# Session I-2 (11:00~12:00, B204)

## 利用濕式及乾式氧化法以去除空氣中氮氧化物 Application of Wet and Dry Oxidation to Abate Nitrogen Oxides in Air

黄御嘉1 邱求三2\* 吳友平3

Yu-Chia Huang<sup>1</sup>, Chyow-San Chiou<sup>2\*</sup>, Yo-Ping Wu<sup>3</sup>

1 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學研究所 碩士班

Graduate student, Department of Chemical and Materials 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

3 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系 教授

Professor, Department of Chemical and Materials Engineering ,National Ilan University

\* Corresponding author: <a href="mailto:cschiou@niu.edu.tw">cschiou@niu.edu.tw</a>

## 摘要

隨著工業的快速發展,燃燒石化燃料產生的空氣污染物愈來愈多。其中氮氧化物 (NO<sub>x</sub>)會造成光化學煙霧及酸雨,所以在各國都被列入排放的管制對象。在氮氧化物的 控制技術中,依據燃燒階段可分為燃燒前、燃燒中及燃燒後處理,其中在燃燒後處理中 的氧化-吸收法為本次研究的項目。由於氮氧化物中的 90-95% 為一氧化氮(NO),在水中 的溶解度極低,所以需要利用強氧化劑將其氧化成二氧化氮(NO<sub>2</sub>)等易溶於水的氮氧化 物再加以吸收。

本篇研究中研究了濕式及乾式的氧化劑,分別為過硫酸鈉及二氧化錳。在濕式氧化 法實驗中是透過0.0%、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%等不同濃度的過硫酸鈉溶液來探討氧 化劑濃度對去除率的影響,並透過改變進料端氮氧化物濃度(12、24、36 mL/min)來研究 氮氧化物濃度對氧化劑去除率的影響。在乾式氧化法實驗中首先在室溫、100-600℃等 不同溫度下進行實驗,找出最佳的反應溫度。接著在該溫度下研究不同濃度(0%、30%、 50%、70%、90%)的二氧化錳對去除率的影響,最後透過改變進料端氮氧化物濃度(12、 24、36 mL/min)來研究氮氧化物濃度對氧化劑去除率的影響。經實驗結果得出,在濕式 氧化法中,氮氧化物的轉化效率會隨氧化劑濃度升高而增加,當濃度高於 10.0%後其轉 化效率變化不大;而在改變進流端的氮氧化物濃度後得知,氮氧化物轉化效率會隨進流 端氮氧化物濃度的降低而升高。在乾式氧化法中,二氧化錳在 300℃時、二氧化錳濃度 70%時轉化效率最好,而氮氧化物轉化效率亦會隨著進流端氮氧化物濃度的降低而升 高。

#### 關鍵詞:氮氧化物、氧化劑、二氧化錳、過硫酸鈉

87

## 壹、前言

#### 1.研究動機

台灣是一個工業發達的國家,這些工業帶動著台灣經濟的成長。然而這些工業在帶 動經濟成長的同時,也造成許多環境的影響,其中空氣污染是一個常見的問題。空氣污 染包括碳氧化物、硫氧化物、氮氧化物以及懸浮微粒等,這些污染物會對我們的環境造 成許多危害,例如溫室效應、酸雨、光化學煙霧、臭氧層破洞以及霾害等。這些影響提 醒著我們在追求經濟成長的同時也要注重環境的保護,才能永續發展<sup>[1,2]</sup>。

在這些污染物之中,氦氧化物的污染占了不小的比例。氦氧化物是工業中常見的廢 氣,通常是燃燒燃料後所產生的。大氣中的氦氧化物(NO<sub>x</sub>)大致上由一氧化氮和二氧化 氦組成,一氧化氮是一種無色無味、不可燃且具有毒性的氣體;而二氧化氮則是不可燃 且有強烈窒息性的紅棕色氣體,暴露在高濃度的環境中對人體有極大的危害<sup>[3]</sup>。根據研 究指出,氦氧化物會與大氣中的其他氣體反應產生光化學煙霧,不但會使大氣能見度下 降,還會影響我們的身體。氦氧化物也會與空氣中的水結合形成酸雨,破壞土壤及水源, 影響許多經濟作物及動物<sup>[4]</sup>。由於以上種種危害,所以政府將氦氧化物列入環境污染物 排放的管制對象。

