網絡上的每一台電腦裡，而每台電腦我們稱為「節點(node)」。當某一個節點要發起交易時，會先將此交易廣播給其他節點，此時所有節點都可以經由共識演算法來決定誰可以驗證這筆交易，也就是「解題」，之後就有礦工幫你的交易訊息包成一個新的區塊放上區塊鏈，此時交易就算完成了[1]。而世界經濟論壇(WEF)創辦人施瓦布(Klaus Schwab)認為區塊鏈將帶動繼蒸汽機、電力和電腦發明而來的第四次工業革命，俄羅斯聯邦儲蓄銀行(Sberbank)副主席夏洛夫(Andrey Sharov)預言，區塊鏈技術將會讓銀行在 10 年內消失[2]。



圖 1 區塊鏈示意圖 [3]

2.2 區塊鏈結構與分類

區塊鏈顧名思義就像是由無數個區塊所組成，以下將比特幣之的區塊鏈結構為例。即每一個區塊(block)是由區塊頭(block header)和區塊體(block body)所組成，如圖 2 所呈現的樣子。區塊頭主要紀錄區塊的特徵，紀錄的內容包括區塊的版本、前一個區塊的 hash 值、莫克爾樹的根、時間戳、困難值和臨時值。其中，區塊體主要紀錄區塊的實體數據，例如交易紀錄等等。前一個區塊的 hash 值(previous block hash value)，紀錄上一個區塊的哈希值，目的是為了創造是鏈(chain)的依據，可以讓區塊跟區塊之間產生連結。莫克爾樹的根(Merkle root hash)是一種用來表示哈希值的數據結構，它的基本結構就是二元樹(Binary Tree)，每一個葉子節點都被標示一個哈希值。Merkle tree 通常也被稱作 hash tree，顧名思義就是存儲哈希值的一棵樹，Merkle tree 的葉子結點是數據塊(例如：文件)的哈希值，非葉子節點是其對應子節點串聯字串的哈希，比特幣之所以需要 Merkle tree 的根，是因為有簡化支付驗證(Simple Payment Verification, SPV)，SPV 提供了一種可以確定某一筆資料存在於區塊鏈中的某一個區塊，而不需要將整條區塊鏈下載之後才能驗證。當一個比特幣錢包表示正在 SPV 時，代表著在相信一筆交易之前，會先檢查是否有一個 Merkle tree 證明該交易是在某一個區塊裡，而該區塊是在主鏈上。時間戳(timestamp)係用來記錄區塊創建的時間，單位以秒來計算，從 1970 年 1 月 1 日開始算起。困難值(difficulty)目的是為了計算出來的哈希值必須小於由困難度這個欄位所計算出來的困難度指數(difficulty index)，這個設定讓計算哈希值不再只是一個計算，而是為了滿足困難值條件參數(condition parameter)的要求，此外，困難值每產生 2016 個區塊會調整一次。若計算出來哈希值不能小於計算出來的困難度指數，則必須再調整欄位中臨時值的值，直到找到一個臨時值做完 Hash 之後，可以小於困難度指數。臨時值(nonce)從 0 開始做 hash，直到計算出來的哈希值小於困難度指數，因此臨時值可以說是「工作量證明(Proof Of Work, POW)」演算法進行的次數。總而言之，在比特幣區塊鏈底下，每一個區塊的產生都是經過龐大的運算計算出來的，若出來的哈希值並不小於困難度指數，則必須將臨時值加一，再重新將區塊頭裡的資料全部運算一次，直到找到一個哈希值滿足小於困難度指數這個條件。而一般常聽到的挖礦，就是指尋找臨時值，並計算出該區塊的哈希值，而礦指的就是符合困難度條件的哈希值 [4]。

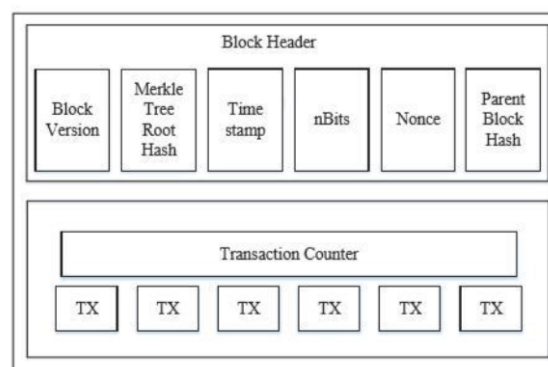


圖 2 區塊鏈之區塊結構[4]

以太坊(Ethereum) 的設計者 Vitalik 係依照其開放權限將區塊鏈分成以下三種類別：公有鏈(Public blockchains)、聯盟鏈(Consortium blockchains)、私有鏈(Private blockchain)或完全私有鏈(Fully private blockchains)等 [5]。在公有鏈底下，每一筆資料每個人都可以閱讀，此外，也都可以參與共識決，共識決是指哪一個節點擁有產生區塊的權力，相反的聯盟鏈是指在一個團體裡，只有少數被事先選擇的人可以參與共識決，最後，私有鏈是指只有特定的節點可以參與共識決，通常是由某個組織或特定團體所掌控的，因此私有區塊鏈可以說是中心化的網路系統。表 1 為依據共識決的決定、閱讀的權限、不變性、效率、中心化、共識決的過程等面向，針對此三種區塊鏈進行差異比較之歸納 [6][4]。

表1 區塊鏈類別差異性比較歸納 [6][4]

特性	公有鏈	聯盟鏈	私有鏈
共識決的決定	所有人	特定被選擇的人	特定組織
閱讀的權限	完全公開	可被公開或限制	可被公開或限制
不變性	幾乎不可能被竄改	可被竄改	可被竄改
效率	低	高	高
中心化	無中心化	部分中心化	完全中心化
共識決的過程	不須被允許	需要事先被允許	需要事先被允許

2.3 區塊鏈技術與特性

區塊鏈技術的最大特性之一，就是不可變更，任何記錄都會永遠留存，而且擁有四大構成要素包含共享帳簿、安全隱私、共識及智能合約。區塊鏈並非單一創新技術，而是集合眾多跨領域技術，包括密碼學、數學、演算法與經濟模型，並結合點對點網路關係，利用數學基礎建立信任，成為一個不需基於彼此信任、也不需仰賴單一中心化機構就能夠運作的分散式系統。區塊鏈的關鍵核心技術，包括用 Hashcash 演算法來進行工作量證明(POW)，且交易過程採用數位簽章演算法來確保交易安全，並在每筆交易與每個區塊中使用多次 Hash 函數以及 Merkle Tree，同時也使用時間戳來確保區塊序列。其關鍵技術有以下五項：(1)採用工作量證明達到去中心化及公正性。(2)每筆交易採橢圓曲線數位簽章演算法加密。(3)Hashcash 演算法及多種 Hash 函數確保資料不被竄改。(4)經由 Merkle Tree 將大量訊息縮短成一個 Hash 值。(5)用時間戳伺服器(Timestamp Server) 確保區塊序列 [7]。區塊鏈產生區塊的過程中會經過複雜的密碼學運算，而複雜的密碼學一般運用 SHA-256 (Secured Hash Algorithm- 256)演算法，該演算法可以有效杜絕紀錄被篡改。而 SHA-256 是一個單項函數，給定一個輸入值就會輸出一個結果，但要從結果推算輸入幾乎是不可能的，因此在每一個區塊被成功產生之後是難以被破解並修改內容的。而區塊鏈產生區塊的過程稱為挖礦(mining)，負責產生區塊的人被稱為礦工，負責產生區塊的機器稱為挖礦機。如前階區塊鏈是分散式的資料庫，去中心化主要透由所有的節點(node)共同維護整份資料庫，共同維護著整份資料庫代表

著沒有人可以說自己產生的區塊是合法有效的區塊，需要由多數人驗證過的區塊才是合法有效的區塊，驗證的方法是要由超過 50% 的人驗證過的才是合法區塊。在區塊鏈底下的每個節點必須要儲存所有的區塊，每一個節點都可以協助驗證區塊的有效性，一旦任何一筆資料被竄改，都會破壞區塊鏈的完整性，因此要更改任何一筆資料的可能性幾乎是微乎其微〔3〕。中本聰認為 POW 能夠解決所謂「拜占庭將軍問題(Byzantine Generals Problem)」，而拜占庭將軍問題其實是一個資訊傳遞的隱喻，在問題中描述拜占庭羅馬帝國的疆域廣闊，為了均衡的守備廣大的領土，每個單位的軍隊相隔非常遠，而將軍之間的聯繫只能靠信差來傳遞訊息。但如果說將軍中出現了叛徒，叛徒為了使軍隊行動失敗傳遞了錯誤消息，中本聰定義所有軍隊行動都需一致行動才會成功，因此 PoBERT 提出口頭消息演算法(OM 演算法)，當這種情況發生時只有當叛徒不超過種數的三分之一才有機會在很大的消息驗證代價後，實現最終一致的行動，而形成特有的拜占庭容錯系統 (Byzantine Fault Tolerant, BFT)，假設節點為總數為 N 時叛軍 F 時，當 $N \geq 3F+1$ 時才會有解答，及是除非超過三分之二將軍是忠誠的否則該問題使沒有解答的。此問題其實是解決特殊故障問題，如果說「叛變的拜占庭將軍」是我們社會中各種類型的資訊節點的隱喻，那麼「拜占庭將軍問題」所描述的情景，這樣一個進攻/撤退命令極難驗證真偽的中世紀戰場，則無疑是我們當今越發缺乏中心化的、難以判斷資訊與產生信任的社會的極度悲觀隱喻〔8〕。

易言之區塊鏈就是多個區塊組成的鏈。孫智麗等人(2019)歸納區塊鏈具有以下五種特性：(1)分散式資料庫(Distributed Database) 參與區塊鏈的各方，對於區塊鏈上的資料，都有存取的權利，並沒有單獨一方具有 掌控權，而要驗證資料的正確與否時，也是由各方都有驗證的權利。(2) 點對點傳輸(Peer-to-Peer Transmission) 由節點對節點直接傳輸，無須經過統一的中心節點轉傳或有類似地址簿管理機制， 每個節點都可將訊息儲存並轉傳至其他節點，由區塊鏈上所有節點共用資訊。(3)透明但匿名(Transparency with Pseudonymity)區塊鏈上的交易資訊可以為大家所共用，因此對於每個參與者理論上可以看到所有的 交易資訊，這點可以保證資料的透明性。不過每個參與者並不以實名紀錄，而是以一串 數字代表的帳號取代，因此雖然能看到所有資訊，其實並不知道這是誰的資料，因此只有交易的相對人願意提示身分資料時，才能得知交易的對象，也才能得知帳戶的內容。(4)紀錄無法更改(Irreversibility of Records) 區塊鏈的重要特色之一，便是記錄一旦 登錄上區塊鏈，經過確認便不可更改或刪除， 永久保留在區塊鏈上，後續產生的紀錄，只會循序的接續紀錄下去。(5)可運算式的邏輯(Computational Logic) 區塊鏈上除了帳本的機制外，最有發展 潛力就屬於計算式邏輯也被稱為智能合約，是一段程式碼，可以連結到帳本上的交易項目，並設定好條件，一旦符合條件的情形發生，這段程式碼便會被啟動執行。因此，區塊鏈內的資料安全性是足夠的，而張嘉云[9]將區塊鏈之應用特性歸納如表 2。

表2 區塊鏈特性歸納 [9]

特性	詳述
分佈式數據	區塊鏈上的每一方都可以參與整個資料庫及其完整歷史記錄。沒有一個節點或電腦管理它包含的資訊，每一節點都能驗證區塊鏈的記錄，這一切都是沒有集中權限或服務器管理的情況下存在，並且可以透過資料庫複製和計算來維護其資料。
點對點傳輸	它是一系列“區塊(block)”。一旦區塊達到一定數量已批准交易，就會形成新區塊，每個區塊包含透過節點串接到下一個新區塊的數據，相接而成就是區塊鏈。這種情況下，訊息直接發生在對等體之間，而不是透過某個中心節點。有關區塊鏈發生情況的資訊記錄在每個節點上，之後傳遞給相鄰節點，又每個節點都有一個區塊鏈的副本，如此一來訊息便可透過整個網路傳遞。
公開透明化	有權訪問系統的任何人都可以看到每個事項及其相關值。可藉由每一鏈上的節點或用戶中唯一符號去識別，交易發生在區塊鏈位址之間，用戶可選擇保持匿名性或是向他人提供身份證明。資訊一旦交易記錄在區塊鏈上並且區塊鏈已經更新之後，便不可再更改該交易的記錄。這是由於特定的交易記錄會連結到前一個記錄。
不可竄改性	在資料庫中輸入業務並更新帳戶後，記錄即不能改變，因其會與先前的每個交易記錄相關聯，因此稱“鏈”(chain)，運用之計算算法和方法確保資料庫上的記錄是永久性的，按時間順序排列並且可用對網路上的所有其他節點使用。
計算邏輯	區塊鏈的節點在邏輯上是集中的。分類帳的數字性質意味著區塊鏈交易可以與相關聯之項目計算邏輯，因此用戶可以設置計算方法及規則，以自動觸發節點之間的連帶效應。

2.4 區塊鏈之應用

區塊鏈自 2008 年由中本聰提出迄今將近十年，一般而言可分成三個階段，其應用也有所不同，其演進歷程如下：(1)區塊鏈 1.0：比特幣開創了一個新的記帳方式，透過純粹交易者的交易，提供電腦硬體運算能力的礦工運算後加密，經所有區塊鏈上的人確認後連上區塊鏈，理論上資料將不可竄改並可追蹤。此時期主要應用為比特幣或其他數位貨幣的相關應用及去中心化的支付系統。(2)區塊鏈 2.0：以太坊區塊鏈 2.0 的代表為以太坊(Ethereum)，以太坊與比特幣相較主要係多了智能合約認證的區塊鏈技術，以太坊平台的使用者可自行開發自己想要的智能合約，許多區塊鏈公司透過此方法來發行自己的代幣。此時期區塊鏈被廣泛應用在各金融體系中，由於智能合約可用來記錄股權、版權、智慧財產權的交易，也可用於記錄醫療、證書、食品生產履歷等資訊，甚至可運用在旅遊住宿訂房、歌手發行專輯等，都可不需透過第三方中介機構。(3)區塊鏈

3.0：整合應用區塊鏈 3.0 係從 2.0 金融領域應用擴及到非金融領域之應用，並加入公共治理的概念。例如 IOTA 是一種開放原始碼分散式帳簿(密碼貨幣)，主要是提供物聯網上各機器之間資訊安全的通訊以及付款，並可連結實體生活、物聯網等。此外透過模組化結構，未來不只運用在智能合約而是連結到實體生活，不論會計、物流、房地產、保險等各領域將可利用區塊鏈技術進行革新，藉由開放原始碼，人人皆可創新創業，其應用能夠擴展到任何有需求的領域，進而擴及到整個社會[10]。

如前述，區塊鏈目前之應用不僅僅侷限數位貨幣，其應用範圍已擴大至各種領域，例如何沛馨[1]依據中國區塊鏈白皮書列出了金融服務、供應鏈管理、知識產權及醫療四大領域作為代表。例如(1)金融服務業現有的業務，在許多方面仍然仰賴著人工的方式去處理，除了缺乏效率與高成本的缺點以外，也存在著許多作業上的風險；對銀行業者來說，節省交易的時間、金錢及降低風險是應用區塊鏈技術的三大主要優點，銀行之間基於區塊鏈技術的點對點支付方式，不但可以不限時間支付、實時到帳，也滿足了跨境電商支付清算服務的即時性和便捷性的需求，更有助於降低在跨境電商資金上的風險，而區塊鏈技術中，每一筆交易紀錄是透明且不能被修改的，其有助於降低不論是金融機構間的對帳成本，又或者是解決爭議的成本。而各類資產，如股權、債券、票據、保單等均可被整合進區塊鏈中，成為鏈上數字資產，使得資產所有者無須透過任何中介機構就能直接進行交易，在交易完成後即可進行點對點之間的即時清算與結算，進而降低價值轉移所需的成本，縮短清算和結算的時間，在此過程當中，交易各方均可獲得良好的隱私保護。區塊鏈技術具有保障交易安全、促進信任建立及交易自動化的功能，故不論是在改善金融業務的效率性，還是降低成本及風險上，都有其應用價值。(2)在整個供應鏈管理中，無論是工業產品、零組件、藥品、服裝還是食品，都存在著偽造的問題，區塊鏈技術在交易各方之間有著公開透明的特性，於對象面來說，可以確認上下游或者是客戶身分的真實性，能夠幫助解決交易各方之間信任的問題；於內容面，整個流程都會被完整清楚的記載，且具有可追溯性；於效率面，可以改善冗長的人工作業流程；於資訊面來說，可以確保交易各方資訊來源的完整及一致性，讓供應鏈上下游之間的來龍去脈一清二楚，也可即時掌握參與各方供應鏈系統運行過程中存在的問題，並針對問題找到解決的方法，提高供應鏈管理的效率。(3)近年來，知識產權的保護越來越被重視，像是數位音樂、數位圖書、數位頻道、數位遊戲等等，傳統的知識產權保護不好是因為保護知識所需的成本太高了，造成常常有侵權的現象發生，尤其在網路上，因為舉證困難，所以侵權現象嚴重。區塊鏈技術是提供創作證明的完美方法，不只可以降低知識產權辦理的成本，因為區塊鏈的記錄是永遠而且不能改變的，其還可以證明一段創作作品的存在性、真實性和唯一性，且作品的後續交易都會被完整紀錄在區塊鏈上。最重要的是區塊鏈具有可追溯且不可更改的特性，這可以為司法取證提供一種具有公信力的證據。(4)在電子病歷方面，區塊鏈最主要的應用就是個人醫療記錄的管理與保存，運用區塊鏈技術的安全性及私鑰的複雜權限管理來保存電子病歷，將來病患在就醫上，可自行決定個人之病歷資訊是否分享給醫生，讓醫生清楚了解自己過往就醫紀錄的情況，以提供更精準的醫療服務。另外，對於醫療服務提供者，運用區塊鏈技術的不能被篡改性及匿名性，使得醫療服務提供者能夠安全地分享和進行醫療數據分析，進而提供更完善的醫療服務。此外，在藥品防偽方面，應用區塊鏈技術能夠保證供應鏈源頭的真實性與透