在氮氧化物的控制技術中,可以分為燃燒前、中、後的處理<sup>[5,6]</sup>。在燃燒後處理的階段中,目前最常使用的方式是乾式處理法中的選擇性觸媒還原法(SCR)以及選擇性非觸媒還原法(SNCR),然這些方法的氮氧化物去除率高,但成本昂貴,較小型的企業可能無法負擔<sup>[7]</sup>。而使用濕式處理法中的氧化-吸收法及洗滌塔可以降低成本。由於氮氧化物中一氧化氮的比例較高,且一氧化氮不易溶於水,所以透過一個強氧化劑將一氧化氮轉變成較易溶於水的二氧化氮等,再用吸收液去除,以達成氮氧化物的去除<sup>[8,9]</sup>。這本篇的研究中,探討了兩種氧化一氧化氮的方法,分別是溼式的過硫酸鈉溶液和乾式的二氧化錳

#### 2.研究目標

本研究一共分為三個部分;第一部分以過硫酸鈉作為氧化劑,在不同的操作條件下, 找出最適合的氧化劑濃度,並測量一氧化氮轉化率。第二部份是二氧化錳氧化劑的製 備,利用石英砂作為載體,以適當比例混合無機黏著劑及二氧化錳,經過烘箱乾燥後製 成氧化劑。第三部分則是使用先前所製備的氧化劑,通過氣體鋼瓶模擬煙道氣體,測試 不同環境溫度以及不同比例的氧化劑氮氧化物轉化率。

## 貳、材料與方法

#### 1.氧化劑製備

#### (1) 過硫酸鈉氧化劑

首先取蒸餾水 500mL,接著依照 0.0%、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%的濃度分別 加入 0g、12.5g、25.0g、37.5g、50.0g的過硫酸鈉粉末,接著在室溫下攪拌至混合均 匀。

(2) 氧化錳氧化劑

首先取 100g 的石英砂作為基材,接著分段加入 10g 的無機黏著劑進行改質, 在加入無機黏著劑的過程中加入少許蒸餾水使無機黏著劑均勻的塗佈在石英砂上。改 質後準備 30g 的混合物(70%二氧化錳及 30%無機黏著劑),再將混合物分段加入先前 的石英砂之中,過程中也加入少許蒸餾水使混合物與石英砂充分混合。製備完成之後 將氧化劑放至烘箱中,在 150℃下乾燥一小時。冷卻後裝入樣品瓶中備用。

氧化劑依照混合物的比例進行標示:

0% (0%二氧化錳,100% 無機黏著劑)、30% (30%二氧化錳,70% 無機黏著劑)、50% (50% 二氧化錳,50% 無機黏著劑)、70% (70% 二氧化錳,30% 無機黏著劑)、90% (90% 二氧化錳,10% 無機黏著劑)



圖 1 二氧化錳氧化劑製備流程圖

#### 1.過硫酸鈉實驗

在過硫酸鈉實驗中,一共進行二組實驗來測試其一氧化氮及氮氧化物的轉化率,分別是改變過硫酸鈉濃度以及改變進流端 NO<sub>x</sub> 濃度。

首先以過硫酸鈉粉末配製 500 mL 不同濃度(0.0%、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%)的氧 化劑,並取蒸餾水 500 mL,經測量酸鹼值及電位值後,如圖 2 所示之方法擺放來進行 實驗。實驗時氣體的條件設定為 N<sub>2</sub>: 1.200 L/min, NO<sub>x</sub>: 24 mL/min。實驗時間為兩小時。 實驗結束後再次測量氧化劑及蒸餾水的酸鹼值及電位值。

第二組實驗是使用濃度為 10.0%的 500 mL 氧化劑及 500 mL 蒸餾水,經測量酸鹼值 及電位值後,如圖 2 所示之方法擺放來進行實驗。實驗時氣體的條件設定為 N<sub>2</sub>: 1.200 L/min,而 NO<sub>x</sub>則分別為 12、24、36 mL/min。實驗時間為兩小時。實驗結束後再次測 量氧化劑及蒸餾水的酸鹼值及電位值。



圖 2 過硫酸鈉實驗設備裝置圖

#### 2.二氧化錳實驗

在二氧化錳實驗中,一共進行三組實驗來測試其一氧化氮及氮氧化物的轉化率,分別是透過改變其反應溫度,改變氧化劑中二氧化錳比例以及改變氣體進料端 NO<sub>x</sub> 的濃度。

首先在第一組實驗中,取40 mL的70%二氧化錳氧化劑放置在內徑為22mm的石英管中,接著將管柱放置在管狀高溫爐之中並通入氣體,如圖3所示之方法擺放來進行實驗。測試溫度分別為室溫、100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃。實驗時氣體的條件設定為N<sub>2</sub>: 1.200 L/min, NO<sub>x</sub>: 24 mL/min。實驗時間為兩小時。