明性以及藥品等實物商品的安全性，在醫藥領域方面，安全的產銷監控和可靠的來源是非常重要的，尤其是攸關人類性命的藥品，一旦出錯，事情就很嚴重，因此需要運用區塊鏈的技術，確保病患拿到的藥是安全且合法的。

而近年來，隨著分散式能源或綠能概念的發展，同樣具備分散式概念的區塊鏈，與分散式能源(綠能)、碳交易成為天作之合，其中綠能或能源區塊鏈新創企業，如雨後春筍，發展以區塊鏈技術支援分散式交易與管理的服務。此外，若能運用區塊鏈促進個人間的碳交易，讓多排碳的富人支付應有的「碳稅」或「碳貨幣」(carbon currency)，並以此資金協助排放量低的窮人們翻身，將有助改善日益擴大的貧富差距和社會對立，例如 IBM 和 Energy Blockchain Labs 都在用區塊鏈應用架構開發碳交易平台，主要瞄準的是中國碳市場，希望提供企業更有效率地買賣碳權，以達到政府賦予或本身規劃的減碳目標等等也視為未來應用範疇 [4]。

叁、研究設計與方法流程

本研究命題之主要研究流步驟與方法，歸納如圖 2 所示。惟，本研究以下擬針對案例系統實踐框架之研究限制與假設，以及主要設計方法、實踐與佈署內容等加以分項摘錄敘明。

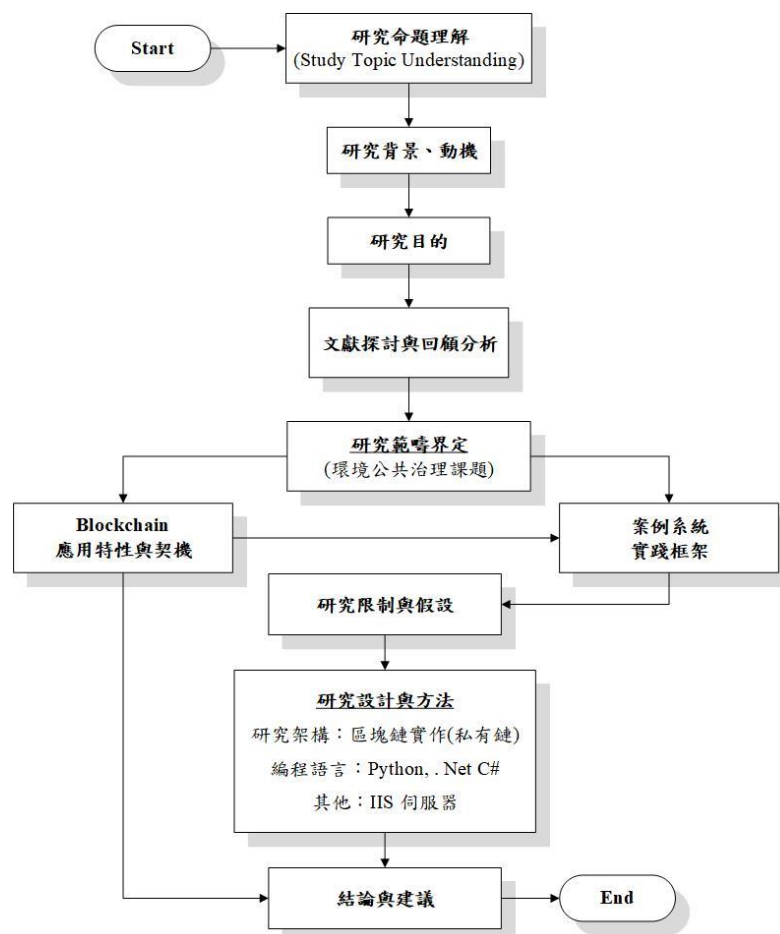


圖 3 研究流程與方法

- (1) 研究限制與假設：現階段本研究系統係以區塊鏈私鏈為例，並簡化毒化物運作為單一作業方式，嘗試將以下區塊鏈特性於環境治理課題之應用框架加以勾勒，例如包含 (a) 資料去中心化：因資料分散保存在不同節點(nodes)，可減少主管機關(例如環保署)在資料庫管理系統資料與軟硬體設備之備份，升級與維運管理成本；(b) 資料開放性：可提高資料的透明度、及時性，降低對公部門公開資料之不信任；(c) 資料安全性：資料分散儲存與網路上不同節點上，可減少天災人為而導致資料完全毀損可能性；(d) 資料不可竄改性：區塊鏈區塊內資料一經上存便極難更改，更改需要改變一半資料持有者手上的資料，因此難以造假或不實；(e) 簡化流程：透過區塊鏈技術，可簡化整個運作行為交易、申報流程。即本研究系統擬應用區塊鏈技術，建立一毒化物運作或交易行為管理案例示範竊議系統，透過 Python 語言進行區塊鏈編程作業，再佈署於 RWD 跨硬體平台網頁使用者介面(GUI)，因屬初發階段，如前揭本次區塊鏈模擬系統係為單節點，單儲存私有鏈架構(使用 MongoDB)，並於 GUI 上簡化交易作業內容。
- (2) 主要編程(Coding)語言工具：Python 程式語言於 1990 年由 Guido van Rossum 在荷蘭的 CWI 開始發展以來，迄今已累積了相當完整的標準程式庫(模組)，以及諸多非標準模組且絕大部分都是開放原始碼的。單以內建的模組來講，從簡單的數學運算、字串處理、網際網路協定連線、網際網路資料處理、各種壓縮格式，以及 POSIX 與主要作業系統的支援功能等等，含括範圍非常地廣泛。正因 Python 具有容易撰寫、功能強大、跨平台、容易擴充等特性，已被視為全球重要「開源」編程語言工具之一。因此，本研究將應用 Python 語言以及整合.Net C#，於 MS-Windows 伺服器作業系統，進行區塊鏈運作之編程與 Web-based 系統佈署作業。
- (3) 系統分析：本研究案例框架系統擬針對業者(運作行為申報)、鏈資訊提供(公眾)、挖掘作業(礦工獎勵)等三個子系統之系統分析作業流程，分別進行擘劃與敘明如下：
- (a) 業者：如圖 4 所示。即列管業者(廠商)完成彼此間之運作或交易行為填報作業後，需經再次確認 (Double checks) 程序，才能完成運作或交易申報作業。因為數據上傳至區塊鏈後，所有區塊資料將無法修改，以俾實現區塊鏈資料之不可竄改性。

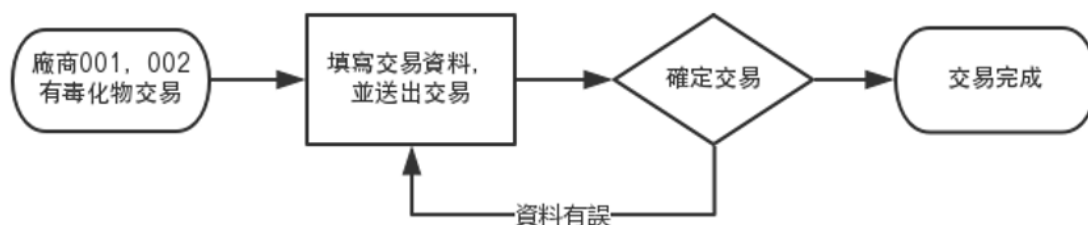


圖 4 業者(運作行為申報)系統作業流程圖

(b)鏈資訊提供:如圖 5 所示。即本系統現階段(私鏈)為俾於單一窗口(網頁)設計原則，係將鏈資訊提供佈署於單一網頁視窗中，任何有興趣的公眾都可透過點擊網頁按鍵後，審視目前區塊鏈之所有區塊資訊，再透過複製/貼上或 API 連結方式，將 JSON 格式之鏈資訊下載並行後續進階性分析，可實現區塊鏈資料之資料開放性。

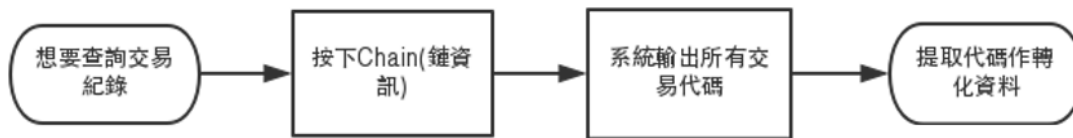


圖 5 鏈資訊提供(公眾) 系統作業流程圖

(c)挖礦作業:如 6 圖所示。雖本系統現階段之系統設計原則，擬於業者完成每一筆運作或交易行為後，區塊鏈會由伺服器節點進行兩次礦工挖礦作業，以新增兩個空白交易區塊，增加鏈長度，增加區塊鏈資料之不可竄改性、安全性。但，本系統為臻區塊鏈資料之不可竄改性、安全性強度，現階段(私鏈)係基前揭單一窗口(網頁)設計示範原則，將礦工挖礦作業佈署於相同單一網頁視窗中，任何礦工經過註冊後，即可透過帳(錢包帳號)/密進行挖礦作業，並取得適當回饋或獎勵。惟，本研究目前仍屬初探性研究階段，針對礦工之獎勵機制，係先暫予擱置並不加以著墨。

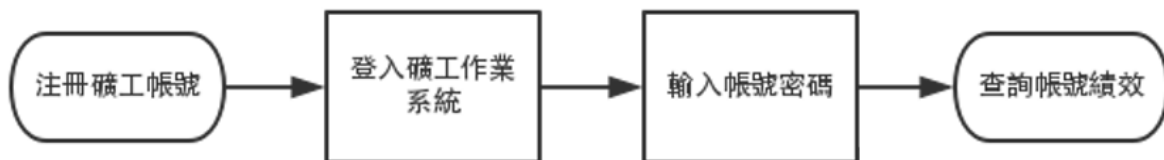


圖 6 挖礦作業(礦工獎勵) 系統作業流程圖

肆、 結果與討論

4.1 應用契機與挑戰

Nakamoto 在 2009 年 1 月開創了第一批比特幣，隨之而來的是加密貨幣時代的誕生。比特幣的普眾化在 2011 年開始迅速增長，很快地，技術專家意識到區塊鏈可以用來追蹤除了錢之外的其他事物(例如智能合約、公共治理等)。國內投入研究區塊鏈技術應用於公共治理的時間點不算晚，早在 2016 年 6 月，衛福部提議將區塊鏈應用於食品安全追蹤追溯系統上，從 2017 年 12 月起，連續進行兩期的有效運用區塊鏈技術於健康醫療照護之策略研究計畫。國內公部門應持續推動，方能讓台灣於未來區塊鏈邁入成熟期，居於領先地位，且各部會需因應自身的狀況慎選區塊鏈實驗主題與標的，透過事前

目標設定與事後成效評估，不斷精進，以引導各級機關跨越門檻，共建區塊鏈生態圈。儘管因應用案例不同，但使用區塊鏈技術所帶來的利機確是相通的，例如 IBM 和 Energy BlockchainLabs 都在用區塊鏈應用架構嘗試開發碳交易平臺，希望提供企業更有效率地買賣碳權，以達到政府賦予或本身規劃的減碳目標。澳洲新創公司 Power Ledger 則著重能源交易平等和民主化，發展點對點的再生能源交易平臺，讓消費者用合理價錢直接買賣或交換多餘的再生能源。除了更便利的交易平臺，區塊鏈的應用甚至有辦法落實「碳稅」。現行制度下，購買的產品大多難以反映其環境成本，碳足跡也很少被列入商品成本，因驗證專業把持在少數單位手上，其計算過程缺乏監督和透明度。若導入區塊鏈概念，產品生產過程排放的二氧化碳可藉由多方監督並且確實記載，資料也不會被篡改，再把這些碳足跡反映在價格上，如此一來，勢必可誘導消費者選擇更環保的商品，並督促廠商改善製程及商品開發思維[4][11]。

而正如在「區塊鏈革命」一書中[12]，作者 Don Tapscott 提到區塊鏈技術未來將面臨以下十大推行面挑戰，即包含技術尚未完備，未能廣泛運用、能源耗用量過大、政府阻礙或曲解、舊典範的強大者將掠奪最大的利益、誘因不足以吸引分散式大規模協作、區塊鏈會導致暫時性就業機會減少，但最終可導致就業機會漸增、協定的自理工作未定、分散的自主代理機制，其運作可能涉及法律問題、大公司及政府將致力於解開隱私，仍然在監視你、犯罪者將使用它，這些也是在推動公共治理區塊鏈上應該特別留意。

4.2 案例系統框架

針對本研究命題現階段於本部分之研究結果與討論，擬按照研究流程乙章節圖 3 所擘劃意象之實踐佈署成果來加以展示。如圖 7 所示，本系統使用者界面(UI)，由上而下係佈署為三個部分，其中紅色區塊為業者(運作行為申報)區、藍色鏈資訊提供(公眾)區、黃色的為挖礦作業(礦工獎勵)區。主要使用者功能，依序說明如下：

環境管理區塊鏈實務專題研究(宜蘭大學/資訊與智慧決策管理研究室/環工系/張益誠老師)

*Sender (From):

*Recipient (To):

Material:

Unit:

體積單位(m3) ☐

重量單位(Kg) ☐

*Amount:

Sending out Timestamp ...

Json data ...

Create Message ...

Mine & ensure Message ...

Chain (鏈資訊)

Chain Message ...

*礦工密碼: *礦工id:

Mine Message ...

Page Footer

圖 7 案例系統 Web-based 使用者介面(GUI)

(1)業者(以代碼表示，進行個資去識別化) 可透過如圖 8(a-e)，所示畫面進行交易申報作業，當資料輸入作業完成後(如圖 8(b))，按下「送出交易」按鍵，就會跳到確認畫面(如圖 8(c))，以俾確認交易行為，如果有發現輸入錯誤，可回到上一步按「取消交易」或是「Reset」重新填寫。倘若沒有問題，即可按下「確認交易」按鍵，即會輸出圖 8(d) 對話框，以及顯示本次交易區塊鏈內容且可再新增交易(如圖 8(e))或是進行鏈資訊查詢(如圖 9)等等。

*Sender (From):

*Recipient (To):

Material:

Unit:
☐ 體積單位(m3)
☒ 重量單位(Kg)

*Amount:

Sending out Timestamp ...

Json data ...
 Create Message ...
 Mine & ensure Message ...

(a)

*Sender (From):

*Recipient (To):

Material:

Unit:
☐ 體積單位(m3)
☒ 重量單位(Kg)

*Amount:

Sending out Timestamp ...

Json data ...
 Create Message ...
 Mine & ensure Message ...

(b)

evinfo.hopto.org 顯示

* 確認交易請再按以下「確認交易」按鍵
 * 取消交易請按以下「取消交易 (Ps. 保留數據)」或「Reset (Ps. 清空數據)」按鍵

(c)

evinfo.hopto.org 顯示

* 交易已送出 ...
 * 繼續交易請按以下「Reset」按鍵

(d)

*Sender (From):

*Recipient (To):

Material:

Unit:
☐ 體積單位(m3)
☒ 重量單位(Kg)

*Amount:

1557420586.71344

Json data: { "sender": "廠商001", "recipient": "廠商002", "material": "C3", "unit": "Kg", "timestamp": "1557420586.71344", "amount": "100" }
 Create a blockchain: ["message": "Transaction will be added to Block 59"]
 Mine & ensure this blockchain: ["index": 59, "message": "New Block Forged", "previous_hash": "9c3d5909576c6ef7142167e61f97b3cf2ec9fbb754135e26da94ccee2e8c9f2", "proof": 26696, "transactions": [["amount": "100", "material": "C3", "recipient": "廠商002", "sender": "廠商001", "timestamp": "1557420586.71344", "unit": "Kg", "amount": "-999", "material": "na", "recipient": "05fa137db3904afa87187d2e9a6f7ead", "sender": "礦工000", "timestamp": "na", "unit": "na"]] } message: Inserted to MongoDB ...