第二組實驗是分別使用 0%、30%、50%、70%、90%等不同比例的二氧化錳氧化劑 40 mL,放置在內徑為 22mm 的石英管中,接著將管柱放置在管狀高溫爐之中並通入氣 體,如圖 3-4 所示之方法擺放來進行實驗。將管狀高溫爐設定至 300℃,氣體的條件設 定為 N<sub>2</sub>: 1.200 L/min, NO<sub>x</sub>: 24 mL/min。實驗時間為兩小時。

第三組實驗是測試進料端不同濃度的 NOx。使用 40 mL 的 70% 二氧化錳氧化劑放置

2020 資源與環境學術研討會

在內徑為22mm的石英管中,接著將管柱放置在管狀高溫爐之中並通入氣體,如圖3-4 所示之方法擺放來進行實驗。測試溫度為300℃。實驗時氣體的條件設定為 $N_2$ :1.200 L/min,NO<sub>x</sub>分別為12、24、36、48 mL/min。



圖 3 二氧化錳實驗設備裝置圖

#### 3.轉化率計算

根據煙道分析儀所測量的氣體濃度差異,計算一氧化氮及氮氧化物的轉化率。轉化 率反應式如下:

NO 轉化率: 
$$\frac{[NO]_{inlet} - [NO]_{outlet}}{[NO]_{inlet}} \times 100\%$$
 (1)

 $NO_{x} \neq \ell \approx : \frac{[NO_{x}]_{inlet} - [NO_{x}]_{outlet}}{[NO_{x}]_{inlet}} \times 100\%$ (2)

#### 叁、結果與討論

本章將對濕式及乾式的氧化劑去除氣體中氮氧化物的實驗結果進行綜合討論,茲敘 述如下:

#### 1. 過硫酸鈉實驗

利用鋼瓶氣體模擬煙道中的廢氣,接著藉由管路導入裝有氧化劑的血清瓶中,經反 應過後通過煙道分析儀分析氣體成分,進而獲得氮氧化物的去除效率。

#### (1) 不同氧化劑濃度對去除效率之探討

在這組實驗中,透過不同濃度的過硫酸鈉做為氧化劑來進行實驗,實驗結果如 圖4、圖5所示。我們可以發現隨著實驗時間的增加,氧化劑的一氧化氮轉化率及 氮氧化物轉化率隨之下降。在不同濃度的氧化劑試驗中可以得出的結論是,當氧化 劑的濃度愈高時,其轉化率亦愈高。而當濃度高於10.0%之後,其轉化率的增長幅 度不大,經考量到成本及轉化率等因素,氧化劑的濃度選擇為10.0%。



圖 4 0-10.0%過硫酸鈉之 NO 轉化率。

(氧化劑: 0-10.0%過硫酸鈉 500 mL;氣體:N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>:24 mL/min)





## (2) 不同氮氧化物濃度對去除效率之探討

在本組實驗中,透過改變進流端的NOx濃度來進行實驗,實驗結果如圖6、圖 7所示。可以得知當進流端的NOx濃度越低時,其一氧化氮轉化率及氮氧化物轉化 率會愈高。



圖 6 10.0% 過硫酸鈉之 NO 轉化率。

(氧化劑: 10.0% 過硫酸鈉 500 mL; 氣體: N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>: 12-36 mL/min)



圖 7 10.0%過硫酸鈉之 NO<sub>x</sub>轉化率。 (氧化劑: 10.0%過硫酸鈉 500 mL;氣體:N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>:12-36 mL/min)

#### 2. 二氧化錳實驗

利用氣體鋼瓶模擬煙道廢氣,接著藉由管路將氣體送入石英管內,在管狀高溫爐中 以不同的溫度進行實驗,並在末端以煙道分析儀分析氣體成份,最後獲得氮氧化物的去 除效率。

(1) 不同温度對去除效率之探討

在此組實驗中,透過管狀高溫爐控制溫度已在不同溫度下進行實驗,找出二氧 化錳氧化劑的最佳反應溫度,實驗結果如圖 8、9 所示。從圖中可以發現在低溫的範 圍(室溫-300℃)中,二氧化錳氧化劑的轉化率隨著反應溫度的上升而增加,並在 300 ℃時有著最大的轉化率,接著當溫度持續上升(400-600℃)後,轉化率反而隨之下降。 從實驗結果中可以得出結論,300℃時為二氧化錳氧化劑最佳的轉化條件。







圖 9 70% 二氧化錳在不同溫度下之 NO<sub>x</sub> 轉化率 (氧化劑: 70% 二氧化錳 40 mL;氣體:N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>:24 mL/min)