(e)

圖 8 業者(運作行為申報)系統佈署 GUI

(2) 透過資訊提供(公眾)區，如圖 9。使用者在按下「Chain(鏈資訊)」按鍵後，即可查看區塊鏈中所有區塊資訊與交易 JSON 格式紀錄內容，。使用者可自行複製/貼上或透過 API 連結方式，將鏈資訊下載並進行進階分析。此外，未來本系統過度為公鏈後，鏈資訊將自動遞送至其他註冊網路節點上，實現區塊鏈資料去中心與安全特性。

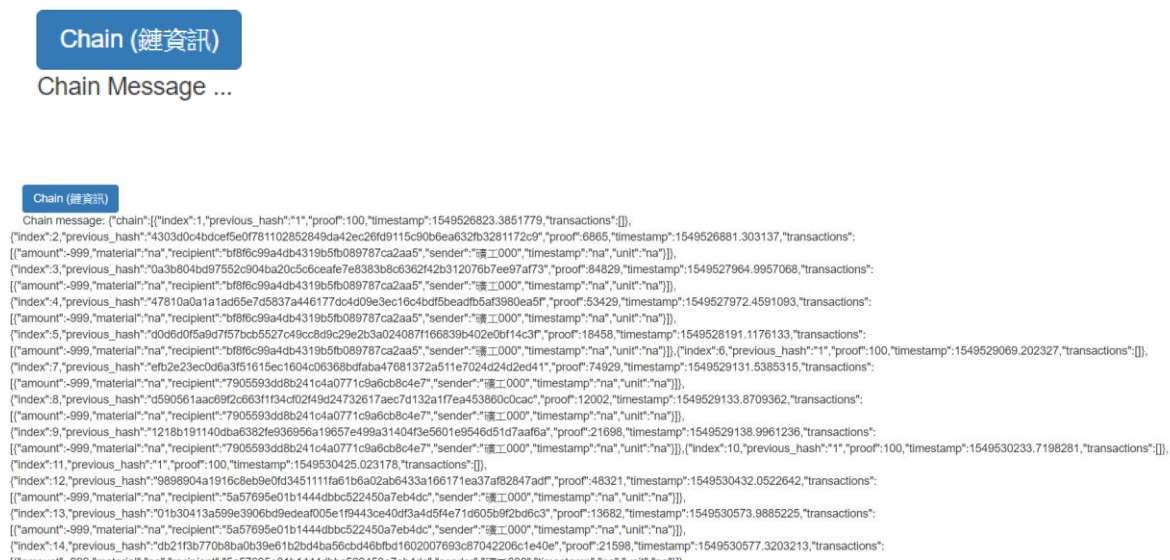


圖 9 鏈資訊提供(公眾)系統佈署 GUI

(3) 註冊礦工可於挖礦作業(礦工獎勵)區，選取礦工帳號(以代碼/錢包代碼表示，進行個資去識別化)及輸入礦工密碼後，可點擊「挖礦按鍵」按鍵進行區塊鏈挖礦作業，以新增區塊、鏈長度(如圖 10)，礦工除可獲得挖礦獎勵外，可強化區塊鏈之資料安全性與不可竄改性。



圖 10 挖礦作業(礦工獎勵)系統佈署 GUI

肆、結論與建議

本研究命題業已基於研究動機與文獻基礎，初探完成 Blockchain 技術特性在環境公共治理領域之應用契機與挑戰，並透過毒化物管理案例系統框架之實踐建構芻議方式，希望能拋磚後續於此應用課題研究量能之投入。惟，以下針對本研究目前之研究結論與後續建議，進行歸納。

區塊鏈市場雖處萌芽階段，但區塊鏈特性在公共治理上具應用優勢，當然未必能完全代替現今這套管理制度，但確實可行。區塊鏈 3.0 之應用範圍很廣，本次研究應用在管理毒化物只是在環境治理課題提出的初探性嘗試，當然目前研究系統後續仍諸多可以再深化或改善空間，例如客製化鏈資訊進階統計查詢儀表板功能，提供使用者自行擷取資訊，例如某時段內某物質的總交易量等等，還有流量、流向溯源圖示等等。此外，礦工獎勵制度或可參酌比特幣或以太幣做法，以指定錢包或優惠點數等方式進行擘劃。雖然導入區塊鏈技術於公共治理應用課題，具有諸多利機，例如減少未經許可行為、漏報或資料登錄不實(謊報)、資料遭竄改或損害等等風險，但有些細節還是值得更深入的探討，例如廠商的交易量有可能會暴露了廠商的製品配方之類的隱私問題，這方面可藉由區塊鏈加密技術針對企業個資進行去識別化，降低其疑慮。另外法令制度配套亦是未來區塊鏈於公共治理成功導入應用之關鍵。

參考文獻

- [1] 何沛馨(2017)：「應用區塊鏈技術於門診電子病歷系統」，台北科技大學資訊與財金管理系碩士論文。
- [2] 商周周刊 (2016)：什麼是「區塊鏈」？
(<https://www.businessweekly.com.tw/article.aspx>)。
- [3] 辜騰玉(2016)：區塊鏈運作原理大剖析：區塊鏈到底是什麼？ iThome
(<https://www.ithome.com.tw/news/105375>)
- [4] 劉杰 (2019)：「以區塊鏈技術實現農耕訊息分享」，國立暨南國際大學資訊工程學系碩士論文。
- [5] Pilkington M. (2016), Blockchain Technology: Principles and Applications. Handbook of Research on Digital Transformations' edited by F. Xavier Olleros, and Majlinda Zhegu, Edward Elgar.
- [6] Z. Zheng, S. Xie, H. Dai, X. Chen, and H. Wang (2017), An overview of blockchain
- [7] technology: Architecture, consensus, and future trends, in Big Data (BigData Congress), 2017 IEEE International Congress on, 2017, pp. 557-564: IEEE.
- [8] 陳英倫(2018)：「區塊鏈與智能合約在數位學習平台上之應用」東海大學資訊工程研究所碩士論文。

- [9] 黃依亭(2018)：區塊鏈起源於拜占庭時期？什麼是拜占庭問題？，得知區塊鏈來源概念。(https://www.inside.com.tw/article/14439-blockchain-bitcoin-byzantine-node)
- [10] 張嘉云(2019)：「策略聯盟與區塊鏈對航空公司經營績效之影響」，國立雲林科技大學商業及管理學門會計系碩士論文。
- [11] 黃劭彥，林有志，陳俊志，郭博文 (2019)：「淺論區塊鏈之發展與趨勢」，電腦稽核: 38-47。
- [12] 陳米蘭 (2018)：對抗氣候變遷的新救星是 -- 區塊鏈！？
(https://lowestc.blogspot.com/2018/01/blog-post_8.html)
- [13] 陳以禮、李芳齡譯，Don Tapscott & Alex Tapscott 著 (2017)：區塊鏈革命，遠見天下文化出版股份有限公司。
- [14] 陳立群 (2018) 。：區塊鏈在食品履歷追溯追蹤的應用。電工通訊季刊:1-7。
- [15] 陳恭，蕭婕 (2018)：運用區塊鏈打造公共治理新局面。國土及公共治理季刊 6:50-61。

多孔 PAN 纖維對丙酮吸附能力評估之研究 Study of Evaluation of Adsorption of Acetone by Porous PAN Fiber

黃軍凱^{1*}、邱奕仁²、張章堂³

Chun-Kai Huang¹ Yi-Ren Chiu² Chang-Tang Chang³

¹國立宜蘭大學環境工程學系 大學生

College Students, National Ilan University Department of Environmental Engineering

²國立宜蘭大學環境工程學系 碩士生

Postgraduate, National Ilan University Department of Environmental Engineering

³國立宜蘭大學環境工程學系 終身特聘教授

Lifetime Distinguished, Professor National Ilan University Department of Environmental Engineering

* Corresponding author: titan81313@gmail.com

摘要

揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)常常對人體有危害甚至導致癌症而受到極大的關注，不僅會引起全球變暖和光化學煙霧而影響環境，還會直接或間接地在極低濃度下對人類健康造成問題。對 VOCs 處理技術包括催化、吸附、吸收和冷凝方法。在這些方法中，吸附技術被認為是在最適合 VOCs 處理有效技術之一。通常通過活性碳吸附去除 VOCs，主要因為活性碳具大孔體積、高比表面積和高化學穩定性，因此，本研究先行研製多孔 PAN 纖維，並對官能團進行改性，以利提升對丙酮吸附能力。

在 VOCs 吸附實驗中，先將 PAN 複合纖維膜置於石英反應管中，石英反應管兩頭用活塞和管線相連形成密閉容器。進流濃度控制於 50, 100, 200 與 400 ppm，流量為 1.8 L/min，反應出口連接氣相層析火焰離子化偵測器(GC-FID)，並對出口處的丙酮氣體進行測量，另通過貫穿曲線計算複合奈米纖維的吸附能力。研究結果得知 PAN 吸附貫穿時間隨 VOCs 增加而減少，且本研究較適合使用 Langmuir 等溫吸附模式，即吸附行為屬於單分子層一對一之吸附現象，另由 Langmuir 模式得知吸附丙酮的最大吸附能力為 25 mg g⁻¹。

關鍵字: 吸附、揮發性有機化合物、貫穿曲線、等溫吸附模式

壹、前言

揮發性有機化合物(VOCs)常常對人體有危害甚至導致癌症而受到極大的關注。揮發性有機化合物不僅會引起全球變暖和光化學煙霧而影響環境，還會直接或間接地在極低濃度下對人類健康造成問題。此外，由於日益嚴格的環境法規，有必要從空氣中去除危險的 VOCs。在減少 VOCs 的各種方法中，吸附已被廣泛接受作為 VOCs 去除和回收的

有效方法。特別是，一些揮發性有機化合物被廣泛用作重要的商業溶劑和原料。然而，系統和操作條件的設計在很大程度上決定了吸附過程的性能。

貳、實驗方法

1.材料製備方面

本研究使用靜電紡絲技術製作 PAN 纖維(polyacrylonitrile nanofiber, PAN)，將含 PAN 的高分子溶液由注射針頭噴出，在高壓電場的強大電力下，會在針頭尖端形成圓錐液滴，當電荷排斥力突破高分子聚合物的表面張力與黏度時，高分子溶液會從針頭尖端噴出，被高壓電場拉伸成絲，再通過收集器收集，形成纖維。

2.VOCs 處理機制

在 VOCs 吸附實驗中，動態吸附和解析過程。將 PAN 纖維置於石英反應管中 (0.02g)，石英反應管兩頭用活塞和管線相連形成密閉容器。氣體在動態反應進口處的濃度為 50、100、200、400ppm，流量為 0.6、0.7、0.8、1L/min，反應出口連接氣相層析儀對出口處的丙酮氣體進行測量。在室溫下獲得每張纖維的貫穿曲線，通過貫穿曲線算出纖維的吸附能力。

3.製備 PAN 纖維

本實驗是將 PAN 粉末溶於 Dimethylacetamide，磁石加熱攪拌 8hr 後，再用超音波震盪 1hr，使溶液更加均勻。再以針頭與收集器間距離 20 cm、注射量 8 mL、電壓 9~11kV、注射速度 0.9~1.1 mL/hr 的條件下，進行 8 hr 靜電紡絲實驗，可獲得 PAN 纖維(PAN nanofiber, PNF)。

4.VOC 的吸附實驗

在 VOC 吸附實驗中，動態吸附和解析過程。將 PAN 纖維置於石英反應管中(0.02g)，石英反應管兩頭用活塞和管線相連形成密閉容器。氣體在動態反應進口處的濃度為 50, 100, 200 與 400 ppm，流量為 1 L/min，反應出口連接氣相層析儀 (GC-FID)，並對出口處的丙酮氣體進行測量。在室溫下獲得每張纖維的貫穿曲線，通過貫穿曲線算出纖維的吸附能力。在纖維的解析過程中，本研究使用 N₂ 通過奈米纖維的方式，除去奈米纖維中吸附的丙酮分子。在解析過程中通過連接 GC-FID 測量複合奈米纖維是否解析完全。

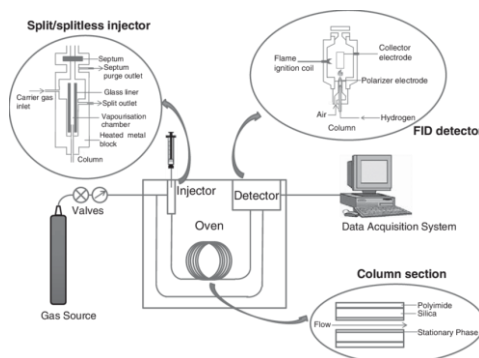


圖 1 GC-FID 分析示意圖

5.研究方法

將預定時間間隔採樣的樣品進行 GC-FID 分析，可得實驗數值。

表 1 纖維吸附 VOC 操作參數

試驗參數	試驗條件
活性碳含量(wt%)	100、98
初始濃度(ppm)	50、100、200、400
流量(L min ⁻¹)	0.6、0.7、0.8、1
停留時間(sec)	0.39、0.34、0.29、0.24

參、結果與討論

1.不同停留時間對丙酮吸附效能之影響

本研究為探討不同停留時間對丙酮吸附效率之影響，在丙酮氣體濃度為 400 ppm，吸附溫度為 25 °C，使用活性碳為吸附材料，並於四種停留時間(0.39、0.34、0.29 與 0.24 sec)進行吸附測試。結果顯示吸附丙酮之貫穿時間隨停留時間增加而增加，當停留時間為 0.39 sec 時，具有最大貫穿時間，可達 19 min，當停留時間分為 0.34、0.29 以及 0.24 sec 時，貫穿時間則分別縮短為 18、17 以及 15min；而吸附能力隨停留時間增加而減少，即當停留時間分為 0.39、0.34、0.29 及 0.24 sec 時，吸附能力依序為 53.5、63.5、64.1 及 72.6 mg g⁻¹，如圖 1 所示。由上述結果可得知隨著丙酮入流流量提高(即停留時間縮短)，導致材料表面壓力增加，並增加丙酮進入孔洞驅動力，有利於捕捉丙酮分子，因此對丙酮吸附能力增大。黃皓瑋 (2018)以不同停留時間對 HMDS 吸附能力之影響，發現當停留時間越短時越不利於 MCM-41 吸附 HMDS，與此研究結果類似。

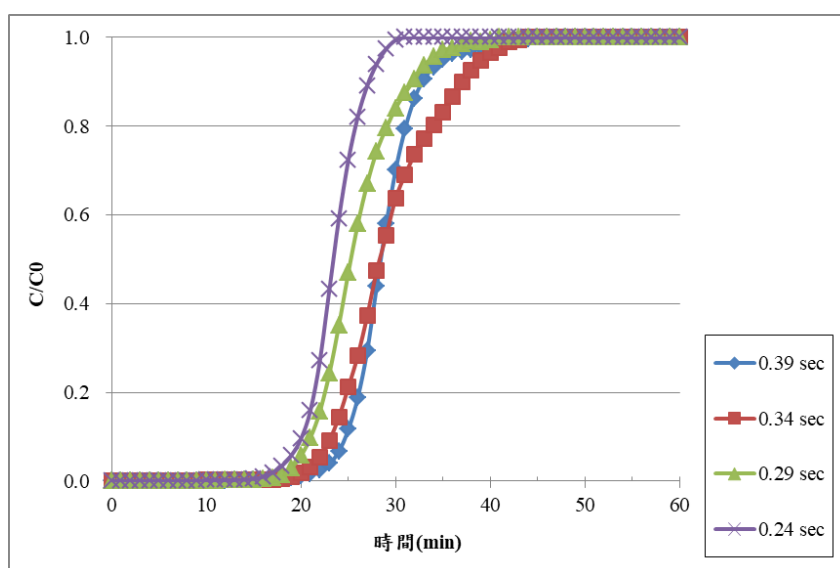


圖 1 不同停留時間對丙酮吸附能力之影響

2. 不同進流濃度對吸附效率之影響

(1) 活性碳

為測試選擇性吸附材料對丙酮吸附行為，採用活性碳在溫度為 25°C ，停留時間為 0.24 秒時，於四種丙酮濃度(含 50、100、200 與 400 ppm)下進行吸附測試，實驗結果如圖 2 所示。隨著入流增加貫穿時間以及飽和時間都有縮短，當濃度為 50、100、200 與 400 ppm 時貫穿時間分別為 11、8、5 與 2min，飽和時間為 33、25、14 與 11min，吸附能力為 10.2、13.8、16.1 與 16.8 mg g^{-1} ，貫穿時間以及飽和時間都隨著入口濃度增加而下降，但吸附能力隨著濃度增加而增加，單位時間內因進入到吸附孔洞內的分子越多因此相對提高了吸附能力。黃皓瑋 (2018) 以不同停留時間對 HMDS 吸附能力之影響，以 MCM-41 吸附 HMDS 時，吸附能力隨著濃度增加而增加，與此研究結果類似。

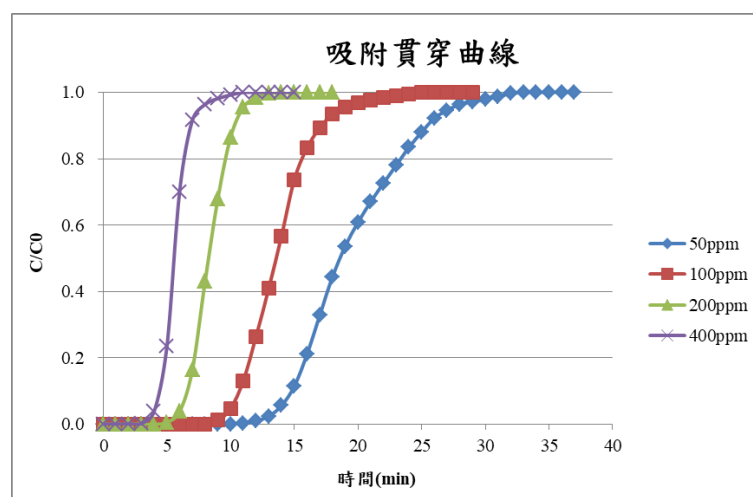


圖 2 使用活性碳對於各種丙酮濃度吸附性能之影響

(2) 活性碳與纖維複合材料

為測試選擇性吸附材料對丙酮吸附行為，採用活性碳與 PAN 纖維複合材料在溫度為 25°C ，停留時間為 1.4 秒時，於四種丙酮濃度(含 50、100、200 與 400 ppm)下進行吸附測試，實驗結果如圖 3 所示。隨著入流增加貫穿時間以及飽和時間都有縮短，當濃度為 50、100、200 與 400 ppm 時貫穿時間分別為 20、14、9 與 5min，飽和時間為 56、40、22 與 14min，吸附能力為 25.6、36.9、38.6 與 47.4 mg g^{-1} ，貫穿時間以及飽和時間都隨著入口濃度增加而下降，但吸附能力隨著濃度增加而增加，單位時間內因進入到吸附孔洞內的分子越多因此相對提高了吸附能力。

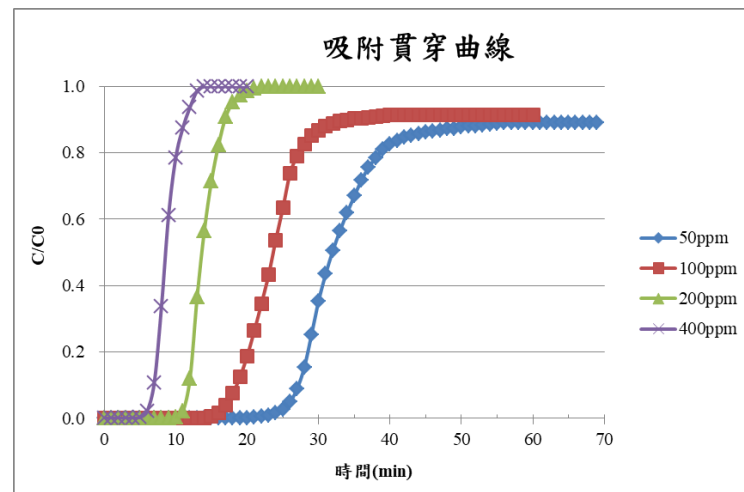


圖 3 使用活性碳與 PAN 纖維複合材料對於丙酮吸附性能之影響

3.等溫吸附模式結果

本研究為建立等溫吸附模式與瞭解吸附行為(單層或多層吸附)，乃將進行對丙酮吸附行為之兩種等溫吸附模式(含 Langmuir、Freundlich 模式)對吸附能力分析。研究結果得知，丙酮的等溫吸附 Langmuir 與 Freundlich 模式迴歸相關係數分別為 0.959 與 0.908，其相對應等溫吸附程式中各參數彙整如表 2 所示。經分析對不同濃度丙酮之吸附行為，得知 Langmuir 模式的計算值與實際值較 Freundlich 模式接近，即使用活性碳纖維對丙酮吸附行為偏向單層吸附行為，如圖 5 所示。

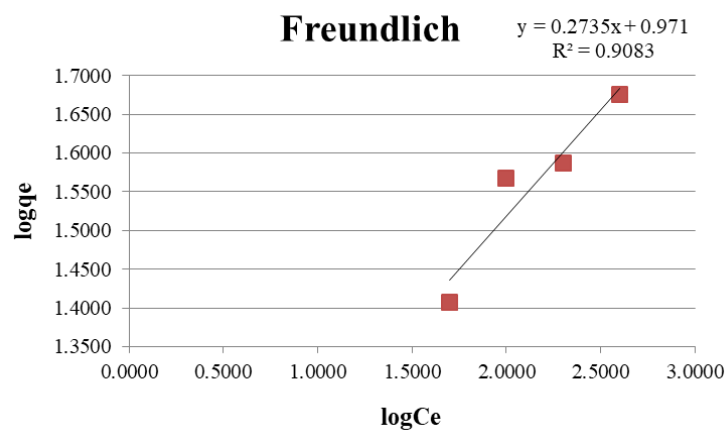


圖 4 使用 Freundlich 等溫吸附模式對丙酮吸附預測結果

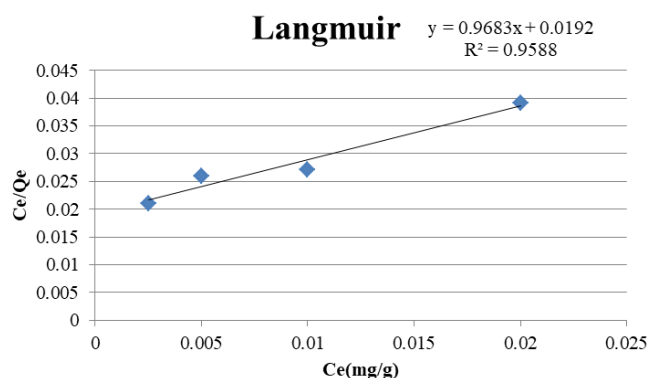


圖 5 使用 Langmuir 等溫吸附模式對丙酮吸附預測結果

表 2 Langmuir 模式與 Freundlich 對丙酮等溫吸附分析之參數

Freundlich Model			Langmuir Model		
$Q = KC_0^{1/n}$			$Q = \left(\frac{ab \times C_0}{1 + aC_0} \right)$		
n	K (mg g ⁻¹)	R ²	a (ppm ⁻¹)	b (mg g ⁻¹)	R ²
1.03	1.32	0.908	0.0198	52.08	0.959

肆、結 論

- 一、活性碳對丙酮吸附探討，當丙酮濃度為 50 ppm 時，吸附能力為 25.6 mg g⁻¹；丙酮濃度為 400 ppm 時，吸附能力為 47.4 mg g⁻¹，降低丙酮濃度有利於延長吸附貫穿時間，但會降低吸附能力。
- 二、活性碳纖維對丙酮吸附探討，當丙酮濃度 50 ppm 時，吸附能力為 10.2 mg g⁻¹；當丙酮濃度 400 ppm 時，吸附能力為 16.8 mg g⁻¹，降低丙酮濃度有利於延長吸附貫穿時間，但會降低吸附能力。
- 三、當改變丙酮停留時間為 0.39 sec 時，吸附能力僅為 53.5 mg g⁻¹，延長停留時間 有利於增加吸附容量。

誌謝

感謝國立宜蘭大學師生協助與幫忙，以及提供實驗方面許多的器材。

文獻回顧

- [1] 黃皓瑋(2018)：「使用孔洞複合材料對於廢氣中 HMDS 和丙酮處理之研究」，國立宜蘭大學環境工程系(所) 碩士論文。
- [2] 蔡孝鑫(2015)：「利用廢棄氟化鈣研製中孔洞材料與觸媒處理含矽烷光阻劑與丙酮

之研究」，國立宜蘭大學環境工程系(所) 碩士論文。

- [3] 莊易璇(2013)：「利用靜電紡絲技術製備光觸媒奈米纖維處理揮發性有機物之研究」，國立宜蘭大學環境工程系(所) 碩士論文。
- [5] 林明漢(2018)：「利用靜電紡絲製備尼龍 6 奈米纖維對細菌抑制和顆粒去除之研究」，國立宜蘭大學環境工程系(所) 碩士論文。
- [6] Nagesh, K., Tripathi, Virendra V., Singh, Manisha Sathe, Vikas B., Thakare* , Beer Singh. (2018). Activated Carbon Fabric: An Adsorbent Material for Chemical Protective Clothing. DRDO-Defence Research and Development Establishment, Gwalior - 474 002.

探討教師與一般民眾裝設太陽能熱水器的影響因素 A Study on the Factors to Install the Solar Water Heaters for Teachers and Other People

吳照雄^{1*} 陳如盈²

Chao-Hsiung Wu¹ Ju-Ying Chen²

1大葉大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

2大葉大學環境工程學系碩士班 學生

Student, Graduate Program, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

* Corresponding author: chwu@mail.dyu.edu.tw

摘要

研究旨在探討教師與一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝動機之間的關係。研究方法係採問卷調查法，以彰化縣員林市、溪州鄉的教師與一般民眾為研究對象，採用自編之「民眾安裝太陽能熱水器之相關因素研究問卷」為工具，總計發出問卷 300 份，回收有效數 300 份。將資料以平均數、標準差、獨立樣本 t 檢定、單因子變異數分析、Pearson 積差相關等方法進行統計分析。

根據分析結果與發現，歸納本研究結論為：(1)一般民眾、教師對太陽能熱水器認知的整體表現屬於中度認知，以「經濟、環保與安全考量」層面認知程度最高。(2)一般民眾、教師安裝太陽能熱水器動機的整體表現屬於高度重視，以「安全因素」層面重視程度最高。(3)在背景變項中，一般民眾安裝太陽能熱水器動機受到教育程度、住宅型式等因素的影響而有所差異。(4)一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝動機之關係為正相關。(5)教師對太陽能熱水器認知與安裝動機之關係為顯著正相關。

關鍵詞：民眾、教師、太陽能熱水器、安裝動機

壹、前言

自工業革命以來，對能源的使用由人力、獸力、自然力轉為化石燃料，隨之產生許多的環境問題，如臭氧層破壞、酸雨、空氣污染、水污染、工業廢棄物、地球暖化等問題，近年來，地球面臨最迫切的環境危機就是全球暖化。由於大氣中的二氧化碳、甲烷、氧化亞氮、氫氟碳化物、全氟碳化物及六氟化硫等溫室氣體濃度持續增加，溫室效應增強，造成全球暖化、溫度上升、海平面上升、生態系統失衡，並導致各種災害頻傳，進

而威脅到人類的生存。因此，世界各國簽訂了「巴黎協議」^[1]，致力於溫室氣體的減量，並且積極尋求新的替代能源，以維護地球的永續經營。

在石油能源缺乏和生態環境惡化的雙重壓力下，利用再生能源有了長足的發展。根據聯合國環境規劃署的定義，「再生能源」^[2]係指理論上能取之不盡且過程中不會產生污染物的天然資源，例如：太陽能、風能、地熱能、水力能、潮汐能、生質能等。由於台灣的地理位置位於北緯 22 至 25 度之間，屬於亞熱帶氣候，日照充沛，台灣日照條件良好，在太陽能的應用發展上頗具潛力，實在非常適合太陽能應用發展^[3]，而將太陽能實際商品化量產的產品中則以太陽能熱水系統發展較為成熟。

因應教育政策九年一貫課程的推廣，六大議題之環境教育融入教學，比起一般民眾而言，教師因教學工作的需要，參加許多關於環境教育的研習，接收到許多相關資訊，故以教師與一般民眾相比，探討雙方在安裝太陽能熱水器的因素考量是否有所差異。

貳、研究方法

本研究希望藉由問卷調查與統計分析法，來探討教師與一般民眾對太陽能熱水器的認知與安裝動機。以下介紹問卷架構、研究對象、研究流程、研究工具。

一、研究對象

本研究以彰化縣員林市、溪州鄉的民眾為本研究之母群體。依據母群體之大小，以隨機抽樣原理來取樣，但因考慮無效問卷、回收率等問題，經研究評析後，決定問卷抽樣總數為 300 份。

二、研究架構

為了探討教師與一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝動機，並對其認知與安裝動機之相關性做深入的探討，本研究問卷架構包括三個部分(見圖 1)：1.個人背景資料。2.對太陽能熱水器的認知。3 安裝太陽能熱水器的動機。

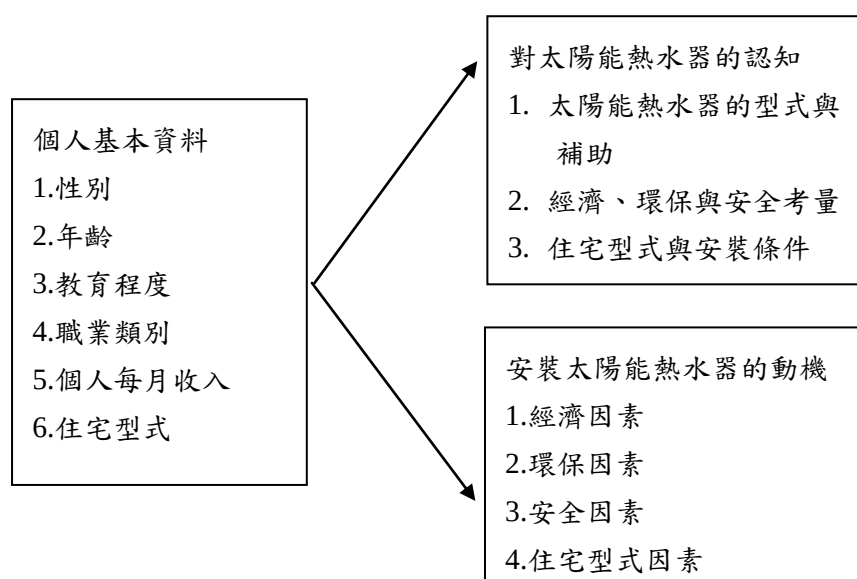


圖 1 研究架構圖

三、研究流程

本研究方向與研究對象大致確定後，即著手蒐集相關文獻、確定本研究之理論基礎與研究架構，而後參考國內外文獻資料，再據以編製問卷，以便針對彰化縣員林市、溪州鄉的民眾進行抽樣調查。本研究主要採用問卷調查法，經由專家審核、修正，作為預試問卷，並進行預試分析，再修訂以成為正式問卷。正式問卷施測後以 SPSS 軟體進行平均數、標準差、獨立樣本 t 檢定、單因子變異數分析、事後比較、Pearson(皮爾遜)積差相關檢定等統計分析，最後再根據上述分析結果做出結論。

三、研究工具

本研究所用之「民眾對太陽能熱水器的認知與安裝動機研究問卷」主要參考張志堅^[4]、馮聖賓^[5]、潘建潭^[6]、賴玫儒^[7]等相關論文及問卷，再參考蒐集之文獻，並與專家討論後，編訂而成。問卷內容分為「個人基本資料」、「對太陽能熱水器的認知」、「安裝太陽能熱水器的動機」等三個部分。背景變項包含性別、年齡、教育程度、職業類別、每月平均收入、住宅型式六項。對太陽能熱水器認知量表內容分為太陽能熱水器的型式與補助、經濟環保與安全考量及住宅型式與安裝條件三個層面，採是非題，每題有三個選項，其中一個為正確選項，每題答對給一分，答錯不給分，受試者在問卷上之總得分表現即為對太陽能熱水器相關知識之總得分，得分愈高，表示所具備的知識愈豐富。安裝太陽能熱水器動機量表分為經濟因素、環保因素、安全因素及住宅型式因素四個層面，採李克特(Likert)式五點量表設計，正向題非常同意給予 5 分，同意給予 4 分，沒意見給予 3 分，不同意給予 2 分，非常不同意給予 1 分。受試者在安裝動機所得總分愈高表示愈重視。

信度是指根據測驗工具所得到之結果的一致性或穩定性，一份信度係數較佳之量表或問卷，其總量表的信度係數要在.70 以上，最好能在高於.80；如果是分量表，其信度係數最好在.50 以上，最好能高於.60。

本研究問卷經 Cronbach's α 信度考驗結果，「安裝動機量表-經濟因素」之信度係數為.809；「安裝動機量表-環保因素」之信度係數為.912；「安裝動機量表-安全因素」之信度係數為.869；「安裝動機量表-住宅型式因素」之信度係數為.890。整體分析之整體信度係數為.890，各分層面的信度係數均高於.800，顯示本問卷的信度佳。

本研究問卷回收經整理後，以 SPSS 軟體為分析工具，進行平均數、標準差、獨立樣本 t 檢定、單因子變異數分析、事後比較、Pearson(皮爾遜)積差相關檢定等統計分析，用以探討教師與一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝的動機，並對其認知與安裝動機之相關性做深入的探討。

叁、結果與討論

一、教師與一般民眾對太陽能熱水器認知結果分析

一般民眾對太陽能熱水器認知整體表現屬於中度認知，整體量表答對率為.563，以

「經濟、環保與安全考量」層面的認知得分最高，「住宅型式與安裝條件」層面次之，「太陽能熱水器的型式與補助」層面最低，推測其原因，可能跟安裝太陽能熱水器的好處等相關宣導、推廣工作還不夠，或是吸引民眾安裝太陽能熱水器的誘因不大，這些無法吸引民眾想要了解，自然相關知識就更缺乏了。

教師對太陽能熱水器認知整體表現屬於中度認知，整體量表答對率為.694，以「經濟、環保與安全考量」層面的認知得分最高，「住宅型式與安裝條件」層面次之，「太陽能熱水器的型式與補助」層面最低，推測其原因，可能跟相關宣導、推廣工作不夠，或是吸引安裝誘因不大，無法引起教師興趣，自然相關知識就缺乏了。

二、教師與一般民眾安裝太陽能熱水器動機結果分析

(一)一般民眾安裝太陽能熱水器動機的整體表現屬於高度重視，平均得分約為 4.298 換算成百分等級約為 86%，以「安全因素」層面的重視程度最高，「經濟因素」層面次之，「環保因素」層面排第三，「住宅型式」層面則最低(見表 1)。一般民眾安裝太陽能熱水器的動機結果分析如下：不同教育程度、不同住宅型式等背景變項之一般民眾在整體安裝太陽能熱水器的動機上有顯著差異。不同性別、不同年齡、不同每月平均收入之一般民眾在整體安裝太陽能熱水器動機上無顯著差異。

表 1 民眾安裝太陽能熱水器動機量表各層面之變異數分析摘要表

變異來源	離均差平方和	自由度	平均平方和	F 值	事後比較 LSD
受試者間	115.709	149	.777	7.765***	1>4
受試者內	71.711	450			3>1
處理效果	3.552	3	1.184		3>2
殘差	68.159	447	.152		3>4
全體	187.42	599			