#### (2) 不同氧化劑比例對去除效率之探討

在先前的實驗中,已經找出二氧化錳最佳的反應溫度為300℃,因此在本組實 驗中,在300℃的環境下測試不同濃度的二氧化錳氧化劑的轉化率差異,實驗結果 如圖10、11所示。從圖中可以發現,隨著氧化劑樣品中的二氧化錳含量提升,氧化 劑的轉化率也隨之升高,並且在70%時有著最好的轉化率。當濃度在90%時其轉化 率與70%的相比提升不大,經考量成本及轉化率等因素,氧化劑的濃度選擇為70%。







圖 11 300℃下不同濃度二氧化錳之 NO<sub>x</sub>轉化率 (氧化劑: 0%、30%、50%、70%、90%二氧化錳 40 mL; 氟體:N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>:24 mL/min)

#### (3) 不同氮氧化物濃度對去除效率之探討

在本組實驗中,透過改變進流端的 NO<sub>x</sub> 濃度來進行實驗,實驗結果如圖 12、 圖 13 所示。從圖中可以得知,隨著進流端的 NO<sub>x</sub> 濃度的降低,氧化劑的轉化率會 隨之提升。



圖 12 70% 二氧化錳在 300℃ 下之 NO 轉化率



(氧化劑: 70%二氧化錳 40 mL;氣體:N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>:12-48 mL/min)

圖 13 70%二氧化錳在 300℃下之 NO<sub>x</sub>轉化率 (氧化劑: 70%二氧化錳 40 mL;氣體:N<sub>2</sub>:1.200 L/min, NO<sub>x</sub>:12-48 mL/min)

#### 肆、結論

有關於溼式及乾式氧化劑(過硫酸鈉與二氧化錳)的製備與氮氧化物去除率之研究,結果可歸納如下:

- 1. 在過硫酸鈉實驗中:
  - ●當氧化劑中過硫酸鈉的濃度愈高,其轉化率愈佳,但是當濃度超過10.0%時,增加 過硫酸鈉濃度對轉化率提升不大,經實驗結果與成本考量,以10.0%為最佳的濃度,其轉化率為20.1%。
- ●在不同濃度的 NO<sub>x</sub> 進料實驗中,當進料端 NO<sub>x</sub> 濃度愈高,氧化劑的轉化率愈低。
- 2. 在二氧化錳實驗中:
  - ●氧化劑的轉化率會隨著溫度的變化而改變,在室溫至 300℃的範圍時,轉化率會隨
     溫度的升高而增加,並在 300℃時來到最佳的轉化率為 73.7%。當溫度高於 300
     ℃之後,轉化率反而會隨溫度的升高而降低,在 600℃時僅有 8.46%。
  - ●在改變二氧化錳的實驗中,轉化率會隨二氧化錳的含量上升而增加,當二氧化錳為 90%時,其轉化率達到 74.3%。
  - ●在不同濃度的 NOx 進料實驗中,當進料端 NOx 濃度愈高,氧化劑的轉化率愈低。

## 参考文獻

- 1. Bosch H. and Jannsen F., Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide, Catal. Today, 2(4), pp.375, 1987.
- 2. Kai Li, et al. ,Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn–Co–Ce–Ox catalyst, Chemical Engineering Journal 192 ,pp.99-104,2012.
- 3. ATSDR, "ToxFAQs for Nitrogen Oxides", 2002.
- 張君正,張木彬,"氮氧化物生成機制與控制技術之探討",工業污染防治期刊,第 50期,pp.19-35,1994。
- 吴榮宗,"氦氧化物防治技術及未來發展趨勢",工業污染防治期刊,第49期, pp.47-64,1994。
- 張君正,"氮氧化物生成機制與控制技術之探討",工業污染防治,第50期,pp.19-35, 1994。
- 7. 賴正昕,劉國棟,黃自立,"選擇性觸媒還原法排煙脫硝系統(SCR De-NO<sub>x</sub>)控制實務",工業污染防治,NO.57,pp.110-125,1996。
- Z.Q. Tong, et al., Feiqi Jinghua yu Liyong (Purification and Utilization of Waste Gas), Chemistry Industry Press, pp.301,2001.
- Suzuki,N. et al., Radiation Treatment of Waste Gases, Part VI II, J.Nucli, Sci. Technol., 17,822, 1980.
- Hongyuan Xi, et al., New experimental results of NO removal from simulated marine engine exhaust gases by Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/urea solutions, Chemical Engineering Journal 362, pp.12-20,2019.
- Yaying Jia et al., Mn-based mixed oxides for low temperature NO<sub>x</sub> adsorber applications, Applied Catalysis A, General 567 pp.90-101,2018.