*** $p < .001$ ； 1：經濟因素，2：環保因素，3：安全因素，4：住宅型式因素

(二) 教師安裝熱水器動機的整體表現屬於高度重視，平均得分約為 4.407 換算成百分等級約為 88.2%，以「安全因素」層面的重視程度最高，「環保因素」層面次之，「經濟因素」層面排第三，「住宅型式」層面最低(見表 2)。教師安裝太陽能熱水器的動機結果分析如下：不同性別、不同年齡、不同教育程度、不同每月平均收入、不同住宅型式等背景變項之教師在整體安裝太陽能熱水器動機上無顯著差異。

表 2 教師安裝太陽能熱水器動機量表各層面變異數分析摘要表

變異來源	離均差平方和	自由度	平均平方和	F 值	事後比較 LSD
受試者間	97.142	149	.652	9.532***	2>1
受試者內	77.864	450			2>4
處理效果	4.682	3	1.561		3>1
殘差	73.182	447	.164		3>4
全體	175.006	599			

*** $p < .001$, 1: 經濟因素, 2: 環保因素, 3: 安全因素, 4: 住宅型式因素

三、教師與一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝動機之相關性

(一)一般民眾對太陽能熱水器之整體認知與整體安裝動機之相關係數為.137, 未達.05顯著水準, 為低度正相關(見表3)。此外, 就一般民眾對太陽能熱水器之認知各層面而言, 「太陽能熱水器的型式與補助」、「經濟、環保與安全考量」、「住宅型式與安裝條件」等三個層面與整體動機之關係均為正相關, 但只有在「經濟、環保與安全考量」層面達.05顯著水準; 就一般民眾安裝太陽能熱水器之動機各層面而言, 「經濟因素」、「環保因素」、「安全因素」、「住宅型式因素」等四個層面與整體認知之關係均為正相關, 均未達顯著水準。

表 3 一般民眾對太陽能熱水器之認知與安裝動機積差相關分析摘要表

變項名稱	太陽能熱水器的型式與補助	經濟、環保與安全考量	住宅型式與安裝條件	整體對太陽能熱水器認知
經濟因素	-.034	.248**	-.015	.076
環保因素	.121	-.011	.039	.082
安全因素	.041	.175*	.084	.143
住宅型式因素	-.017	.251**	.071	.137
整體太陽能熱水器安裝動機	.038	.202*	.056	.137

* $p < .05$; ** $p < .01$

(二)教師對太陽能熱水器之整體認知與整體安裝動機之相關係數為.174, 達.05顯著水準, 為低度正相關(見表4)。此外, 就教師對太陽能熱水器之認知各層面而言, 「太陽能熱水器的型式與補助」、「經濟、環保與安全考量」、「住宅型式與安裝條件」等三個層面與整體動機之關係均為正相關, 但只有在「經濟、環保與安全考量」層面達.05顯著水準; 就教師安裝太陽能熱水器之動機各層面而言, 「經濟因素」、「環保因素」、「安全因素」、「住宅型式因素」等四個層面與整體認知之關係均為正相關, 但只有在「安全因素」、「住宅型式因素」層面達.01顯著水準。

表 4 教師對太陽能熱水器之認知與安裝動機積差相關分析摘要表

變項名稱	太陽能熱水器的型式與補助	經濟、環保與安全考量	住宅型式與安裝條件	整體對太陽能熱水器認知
經濟因素	.047	.108	-.076	.016
環保因素	.086	.059	-.022	.051
安全因素	.204*	.299**	.093	.246**
住宅型式因素	.162*	.144	.183*	.225**
整體太陽能熱水器安裝動機	.164*	.192*	.058	.174*

* $p < .05$; ** $p < .01$

肆、結 論

綜合上述各項研究成果，就教師與一般民眾對太陽能熱水器認知的現況；教師與一般民眾安裝太陽能熱水器動機的現況；不同背景變項教師與一般民眾在安裝太陽能熱水器動機的差異情形；教師與一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝動機的相關分析等四項，歸納出研究結論，茲分述如下：(1)一般民眾、教師對太陽能熱水器認知的整體表現屬於中度認知，以「經濟、環保與安全考量」層面認知程度最高。(2)一般民眾、教師安裝太陽能熱水器動機的整體表現屬於高度重視，以「安全因素」層面重視程度最高。(3)在背景變項中，一般民眾安裝太陽能熱水器動機受到教育程度、住宅型式等因素的影響而有所差異。(4)一般民眾對太陽能熱水器認知與安裝動機之關係為低度正相關。(5)教師對太陽能熱水器認知與安裝動機之關係為低度正相關且有顯著性。

藉由研究結果，提出相關建議供後續研究參考：(1)對政府之建議：除可定期舉辦節能減碳相關訊息宣導外，亦可提撥預算，增加安裝太陽能熱水器補助金額。(2)對一般民眾之建議：維護地球環境是目前重要課題，盡量使用節能減碳相關商品，亦可先對太陽能熱水器型式、補助與安裝條件作認識與了解。(3)對教師之建議：鼓勵參加節能減碳等環境教育相關研習，以增加教學知能，亦可將節能減碳等環境教育相關知識導入教學課程。

參考文獻

- 1.維基百科(2016)。網址：<http://zh.m.wikipedia.org/>
- 2.經濟部能源局(2015)。網址：<http://www.moeaboe.gov.tw/>
- 3.葉惠青(2006)，自生自足的新發現能源：建構再生能源產業展，創業育成，25，10-12。
- 4.張志堅(2006)，國內一般家庭太陽能熱水器消費者購買行為之研究-以中、南部地區為例，私立環球技術學院環境資源管理所碩士論文。
- 5.馮聖賓(2009)，以計劃行為理論分析再生能源系統購買行為—以台南市居民購買太陽能熱水器為例，國立交通大學經營管理研究所碩士論文。
- 6.潘建潭(2010)，消費者綠色知識影響太陽能熱水器知覺品質、風險及購買意圖之分析，國立屏東商業技術學院行銷與流通管理所碩士論文。
- 7.賴玫儒(2015)，影響高雄市民安裝太陽能熱水器之因素探討，國立中山大學公共事務管理研究所碩士論文。

消費者對再生衛生紙之認知與綠色消費行為之關聯性研究
A Study of the Relationship between Consumer's Cognition of Recycled Toilet Paper and Green Consumption Behavior

吳照雄^{1*} 曹淑熙²

Chao-Hsiung Wu¹ Shu-Hsi Tsao²

1大葉大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

2大葉大學環境工程學系碩士班 學生

Student, Graduate Program, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

* Corresponding author: chwu@mail.dyu.edu.tw

摘 要

因應氣候變遷，各國許多環保行動與策略因應而生。國內在再生衛生紙(RTP)方面關注極少，故本研究以國內再生衛生紙的消費行為做為探討主題，針對消費者的再生衛生紙之認知程度，與綠色消費行為之間的關聯性做一研究。

調查結果發現:(1)再生衛生紙整體性的認知程度與綠色消費態度有顯著相關；(2)在選購衛生紙方面，「價格」是最重要的考量，占有效樣本數的 37.9%，其次是「柔軟度」35.2%、「品牌」20.3%、「環保效益」15.8%，最低是「潔白度」1.5%；(3)多數消費者綠色消費觀念為正向，88.4%的受訪者在選購商品時會以環保節能為優先考量；(4)選購商品以「價格」為考量的群體中有 77.3%的受訪者認為環保產品貴一點也無妨；(5)教育程度對整體認知方面有顯著差異；(6)35.8%的消費者對再生衛生紙是否能安心使用仍有遲疑。

關鍵詞：再生衛生紙、綠色消費、認知、關聯性、消費者

壹、前 言

氣候變遷與溫室效應所帶來的生態浩劫與危機乃目前全球最關注的生態生存議題，而二氧化碳占人為排放的溫室氣體中最大的一部分。根據經濟部能源局統計^[1]，二氧化碳主要排放源為：化石燃料、物質燃燒與森林砍伐。然而全球森林採伐中約有 15% 被用於紙漿和造紙工業，而過去 15 年來全球森林面積減少了 3%^[2]。

行政院環境保護署為鼓勵國內綠色生產及綠色消費，訂定相關獎勵規範，鼓勵機關落實綠色採購。而能獲得節能標章之產品即為可回收、省資源、低污染的環保產品，若產品為環保產品可允許有百分之十以下之價差作為鼓勵^[3]。波蘭學者 Aneta and Magdalena^[4]發表於 MPER(Management and Production Engineering Review)的”原生紙漿與再生紙漿製成之衛生紙生命週期分析(Life Cycle Analysis of Tissue Paper Manufacturing from Virgin Pulp or Recycled Waste Paper)”指出:使用再生紙漿製造衛生紙比原生紙漿製造衛生紙在整體環境觀點來說是有益得多。

本研究旨在針對消費者對再生衛生紙的認知程度與綠色消費行為之關聯性做一調查研究，以釐清國人對再生衛生紙的消費行為取向與態度，提供相關單位與廠商推廣再生衛生紙之參考。

貳、研究方法

一、研究對象

本研究採用自填式送發問卷調查法，以家戶為單位進行調查。調查對象為彰化縣內居民，依方便取樣採簡單隨機抽樣之方法，以學校為區域單位發送問卷。發送問卷區域有:員林市 415 份、和美鎮 56 份、溪州鄉 80 份、溪湖鎮 50 份，共計抽樣 601 份，收回 561 份，剔除填寫不完整或明顯以同一選項作答者後，有效問卷為 553 份，有效回收率 92.01%。見表 1。

表 1. 問卷發放與回收統計

正式問卷調查情形					
地區	員林市	和美鎮	溪州鄉	溪湖鎮	總計
卷數	415	56	80	50	601
問卷總數(A)	問卷回收數	回收率	有效問卷	無效問卷	有效回收率
	(B)	$(B/A) \times 100\%$	(C)	(B-C)	$(C/A) \times 100\%$
601	561	93.34	553	8	92.01

二、研究架構

本研究採用問卷調查法，以自編問卷為調查工具。本研究針對消費者對”再生衛生紙”的認知是否影響其綠色消費行為做一探討，並選以貼近真實消費行為的因素進行問卷設計。主要調查可能影響消費者購買行為的三面向因素，包括 1.人口統計變數、2.購買經驗與消費習慣、3.家庭用紙的認知，並調查受訪者對再生衛生紙的消費態度。

三、研究工具

1. 問卷設計

本研究問卷內容共分為四部分，第一部分人口統計變數:調查受訪者性別、年齡、婚姻狀態、教育程度、職業、月所得及家庭人口數等個人社經背景資料；第二部分為個人

消費行為與習慣；第三部分為對家庭用紙的認知調查；第四部份則是受訪者對再生衛生紙的消費態度(見圖 1)。

人口統計變數：

共列有七大項目，根據研究調查指出^[5]，個人的收入、性別、教育程度、家庭組成人口皆會影響綠色消費行為；相關研究^[6]也顯示年齡和職業等與綠色消費行為有顯著相關，是以本研究在人口統計變數項目中列出：性別、年齡、婚姻狀態、教育程度、職業、月所得和家庭人口數七大項因子。

消費行為與習慣：

此項目旨在調查消費者對家庭用紙的消費行為背景，藉以分析消費者使用及購買再生衛生紙的取向與偏好是否影響購買或使用再生衛生紙之行為。

家庭用紙的認知：

此認知部分為本研究主要變項調查，針對受訪者對再生衛生紙與原漿衛生紙的相關認知做調查，包括環境認知、衛生用紙使用認知等外部認知以及再生衛生紙內部認知等層面。

對再生衛生紙的態度：

此部分以李克特量表(Likert Scale) 5 點尺度分成：非常同意、同意、普通、不同意以及非常不同意。其中中間選項以「普通」取代「不知道/不清楚」；給分方式為「非常同意」5 分，「同意」4 分，「普通」3 分，「不同意」2 分，「非常不同意」1 分，加總所得總分愈高者，代表對再生衛生紙的認同度愈高。在此部分，問卷內容包含對再生衛生紙的行為意圖、知覺風險、知覺控制、主觀規範等面向，用以與前三大項之變項做交叉分析比較，探究消費者知覺認知與行為態度之關聯性。

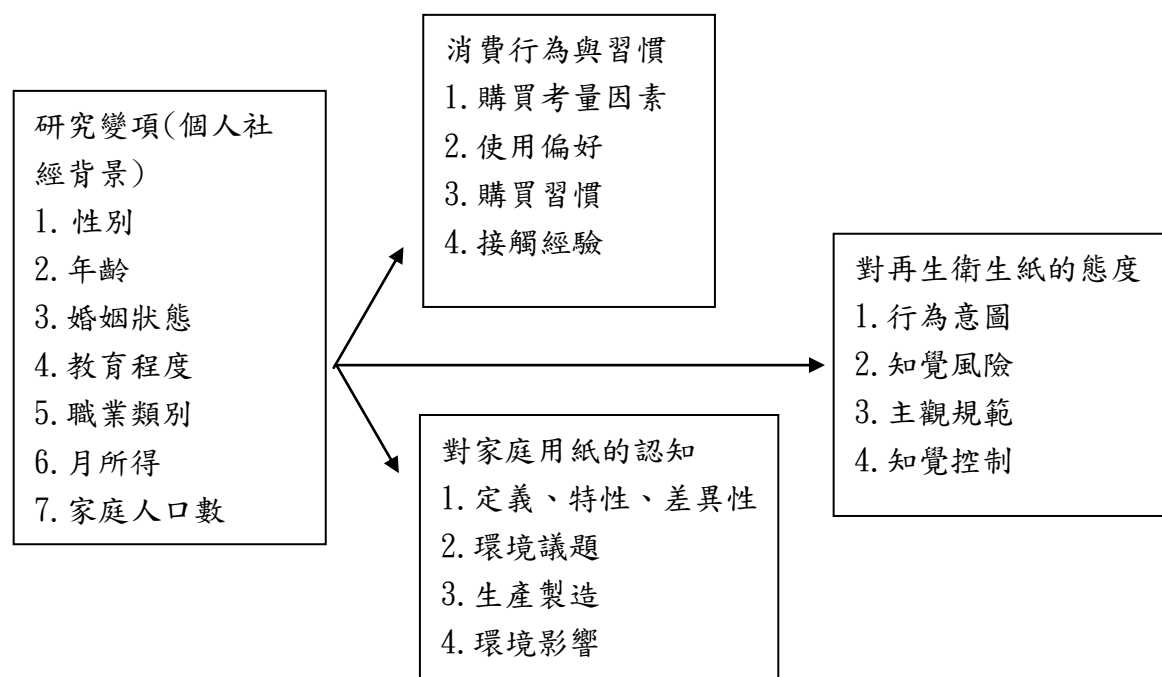


圖 1. 研究架構圖

本研究問卷在初稿擬定後，為確認此問卷之適切性，敦請相關領域專家協助審閱問卷初稿之內容效度。根據專家的審查結果與建議，進行修改、刪除或增題，編製完成預試問卷。依據預試問卷進行施測，將所得之資料進行難度、鑑別度、信度及效度等統計分析，逐題討論判定保留或刪除，進行問卷修正，逐步完成正式問卷。

2. 資料分析

本研究問卷以 SPSS 12.0 統計軟體進行資料處理與分析，運用之統計方法分述如下：

- (1) 描述性統計分析
- (2) 信度分析
- (3) 獨立樣本 T 檢定(t-test)
- (4) 單因子變異數分析(one-way ANOVA)
- (5) 皮爾森積差相關係數分析
- (6) 迴歸分析(Regression Analysis)

叁、結果與討論

一、樣本結構分析

本研究樣本背景資料包含性別、年齡、婚姻狀態、教育程度、職業類別、月所得與家庭人口數等七大項。(1)性別：本題項調查有效樣本 550 份，遺漏值 3 個，統計女性共計 365 人，占 66.0%，男性則是 185 人，占 33.5%。(2)年齡：年齡分布在 31 到 40 歲為最多占 43.8%，其次是 41~50 歲占 40.7%，兩區間共占 84.5%，其中 20 歲以下共 5 人占 0.9%，推估請家中方便做問卷之年輕成員代筆。(3)婚姻狀態：婚姻狀態以已婚的 89.0% 占多數，未婚有 10.1%，遺漏值有 5 個，推測是選項中缺乏離婚與喪偶等類別而無法勾選的狀態。(4)教育程度：教育程度以高中的 40.3% 最多，其次是一般大學 22.1%，研究所以上有 17.5%，教育大學有 13.2%，國中以下占 6.0%，遺漏值 0.9%。(5)職業類別：職業類別以教育學術較多占 19.5%，其次是商業服務業的 16.6% 和家事管理的 16.3%，第四則是工，占 15.4%，遺漏值有 1 個。(6)月所得：月所得以 3 萬元以下較多占 38.7%，其次是 30001~5 萬元的 32.4%，50001~7 萬元者占 20.3%，70001 元以上占 8.1%。(7)家庭人口數：家庭人口數多數為 3~5 人占 74.1%，其次是 6 人以上的 23.3%，2 人以下的有 2.2%。

二、描述性分析

(一) 對再生衛生紙的認知統計

根據本研究調查，90.1% 的受訪者知道綠色產品的定義；74% 的受訪者知道台灣在全球的碳排放量評比中屬於偏高的國家；88.1% 的受訪者瞭解二氧化碳為溫室氣體中的主要氣體之一；63.7% 的受訪者知道歐美國家再生衛生紙的使用率高於我國，在此環境認知方面平均 78.98% 的認知正確率。

在衛生紙使用認知上，71.1% 的受訪者知道歐美日等國的公廁大都不設置垃圾桶，

衛生紙需沖入馬桶；76.7%的受訪者知道衛生紙和面紙的用途不同；73.6%的受訪者瞭解衛生紙較面紙易分解於水中；85%的受訪者則是瞭解面紙不能丟入馬桶，會造成阻塞。此部分平均認知率為 76.60%。整體外部認知平均認知正確率為 77.79%。

在再生衛生紙的內部認知方面，89.5%的受訪者知道使用再生衛生紙能減少樹木砍伐；56.6%的受訪者瞭解再生衛生紙的製作過程經過高溫烘乾，無衛生疑慮；62%的受訪者知道再生衛生紙的主要材料來源是白紙類回收紙品；66.9%的受訪者知道現今再生衛生紙的柔軟度已有改善；67.5%的受訪者知道再生衛生紙白度不高的原因之一是無添加漂白劑；52.3%的受訪者知道再生衛生紙製造過程所排放的溫室氣體比一般原漿衛生紙少；45.2%的受訪者瞭解再生衛生紙製造過程中排放出的汗水比原漿衛生紙少；69.1%的人瞭解再生衛生紙對環境的整體影響比原漿衛生紙少。此類認知正確率平均為 63.64%，認知量表整體正確率平均 70.72%，顯示消費者對再生衛生紙的整體認知稍有不足。

(二) 對再生衛生紙的消費態度分析

在消費者對再生衛生紙的消費態度上，有 82.1%的受訪者願意對再生衛生紙多加以認識了解（“同意”佔 51.0%，“非常同意”佔 31.1%），顯示多數受訪者對再生衛生紙的行為意圖呈正向；64.2%的受訪者認為可以安心使用再生衛生紙，4.5%的受訪者則是不認同，顯示少數民眾對於再生衛生紙仍有疑慮；高達 85.4%的受訪者認同再生衛生紙可以降低對環境資源的耗用，顯示多數民眾對於再生衛生紙的環保貢獻呈正向。

64.6%的受訪者願意宣導使用再生衛生紙的好處，3.8%的受訪者則是持不認同看法；60.0%的受訪者認同基於環境衛生，衛生紙應丟入馬桶，20.8%的受訪者持反對意見；72.9%的受訪者認同基於環境保護，再生衛生紙即使不潔白也沒關係，8.9%的受訪者持相反意見；52.6%的受訪者基於環境保護，願意花較多的錢購買再生衛生紙，12.2%的受訪者則是不認同；65.1%的受訪者認為若提高再生衛生紙的方便購買性，則購買再生衛生紙的意願也會提高，4.0%的受訪者則不認同，目前坊間對於再生衛生紙的銷售點並不普及，只有少數大型賣場和特定商店與網路才能購買到再生衛生紙。

本研究調查有 57.1%的民眾會在全聯福利中心購買衛生紙，但全聯福利中心並未販售再生衛生紙，多數再生衛生紙的銷售通路為大型賣場或網路，而根據本研究調查統計，在大賣場購買衛生紙的佔 48.4%，利用網路購買的則有 7.1%，總計 55.5%的受訪者在購買衛生紙時有機會選擇再生衛生紙，但選擇使用再生衛生紙的卻僅有 9.2%。

三、相關性分析

(一) 個人社經背景在各研究變項之差異性分析

以 t 檢定分析結果顯示，不論性別、婚姻狀態、綠色消費態度、是否曾接觸再生衛生紙、家中是否使用再生衛生紙，在對衛生紙的外部認知上，包含環境議題、使用認知等皆無明顯差異性。

經由 ANOVA 檢定後發現，教育程度和月收入達到顯著水準。經 Scheffe 法比較結

果後，顯示「研究所以以上」組與「高中」、「國中以下」兩組有顯著差異，平均差異值分別為.14883 和.29852，數值為正數，表示「研究所以以上」群體平均數高於「高中」和「國中以下」兩組，亦即「研究所以以上」之群體在外部認知得分之平均數顯著高於「高中」和「國中以下」兩組。「一般大學」組也顯著高於「高中」和「國中以下」，「教育大學」組也顯著高於「高中」和「國中」兩組；月收入方面則是「3 萬元以下」組和「50001~7 萬元」組有顯著差異，平均值差異分別為-.11170，數值為負數，表示「3 萬元以下」群體外部認知得分之平均數低於「50001~7 萬元」之群體樣本得分平均數。

分析統計得知，教育程度在外部認知上有顯著差異，並且教育程度越高者外部認知得分越高；其他項目如年齡、月收入、家庭人口數則沒有顯著差異，月收入 3 萬元以下與 30001~5 萬月兩群體有顯著差異，兩組中收入高者外部認知也較高。

t 檢定分析結果顯示，未婚的群體在對再生衛生紙的消費態度上得分高於已婚族群，呈顯著差異；具有綠色消費態度傾向群體在再生紙消費態度上也高於沒有綠色消費態度傾向的群體，呈顯著差異。

(二) Pearson 積差相關分析

經 Pearson 積差相關分析後結果得知，家庭用紙認知與教育程度有顯著相關($r=-.282$, $p<.05$)，再生衛生紙的消費態度與家庭用紙認知有顯著相關($r=.500$, $p<.05$)，再生衛生紙的消費態度與教育程度有顯著相關($r=-.321$, $p<.05$)，再生衛生紙的消費態度與月收入有顯著相關($r=.264$, $p<.05$)，教育程度和月收入亦具有顯著相關($r=-.444$, $p<.05$)。教育程度在選項編排上以數字越小代表教育程度越高，是以統計分析結果呈現負相關，亦即表示教育程度越高，對再生衛生紙的消費態度越偏正向。

(三) 迴歸分析

綜觀上述所論，本小節研究主要目的在探討認知變項對再生衛生紙的消費意願之影響。以願意購買再生衛生紙為依變項，認知構面為自變項進行迴歸分析(表 2)， $F=48.496^*$, $p<.05$ ，即迴歸模型具有顯著解釋力(見表 3)，多元相關系數的平方為.150，表示兩個自變項共可解釋「購買意願」變項 15.0%的變異量。兩個預測變項與效標變項「購買意願」相關係數間均呈顯著正相關($p<.001$)，相關係數介於.333 至.354 之間，表示兩個預測變項與效標變項間呈現低度相關。結果如表 4 所示。

由上表模式摘要可得知，所有自變項(認知構面)對依變項(購買意願)的整體解釋力為 15.0%，表示認知構面兩個預測變項可以解釋「購買意願」效標變項 15.0%的變異量。由變異數分析表可知，整體迴歸模式達到顯著， $F=48.496$, $p<.001$ ，表示上述 15.0%的迴歸解釋力是具有統計意義的。

表 2 模式摘要

模式	R	R 平方	調整過後的 R 平方	估計的標準誤差
1	.387 ^a	.150	.147	.913

變更統計量				
R 平方改變量	F 改變	分子自由度	分母自由度	顯著性 F 改變
.150	48.496	2	550	.000

表 3 變異數分析

	平方和	自由度	平均平方和	F 檢定	顯著性
迴歸	80.785	2	40.393	48.496	.000
殘差	458.097	550	.833		
總和	538.882	552			

表 4 自變項多元迴歸參數檢定結果

	β	t	p
購買意願	-	-	-
外部認知	.192	3.961	.000
內部認知	.243	5.014	.000

迴歸可解釋之變異量 $R^2=.150$

肆、結 論

本研究探討生活用品中最終端的消耗品—衛生紙，探討消費者對再生衛生紙的認知是否對再生衛生紙的消費行為與態度有影響，並希冀對再生衛生紙的推廣能提供參考之處。

在市調衛生紙售價中，再生衛生紙價格並沒有高於原漿衛生紙，在 19 件同類型有效品項中僅排名第 6，但多數消費者卻有再生衛生紙價格較高的偏差刻板印象；「價格」和「柔軟度」是選購衛生紙時會優先考量的因素前兩名，選擇「環保效益」的占 15.8%，「潔白度」是最少考量的因素，僅占 1.5%，顯示衛生紙白不白，非消費者考慮購買的主要因素，是以再生衛生紙色澤不夠潔白並不足以影響消費者的選擇與否。

9.2%的受訪者家中習慣用再生衛生紙，顯示再生衛生紙的使用並不普及，並且有高達 36.0%的受訪者不清楚家中使用衛生紙的種類，表示消費者對衛生紙的認知度及成分關心度稍嫌不足。教育程度越高、月收入越高對綠色消費行為越呈正向且認為環保產品貴一些也無妨。公共廁間是接觸再生衛生紙最常見的場所。

對再生衛生紙與相關環境議題的認知部分平均達 70.72%，針對環境議題與衛生紙使用認知的 77.79%高於對再生衛生紙內部認知的 63.64%(包含原料來源、製作過程、添加物、與製作過程對環境的影響等)，在 16 題調查中，平均得分 11.31 分，表示受訪者

對再生衛生紙的整體認知為中上；在「願意花較多的錢購買再生衛生紙」的調查中，平均得分 3.55(李克特 5 點尺度量表)，顯示對於購買再生衛生紙平均意願不算高，為普通偏高一些的意願。對於「認同再生衛生紙可以降低對環境資源的耗用」上，平均分數最高，為 4.21 分，顯示消費者認同再生衛生紙對環境的傷害較低。

綜合以上統計分析結果，研究發現消費者對再生衛生紙的關注度與認知度不足，認知正確性有待加強；對再生衛生紙的價格認知有迷思，販售再生衛生紙的通路過少等因素影響消費者對再生衛生紙的接受度，但在整體對再生衛生紙的態度呈正向。

參考文獻

1. 中央氣象局(2016)，氣候話題：全球暖化與氣候變遷，交通部。網址：http://www.cwb.gov.tw/V7/climate/climate_info/backgrounds/backgrounds_2.html。
2. Franov, E. and Ruttimann S. (2013), LCA of Recycled Paper: Application of ecological scarcity method in industry, Carbotech. DeConto, Robert M. and David P. (2016), Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise, Nature: 531, 591-597.
3. 中央氣象局(2016)，氣候話題：溫室氣體與氣候變化，交通部。網址：http://www.cwb.gov.tw/V7/climate/climate_info/climate_change/change_3.html。
4. Aneta, M. J. and Magdalena, R. B. (2015), Life Cycle Analysis of Tissue Paper Manufacturing from Virgin Pulp or Recycled Waste Paper, Management and Production Engineering Review: 6(3), 47-54.
5. Walter, C. (1993), Environmental Marketing: Positive Strategies for Reaching the Green Consumer, New York: McGraw-Hill, Inc., 252 .
6. 洪詩青(2009)，城鄉居民綠色消費態度與綠色消費行為之研究，亞州大學經營管理學系碩士論文，台中市。

改性帶磁生物碳對水中三價砷的去除之研究 Removal of arsenic in water by modified magnetic biochar

陳佳佳^{1*}、張章堂¹、歐陽通²

Chen Jiajia¹, Chang Changtang¹, Ou Yangtong²

¹臺灣宜蘭大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National I-Lan University, No.1, Sheen-Long Rd.,
I-Lan City, Taiwan, 26047

²廈門大學環境與生態學院 教授

Professor, Department of Environment and Ecology, Xiamen University, No.3, Sha-Mei Rd., Xia-Men City,
China, 361102

* Corresponding author: cjyjkx@gmail.com

摘要

砷是一種類金屬元素，在自然界中廣泛分佈且對人類身體健康存在威脅。生物碳具有來源廣泛、吸附性能優良等特點。因此本實驗以木屑為生物質，利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 對其改性，通過高溫裂解的方法製備出原始生物碳以及具有磁性的鐵改性生物碳及鐵錳改性生物碳。改性後的生物碳材料對溶液中三價砷的去除效果相較於原始生物碳均有明顯的提高。經由 XRD、BET、EA 及 VSM 特性分析得知，鐵改性生物碳含有 Fe 元素，鐵錳改性生物碳含有 Fe、Mn 元素；改性生物碳均具有磁性，且 KMnO_4 的加入使其磁性增強。通過對吸附時間、投加量、初始 pH 及初始濃度等吸附性能探究發現，最佳鐵碳品質比為 1:1，最佳鐵錳摩爾比為 1:2； Fe_1C_1 及 $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$ 的最佳投加量均為 1 g/L；原始生物碳、 Fe_1C_1 吸附三價砷的最佳 pH 條件為強鹼性，而 $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$ 為強酸性；原始生物碳、 Fe_1C_1 、 $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$ 更符合 Langmuir 等溫線模型；原始生物碳、鐵改性生物碳、鐵錳改性生物碳均更符合擬二階吸附動力學方程。

關鍵字：磁性生物碳；鐵錳改性；三價砷；

壹、前言

砷在水環境中分佈極為廣泛，全球已有二十多個國家的水體遭受到砷污染，污染最嚴重的是孟加拉，其次為印度 [1]。如果人們長時間飲用或皮膚接觸含砷水體，砷就會在人體內產生累積，過量的砷化合物若無法經由新陳代謝排出體外而在生物體體內累積時，將會對生物體造成危害。當其濃度達到一定值域，就會引起中毒症狀。人體砷中毒可分為慢性、亞慢性和急性中毒，程度嚴重時還會引發膀胱癌、皮膚癌以及肺癌。[2] 因水體中的砷對公眾健康構成了威脅，出現了對砷的一系列管制。其中美國國家環保局

(USEPA) 已將部分含砷物質定為 A 類致癌物。自 1993 年起，世界衛生組織 (WHO) 已建議將最大污染水準飲用水中砷含量從 50 $\mu\text{g/L}$ 降至 10 $\mu\text{g/L}$ [3] 目前，中國的《生活飲用水衛生標準》(GB5749-2006) 已經在嚴格按照該標準執行。[4]

木材是一種可再生、可回收、可利用、低公害之生物材料，然而傢俱廠在生產桌椅等產品的時候往往會產生大量的木屑，該木屑在未處理時會佔據大量的空間以及在颱風天氣的時候，形成大量的飛絮從而進一步造成空氣污染。目前的傢俱廠商對於廢棄木屑的治理一般採用的是掩埋法或者焚燒處理法，掩埋法雖不會導致過多的環境問題，但是卻沒有實現廢棄物的回收迴圈利用。焚燒處理法不僅消耗能源而且還會產生大量的飛灰從而導致空氣污染。木屑除了部分進入焚化處理或掩埋處置外，仍有任意棄置影響環境衛生現象情事發生，迭遭民眾所詬病。然而木屑多屬可再使用或再生利用資源，除上述所提到的兩種方法以外，因木材構成元素中含 50% 碳、43% 氧、6% 氫，所以還可以考慮將其轉化成為生物炭用作吸附材料，從而實現垃圾資源多元化永續再利用。

生物炭是指生物質如玉米秸稈、花生殼等、動物糞便之類等生物有機材料在無氧或低氧條件下，經過高溫熱裂解炭化反應生成的一類孔徑多、碳含量高、芳香化程度高、吸附能力強的碳材料。目前在市場上已廣泛應用於土壤改良劑、除味劑、吸附劑和固炭劑等

生物炭整個體系均由碳元素構成，由於碳原子彼此間具有極強的親合力，因此使得生物炭無論在低溫或高溫下都有很好的穩定性。由於在炭化過程中非碳元素分解，會在炭化後的預製體中形成很多孔洞，其比表面積很大，大孔隙 ($>100\ \mu\text{m}$) 達到 750~1360 m^2/g ，小孔隙 ($<100\ \mu\text{m}$) 達到 51~138 m^2/g ，其次是密度輕，為 1.5~1.7 g/cm^3 ，容重為 0.3~0.7 g/cm^3 。這都為生物炭衍生成為多種複合材料提供了獨特的優越性。[5]

生物炭的製備原料、製備方法、熱解溫度、熱解時間、預處理方法、改性方法等等都會對生物炭的特性產生一定影響，生物炭的特性又與生物炭去除重金屬的能力相關。因此，製備生物炭需要綜合考慮這些關鍵因素。[6]

熱解產生的生物炭具有較高的穩定性，豐富的孔狀結構，較大的比表面積，且具有不同種類的表面含氧官能團例如羧基、羰基、內脂基，羥基等，這些特徵有利於提高陽離子交換能力，可吸附固定重金屬污染物，進而降低其遷移性和生物有效性，減緩重金屬在植物體、動物和人體內的累積，減輕了重金屬對環境和人類的威脅[7]。

與其他物質結合之後的改性複合材料對重金屬的吸附效果遠高於單純生物炭。複合材料是指通過物理、化學等等方法將兩種及其以上不同性質的材料進行合成後的材料。通常情況下，複合材料具有新的結構和新的性能，其綜合性能優於單獨的原組成材料並且能夠滿足各種不同的要求[8]。已有研究顯示，生物炭適當改性之後，其對重金屬的去除能力有所提高。對於生物炭的改性方法主要是有以下幾類[9]

(1) 浸漬金屬氧化物改性。在本實驗中採用氯化鐵和高錳酸鉀分別對生物炭進行改性。

(2) 官能團改性。許多官能團如氨基、羧基等對重金屬具有較強親和能力。可用這類官能團對生物炭進行改性，從而改善其對重金屬的去除效果。

(3) 酸鹼處理。重金屬的形態會隨著溶液 pH 值的改變而產生變化，而不同形態的重金屬的處理難度存在差異，因此可以採用這種方法降低生物炭對重金屬的去除難度，從而提高固定效率。

(4) 無機納米材料改性。由於其在結構上具有孔隙多、比表面積大的特點，因此納米材料對重金屬的吸附效果非常顯著。

生物炭吸附重金屬之後的回收處理問題是研究者們所關注的熱點，為了達到較高的吸附效果，通常是採用粉末狀的生物炭投入使用，目的是較大的比表面積可以提供更多的吸附位點，從而提高吸附效率。但是粉末狀的生物炭卻比較難於回收。生物炭如果不進行回收，第一是會導致材料的嚴重浪費，未能實現生物炭的重複迴圈利用；第二是會存在重金屬二次污染的隱患，因為重金屬並未能徹底通過生物炭消失，只是濃縮在了生物炭表面，生物炭進入土壤之後很可能會引發土壤重金屬污染，從而導致植物、人類等遭受重金屬威脅，並且當水體環境發生變化時，吸附在生物炭上的重金屬會產生解吸現象，從而使之前已經吸附了的重金屬重回水體中造成迴圈污染。因此，生物炭的回收是一項至關重要的任務。本實驗採用三氯化鐵對生物炭進行改性，使得生物炭帶有磁性，這有利於生物炭在吸附完重金屬之後在外加磁場的作用下對生物炭進行有效的回收。

錳氧化物對三價砷有很強的吸附能力，將其固定在材料上對重金屬的吸附效果更好、更快，且適用 pH 範圍寬[10]。已有研究證實，錳氧化物固載樹脂對液體中的鉛和鈣有較好的吸附作用。本實驗採用高錳酸鉀對生物炭進行改性是因為砷的三價狀態相比於五價狀態較難去除，因此可以考慮使用高錳酸鉀等強氧化劑將三價砷氧化為五價砷，有利於提高生物炭對重金屬砷的去除效率。

隨著各種化學藥品的使用以及工業的發展，重金屬廢水的種類以及含量逐漸增多，人體接觸之後由於體內代謝量較低甚至為零，並且重金屬殘留於體內累積到一定濃度之後，便會對人體健康產生危害，並且殘留於環境中的重金屬亦會對生態造成破壞，所以重金屬廢水的處理問題成為研究熱點。重金屬廢水具有難降解、毒性強等特點。在眾多砷吸附技術裡，吸附法以其選擇性高、吸附容量大等優點而受到廣泛研究及使用，但傳統的吸附劑如活性炭卻因成本高而不可能廣泛使用。在傢俱廠，木屑直接被丟棄或進行焚燒，這不僅會引起環境污染，而且造成了不必要的資源浪費。因此本實驗以木屑製備成為生物炭，利用三氯化鐵以及鐵錳氧化物對其進行改性，探究出最適合的添加比例以及通過吸附實驗確定出最佳的吸附狀態，並分析推測出合理的去除機制。

本實驗採用木屑作為生物質，並分別添加不同含量的三氯化鐵以及高錳酸鉀對其進行改性，改性方法為水熱合成法。並利用所製成的生物炭去除水溶液中的重金屬砷。研究內容主要是分為以下幾個部分

(1) 製備三個不同種類的生物炭，分別為原始生物炭、鐵改性生物炭、鐵錳改性生物炭。並且改性劑的添加量有所不同，根據投加比例的差異，將製備好的生物炭命名為 PB、Fe_{0.5}C₁、Fe₁C₁、Fe₂C₁、Fe₄C₁、Fe₁Mn_{0.5}C₁、Fe₁Mn₁C₁、Fe₁Mn₂C₁、Fe₁Mn₄C₁。

(2) 對製備好的生物炭進行特性分析，包含 XRD、SEM、TEM、FTIR、XPS、N₂ 洗脫附分析、磁之回歸曲線分析等等。

(3) 使用製備好的生物炭對水溶液中的重金屬進行吸附性能試驗，包含不同生物炭類型、不同 pH 值、不同底物濃度、不同投加量的影響。

(4) 結合特性分析結果和吸附性能結果，推斷出生物炭去除三價砷的機理。

貳、實驗方法

原始生物炭的製備方式為慢速裂解法(補充裂解法的區分),製備過程如圖所示,去木材廠收集傢俱生產過程中會產生的木屑,將此木屑帶回實驗室之後,利用清水清洗 2-3 遍,在於除去木屑裡所存在的泥土、雜屑等其他物質。再用超純水重複清洗 2 次,目的在於去除清水中可能殘留在木屑上的一些金屬離子。將洗淨後的木屑置於烘箱內乾燥 48 h,烘箱溫度設置為 60°C,得到所需的木屑生物質。稱取一定品質乾燥後的木屑生物質於坩堝內,放置於馬弗爐中進行高溫裂解。設定馬弗爐的升溫速度為 7.5°C/min,熱解溫度為 600°C,熱解時間為 1 h。裂解過程結束之後,待馬弗爐內冷卻至室溫之後,取出生物炭。使用超純水清洗生物炭 2-3 遍,目的在於去除生物炭中漂浮於水面上的成分。再分別經過過濾、水浴加熱、烘箱乾燥等步驟之後得到所需生物炭,稱為原始生物炭,標記為 PB(pristine biochar)。

鐵氧化物改性生物炭的製備採用的改性方式為水熱合成法,其操作步驟如圖 2-2 所示。其流程主要為首先配製不同濃度的六水合氯化鐵($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液,再稱取一定量的經過預處理後的生物質加入配置好的氯化鐵溶液中。本實驗想探討的鐵氧化物與生物質的混合品質比例分別為 0.5:1、1:1、2:1、4:1,固定生物質的品質為 5 g,氯化鐵溶液中水的體積固定為 200 mL,則六水合氯化鐵的品質分別為 2.5 g、5 g、10 g、20 g。在磁力攪拌的作用下,混合 2 h。攪拌完成後,將裝有氯化鐵溶液和木屑的燒杯放置於水浴加熱器中,加熱至燒杯內溶液體積大約僅剩 20 mL 之後轉移至烘箱內將鐵氧化物浸泡後的生物質乾燥 48 h。乾燥後,再進入高溫裂解、清洗、乾燥等過程,與生物炭製備的後續步驟一致。所製備的改性生物炭分別標記為 $\text{Fe}_{0.5}\text{C}_1$ 、 Fe_1C_1 、 Fe_2C_1 、 Fe_4C_1 。

鐵錳氧化物改性生物炭的製備採用的改性方式仍舊為水熱合成法,製備不同濃度的高錳酸鉀(KMnO_4)溶液,再稱取一定品質的上述所製備好的鐵改性生物炭加入所製備的高錳酸鉀溶液中。本實驗想要探討的錳鐵摩爾比為 0.5:1、1:1、2:1、4:1,根據後續所做的鐵改性生物炭去除三價砷的動力學實驗確定出最佳的鐵碳比例為 1:1,因此在鐵錳改性生物炭的製備裡使用的鐵改性生物炭為 Fe_1C_1 ,則所需稱取的高錳酸鉀的品質分別為, Fe_1C_1 生物炭固定品質為 5 g,高錳酸鉀溶液中水的體積固定為 200 mL。將裝有高錳酸鉀溶液以及生物炭的燒杯置於磁力攪拌器上,充分混合 2 h 後。置於水浴加熱器中,加熱至燒杯內溶液體積大約僅剩 20 mL 之後轉移至烘箱內將鐵氧化物浸泡後的生物質乾燥 48 h。乾燥後,再進入高溫裂解、清洗、乾燥等過程,與生物炭製備的後續步驟一致。所製備的改性生物炭分別標記為 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_1\text{C}_1$ 、 $\text{Mn}_1\text{Fe}_1\text{C}_1$ 、 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 、 $\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{C}_1$ 。

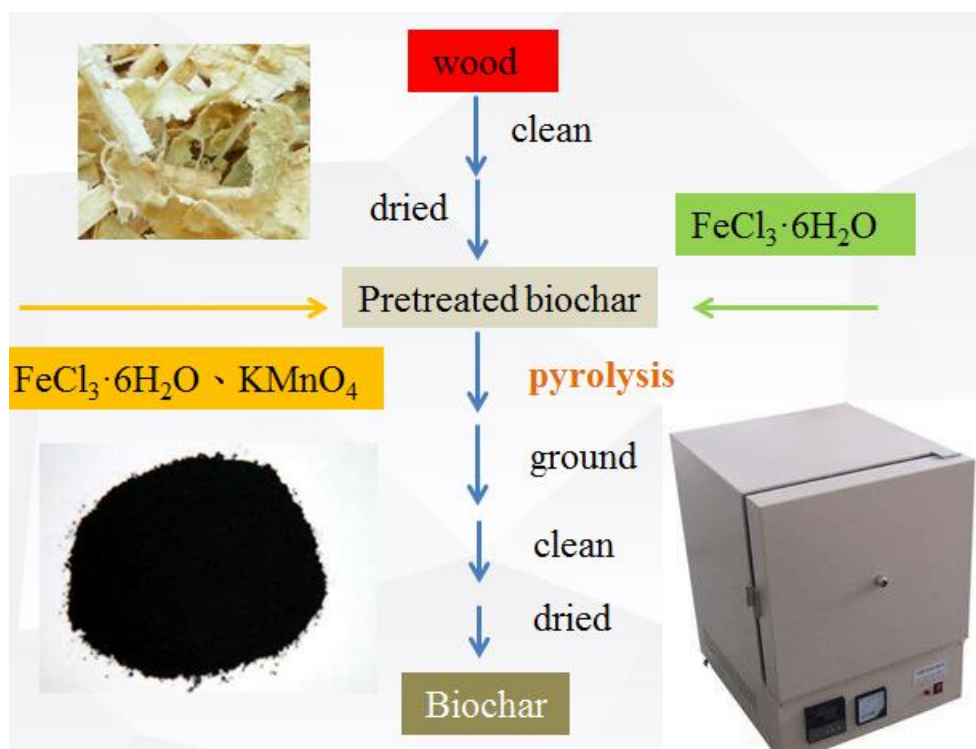


圖 1 生物炭製備流程圖

不同 pH 值吸附實驗, 污染物三價砷的濃度定為 1 mg/L, 生物炭類型為原始生物炭 (PB)、鐵碳比例為 1:1 的生物炭 (Fe_1C_1)、鐵錳比例為 2:1 的生物炭 ($\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$), 投加量確定為 1 g/L, 吸附溫度為常溫 25°C, 利用 1 mol/L 的鹽酸溶液和氫氧化鈉溶液將溶液的初始 pH 調節至 3、5、7、9、11, 在轉速為 160 r/min 的搖床內進行吸附, 吸附 24 h 後從搖床中取出瓶子, 並將其搖勻後使用針管從中取出 3 mL 溶液, 再通過 0.45 μm 過濾頭實現固液分離, 用過濾後獲得的液體進行三價砷含量的測定。

不同投加量吸附實驗, 污染物三價砷的濃度定為 1 mg/L, 生物炭類型為原始生物炭 (PB)、鐵碳比例為 1:1 的生物炭 (Fe_1C_1)、鐵錳比例為 2:1 的生物炭 ($\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$), 吸附溫度為常溫 25°C, 控制投加量分別為 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 g/L, 在轉速為 160 r/min 的搖床內進行吸附, 吸附 24 h 後從搖床中取出瓶子, 並依照上述方法進行三價砷含量的測定。

生物炭類型為原始生物炭 (PB)、鐵碳比例為 1:1 的生物炭 (Fe_1C_1)、鐵錳比例為 2:1 的生物炭 ($\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$), 投加量確定為 1 g/L, 吸附溫度為常溫 25°C, 污染物三價砷的濃度設定為 0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 mg/L, 在轉速為 160 r/min 的搖床內進行吸附, 吸附 24 h 後從搖床中取出瓶子, 並依照上述方法進行三價砷含量的測定。

污染物三價砷的濃度定為 1 mg/L, 生物炭類型為原始生物炭 (PB)、鐵碳比例為 1:1 的生物炭 (Fe_1C_1)、鐵錳比例為 2:1 的生物炭 ($\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$), 投加量確定為 1 g/L, 吸附溫度為常溫 25°C, 在轉速為 160 r/min 的搖床內進行吸附, 分別在 1、2、3、5、10、20、30、60、120、240、360、720、1440 min 進行取樣並按照上述方法測定其三價砷含量。

三、結果與討論

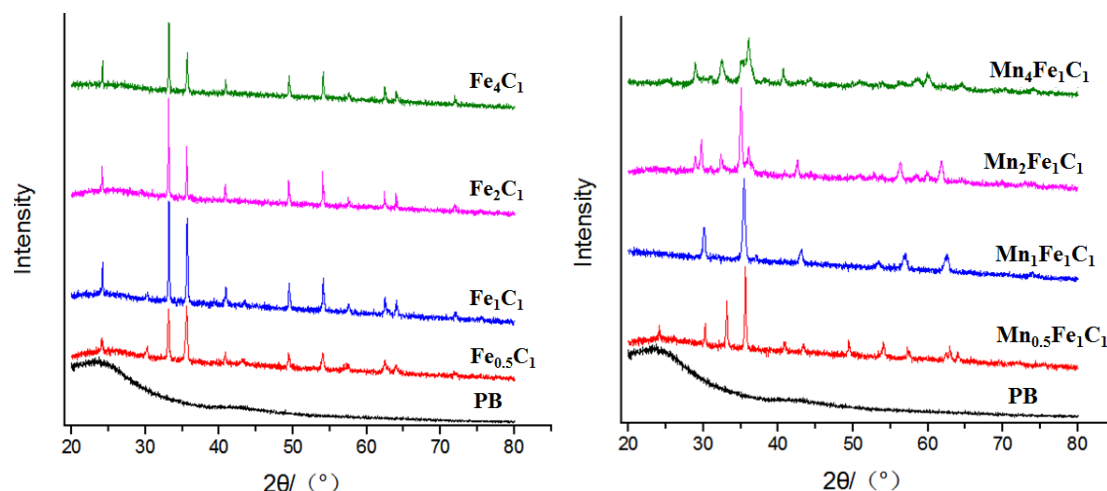


圖 2 不同類型生物炭的 XRD 分析圖

圖2為三種不同類型生物炭PB, Fe_xC_1 , $\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的XRD譜圖，原始生物炭並未有特定的明顯峰型。但當添加入Fe, Mn元素之後，出現了較為明顯且更有規律的峰型。如圖(a)所示，添加了不同含量鐵元素的生物炭分別在 2θ 為24.59, 33.85, 41.25, 49.58, 54.19, 63.38, 64.89處均有不同強度的波峰，而此結果與標準 Fe_3O_4 粉末衍射卡（JCPDS 19-0629）的峰位較為吻合，可以證明鐵改性生物炭中會有 Fe_3O_4 的生成，與前人的研究結果一致。但是在 2θ 為49.58, 64.89處也存在衍射峰，這與 Fe_3O_4 粉末衍射卡（JCPDS 19-0629）的峰位不相吻合，說明鐵改性生物炭並非純粹的 Fe_3O_4 ，還應含有其他雜質，根據 Fe_2O_3 粉末衍射卡的衍射峰進行比對，發現鐵改性生物炭63.38, 64.89處出現的波峰現象與此吻合，因此說明雜質物質為 Fe_2O_3 ，這與研究所報導的結果相似。隨著Fe元素的含量的改變，改性生物炭的衍射峰位置並未出現明顯的改變，只有衍射峰的強度出現微小的變化，這說明不同比例的鐵改性生物炭所含有的物質成分基本沒有變化，只有含量發生少許的調整。如圖(b)所示，鐵錳改性生物炭中不同含量的錳的生物炭所顯示的衍射峰存在明顯的差異，並且 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的衍射峰類型與 Fe_1C_1 較為相似，而隨著Mn含量的增加，部分衍射峰存在消失或者增強的情況，整體衍射峰有微小的右移情況發生，這與研究中所顯示的錳化合物的XRD圖譜更為接近，說明Mn元素有成功的添加並且Mn元素的比重也對XRD圖譜產生了明顯的影響。鐵錳改性生物炭仍然保留了鐵氧化物較為明顯的特徵峰，這表明所製備的鐵錳改性生物炭上有同時成功的負載上Fe元素以及Mn元素。換句話講，Mn元素的添加並未改變或完全覆蓋Fe元素的性能。

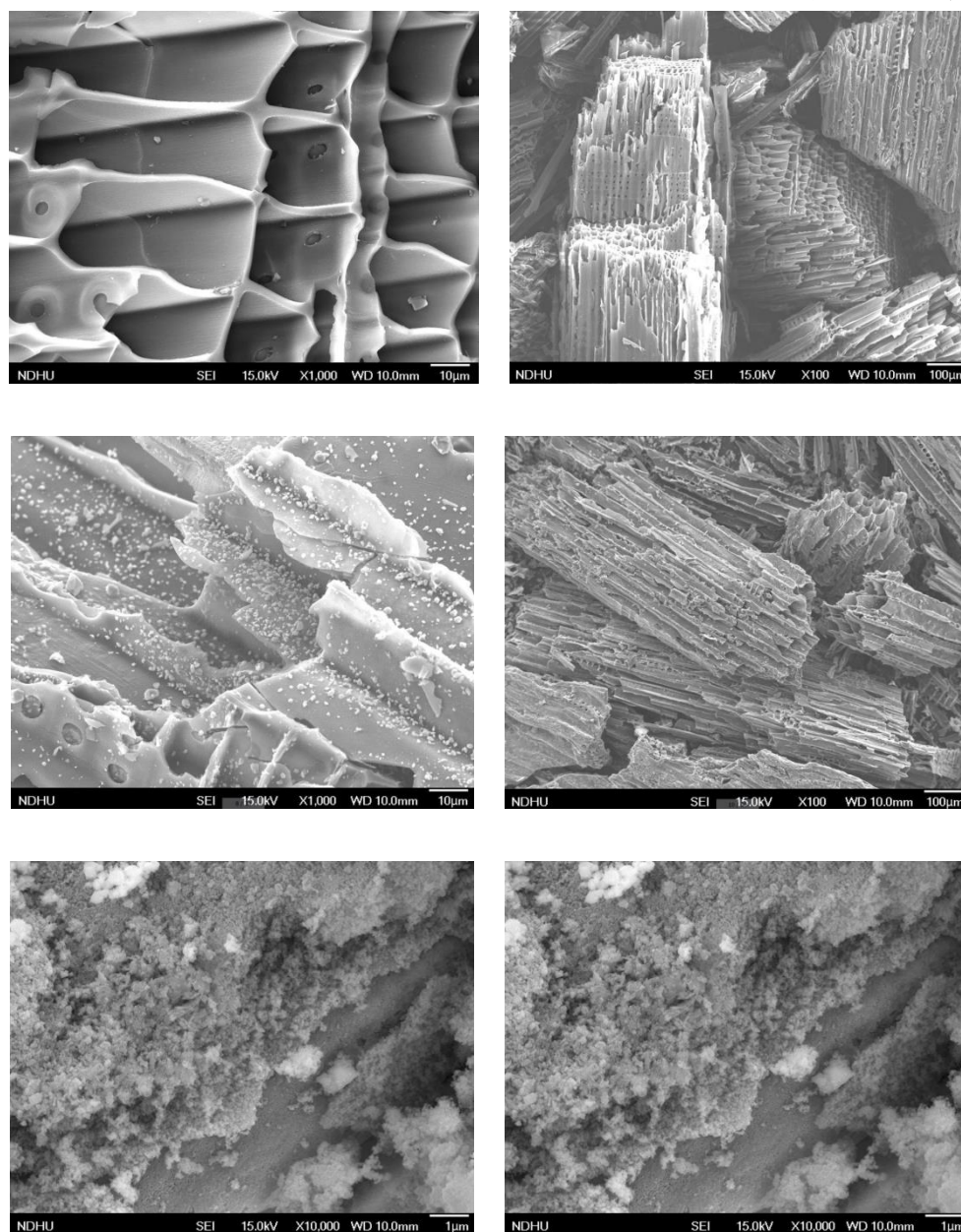


圖 3. 三種不同類型生物炭的不同放大倍數 SEM 分析圖(a, b: PB; c, d: Fe_4C_1 ; e, f: $\text{Fe}_1\text{Mn}_4\text{C}_1$)

利用掃描電子顯微鏡對原始生物炭，鐵改性生物炭，鐵錳改性生物炭三種生物炭進行表面特徵分析及比較。如圖 3 (a) (b) 所示，未經改性的生物炭具有非常豐富且規則的孔洞結構，且表面比較平整光滑。這為後續的鐵錳元素的複合提供了較多的位點。與前人的研究結果一致。圖 (c) (d) 為 Fe_4C_1 的 SEM 分析圖，Fe 元素的摻雜讓生物炭表面出現了大量細小顆粒，從而使得生物炭表面變得粗糙，並且表面的顆粒存在均勻的分佈，因此團聚現象並未很明顯。從 (c) 圖可以發現，Fe 元素不僅存在於表面，還有進入孔洞結構從而附著在孔洞的內壁，這為之後的吸附過程提供了更多的反應位點。研究中也有類似的現象發生。圖 3 中的 (e) (f) 為 $\text{Fe}_1\text{Mn}_4\text{C}_1$ 的 SEM 分析圖，Mn 元素的添加使得生物炭的孔洞結構存在部分的堵塞，存在了部分的團聚現象，表面也變得更加粗糙。這表明 Mn 元素有成功的負載。

表 1 三種不同類型的比表面積

材料	比表面積 (m^2/g)	平均孔徑 ($\text{\AA}$)
PB	523.8	20.9
Fe_1C_1	181.4	21.7
$\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$	134.8	46.3

本實驗所製備的原始生物炭比表面積達到 $523.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較為可觀，與其他研究中活性炭的比表面積 $799 \text{ m}^2/\text{g}$ 較為接近，為後續的改性的奠定了基礎。如這篇研究中所顯示生物炭的比表面積因生物質種類的不同以及裂解方式的不同會存在較大的差異，有的生物炭比表面積僅有 $0.7 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，有些則高達幾百個 m^2/g 。隨著 FeCl_3 的摻雜，比表面積有了非常明顯的降低，而且 FeCl_3 的摻雜量越大，比表面積越小，這主要是因為 FeCl_3 進入生物炭的孔洞結構，從而造成孔洞的堵塞，導致比表面積的降低。 FeCl_3 的摻雜量越高，那麼進入孔洞中的 FeCl_3 也就越多，堵塞情況也就越嚴重，比表面積就會持續降低。

$\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{C}_1$ 與 Fe_1C_1 進行比較可發現，其比表面積基本均較小，而且也存在隨著Mn含量的添加增加，比表面積下降的現象，其原因與 FeCl_3 摻雜相同，即 KMnO_4 亦會造成孔洞堵塞。

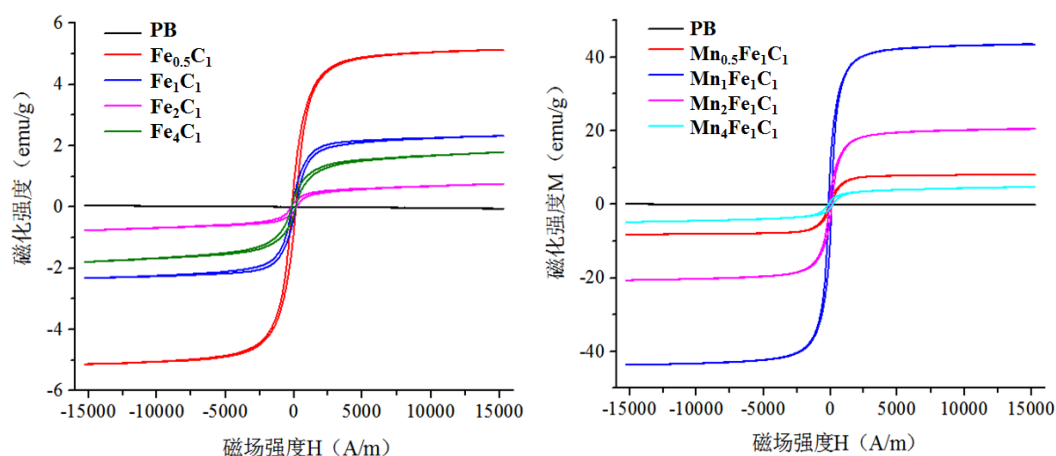


圖 4 三種不同類型生物炭的磁滯回歸曲線圖

如圖 4 所示，鐵改性生物炭中磁化強度最高的為 $\text{Fe}_{0.5}\text{C}_1$ ，其磁化強度為 $5.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ，其次為 Fe_1C_1 ，磁化強度為 $2.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。這項研究中曾有報導過，當飽和磁化強度分別為 2.8 和 $2.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ，剩餘磁化強度與矯頑力均為零。這表明催化劑為超順磁性顆粒，即當無外加磁場時催化劑沒有任何磁性，不會導致顆粒間因磁性相互吸引而發生團聚現象；僅當有外加磁場時，催化劑顆粒才表現小磁體的性質，且隨著外加磁場的增強，其磁性逐漸增強，從而達到催化劑分離與回收的目的。因此可以認為本實驗所製備的鐵改性生物炭中 $\text{Fe}_{0.5}\text{C}_1$ 和 Fe_1C_1 都具有很強的磁性強度。可以成功的在外加磁場作用下，從溶液中脫離出來。圖 4(b)顯示了，當添加 Mn 元素在 Fe_1C_1 中形成 $\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{C}_1$

後，鐵錳改性生物炭的磁性強度有了相當明顯的提升，其中 $\text{Mn}_1\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的磁性強度最高為 $41.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ，其次是 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ ，它的磁性強度為 $19.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。並且在所研究的 Mn 含量的範圍內， $\text{Mn}_x\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的磁性強度呈現先上升後下降的趨勢。

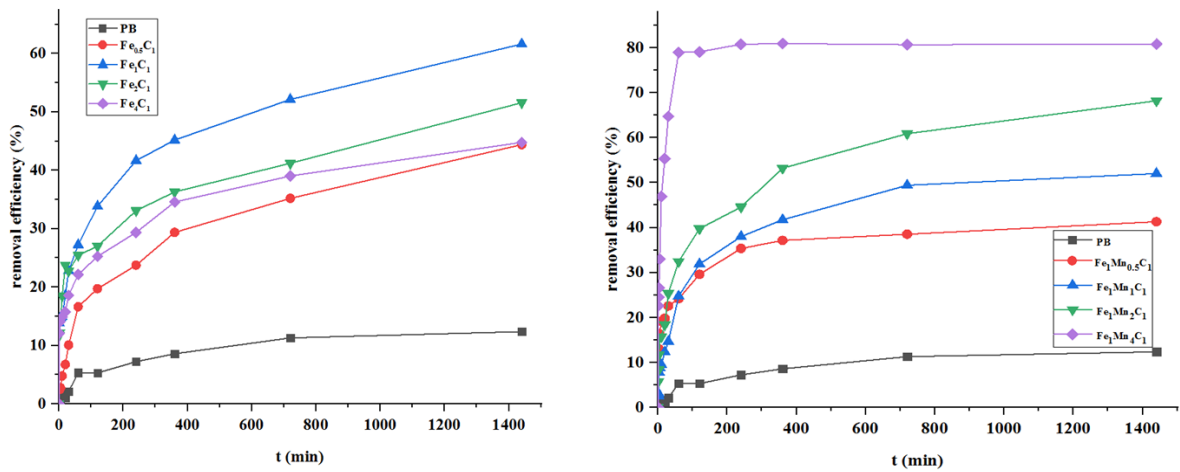


圖 5 三種不同類型生物炭對三價砷的去除效果分析圖

由圖所示，原始生物炭對三價砷的去除效果並不理想，而添加了 Fe 元素之後，去除效率提升，其中 Fe_1C_1 的去除能力最為優良，因此在後續的實驗中使用 Fe_1C_1 作為研究物件，並在此基礎上添加 Mn 元素進行改性。雖然 $\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的吸附能力最強，但是考慮到之前的特性分析以及成本問題，因此我們之後會對 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 進行研究。

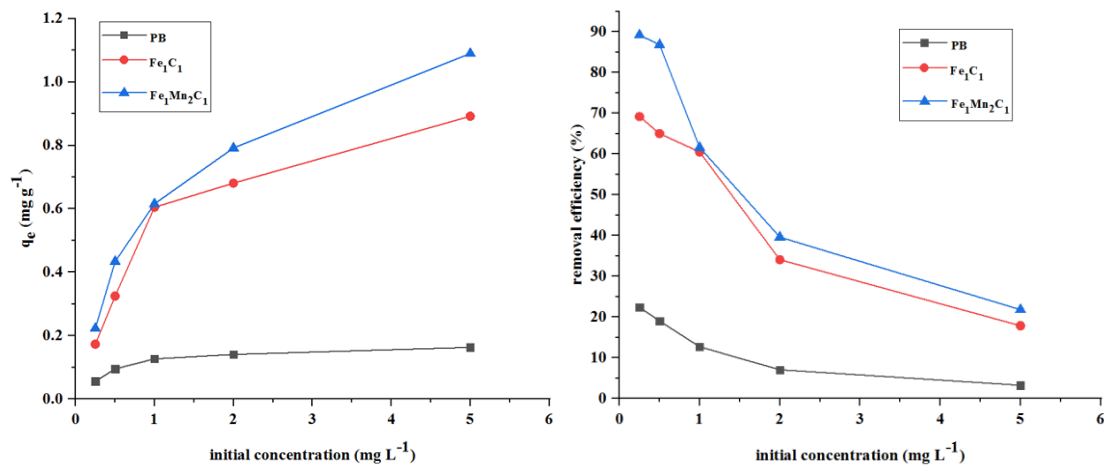


圖 6 初始濃度對生物炭去除三價砷的影響

三種生物炭對三價砷的去除效率均隨著溶液初始濃度的增加而增加，這主要是因為底物濃度越高，質傳力越大，生物炭所能接觸的污染物數量增加，活性位點能被充分利用。因此去除效果增強。

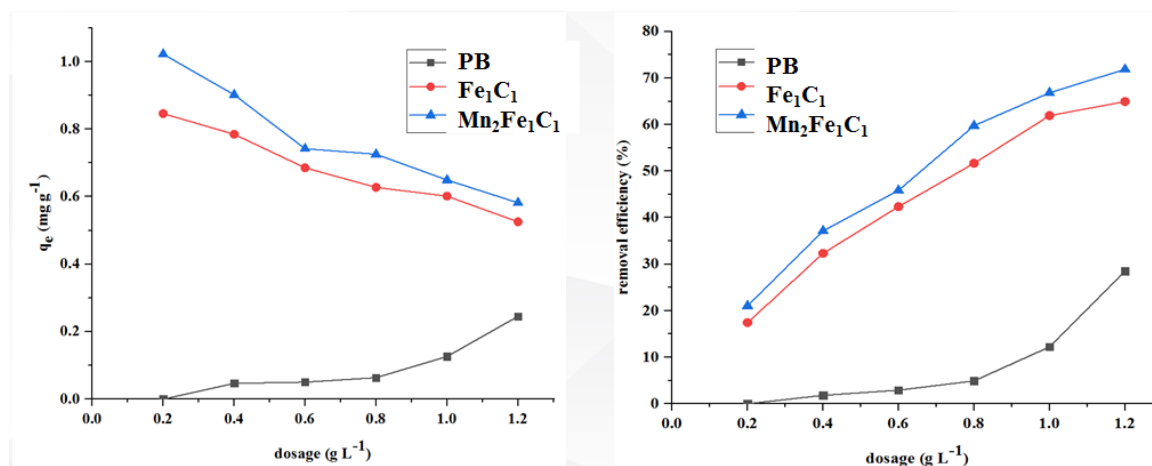


圖 7 投加量對生物炭去除三價砷的影響

如圖所示，隨著投加量的增加，吸附量有所降低，去除效率卻明顯提升。這是因為投加量的增加導致了反應位點的增加，因此更多的三價砷被吸附，所以去除效率增加，但是被吸附的三價砷的量與投加量並未同比增加，即前者的增加速率不及後者，因此吸附量降低。

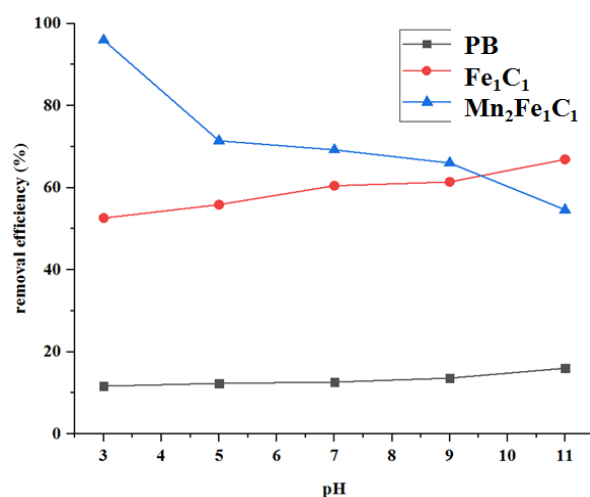


圖 8 pH 對生物炭去除三價砷的影響

pH 對三種生物炭的影響效果各不相同，原始生物炭並未有明顯的改變，Fe 改性生物炭則有較微小的變化，隨著 pH 的增加，其去除效果有微小的上升趨勢，而 Mn 改性生物炭則是隨之明顯降低。

肆、結論

利用高溫裂解的方法有成功的製備出生物炭並且使用水熱合成法製備出鐵改性生物炭以及鐵錳改性生物炭。改性後的生物炭的磁性明顯增強，其中鐵錳改性生物炭的磁性最強。對於三價砷的去除效果，改性後的生物炭有明顯的提升，其中最優的投加量為 1g/L 。三種生物炭都比較符合 Langmuir 等溫模型。根據特性分析以及吸附性能測試綜合分析出，去除三價砷的機理主要是分為物理吸附如靜電作用以及化學吸附如絡合反應。

誌謝

感謝宜蘭大學空汙實驗室的所有小夥伴以及張章堂教授以及歐陽通教授對我的幫助和指導。

參考文獻

- [1] 於志紅. 錳氧化物-生物炭複合材料對砷的生物有效性的影響[D]. 中國農業科學院, 2015.
- [2] 李浩. 呼和浩特地區高砷地區地下水調查[J]. 醫學動物防制, 2009.
- [3] 林珈羽. 生物炭的製備及其性能研究[J]. 環境科學與技術, 2015, 38(12): 54-58.
- [4] 張鳳. 生物炭與負載鐵生物炭對鎘-砷的吸附鈍化效應與反應機制[D]. 湖南師範大學, 2016. [5]
- [5] 袁豔文, 田宜水, 趙立欣, 等. 生物炭應用研究進展[J]. 可再生能源, 2012, 30(9): 45-49.
- [6] 劉立. 改性生物炭吸附固定重金屬的研究進展[J]. 綠色科技, 2017(16).
- [8] 張平, 屠娟麗, 黃超群. 生物炭對土壤重金屬形態影響的研究進展[J]. 綠色科技, 2017(8): 102-104.
- [9] 張鳳. 生物炭和負載鐵生物炭對鎘、砷的吸附鈍化效應與反應機制[D]. 湖南師範大學, 2016.
- [10] Song Z, Fei L, Zhihong Y U, et al. Synthesis and characterization of a novel MnO_x-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242(242): 36-42.