## 利用鐵鋁錳氧化物吸附水中磷酸鹽 Applications of Fe-Al-Mn Trimetaloxide to Adsorb Phosphate in Aqueous Solution

張鈞瑋1 邱求三2\*

# Chun-Wei Chang<sup>1\*</sup>, Chyow-San Chiou<sup>2\*</sup>

1 國立宜蘭大學環境工程學研究所 碩士班

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: cschiou@niu.edu.tw

## 摘要

磷酸鹽為全球工業及農業排放的主要污染物,如未經過處理直接排放導致海洋及河 川嚴重的優養化,進而對生態造成危害。吸附技術有著去除效率高及操作容易的特性, 且吸附過後的吸附劑有再生能力及磷可回收利用等優勢。本實驗將利用鐵鋁錳氧化物作 為磷酸鹽吸附劑,實驗中將比較鐵、鋁、錳三種金屬的單一/複合氧化物對於磷酸鹽的吸 附能力,並探討吸附劑的 pHzpc、水溶液的 pH、溫度及磷酸鹽濃度對於吸附的影響, 最後進行等溫實驗及動力實驗探討吸附劑的吸附特性。吸附劑合成方法是以氯化鐵、硫 酸鋁及硫酸亞錳等化合物以適當的比例予以共沉澱。

實驗結果顯示:鐵鋁錳氧化物對於磷酸鹽的吸附優於鐵、鋁、錳的單一或雙氧化物。 吸附劑的 pHzpc 約為 6.6。磷酸鹽溶液於 pH = 4 時,為此吸附劑吸附之最佳 pH 值。透 過 Langmuir 和 Freundlich 等溫吸附模式中,鐵鋁錳於 40℃時表現出最大吸附量 32.9 mg/g,吸附反應自由能為 11.41 kJ/mol。動力吸附實驗結果顯示鐵鋁錳吸附實驗較符合 假二階吸附模式,且求得活化能為 1.82 kJ/mole。

關鍵詞:鐵鋁錳、吸附劑、磷酸鹽

99

## 壹、前言

#### 1. 金屬吸附劑

金屬氧化物/氫氧化物對於從水中吸收不同的陰離子是最成功的吸附劑。各種金屬, 例如鋁(Al)、鈰(Ce)、鐵(Fe)、镧(La)、鈦(Ti)和鋅(Zn)已用於合成這些材料[1~6]。金屬 氧化物/氫氧化物的磷酸鹽吸附機制如圖1所示[7]。陰離子與羥基的靜電吸引形成磷酸 鹽或金屬陽離子之間的共價鍵以及配體交換形成磷酸鹽與金屬陽離子之間的共價鍵,並 透過氫鍵來加強。



圖1 金屬氧化物/氫氧化物的磷酸鹽吸附機制<sup>[7]</sup>

有些優異的金屬吸附劑因 在水中時表面為負電荷而不利於捕獲陰離子污染物 [8],例如氧化錳及氫,為改善其吸附能力,可利用兩種金屬的合成來彌補單一劑的不足。

2. 鐵吸附

鐵氧化物與水接觸時,表面的不飽和鍵會產生氫氧化作用,或稱水和作用。藉由氫 氧化作用,使鐵氧化物表面進行吸附或脫附 H<sup>+</sup>或 OH 進而讓表面帶有電性。其表面之質 子化與去質子化作用之離子反應式如下:

 $\equiv$  FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> $\Leftrightarrow \equiv$  FeOH<sub>+</sub>H<sup>+</sup> (1)

$$\equiv$$
 FeOH  $\equiv$  FeOH<sup>-</sup>+H<sup>+</sup> (2)

式中≡FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>、≡FeOH 及≡FeO<sup>-</sup>分別為鐵氧化物表面帶正電、中性以及負電之吸 附位置。當溶液中 pH 值越低時則偏向≡FeOH2 +,反之 pH 值越高則偏向≡FeO-[9]。 因此較低的 pH 值容易吸附水中的陰離子,反之則容易吸附水中陽離子。

3. 鋁吸附

鋁的吸附常使用氧化鋁(又稱活性氧化鋁)做為除磷吸附劑,其機制為氧化鋁表面 於水結合生成氫氧化鋁[Al(OH)],再與磷酸根離子進行交換,生成磷酸鹽,反應如下[10]:

$$Al_2(OH)_3 + 3H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 \tag{3}$$

$$A(OH)_3 + H_2 PO_4^{-} \leftrightarrow AlPO_4 + OH^{-} + 2H_2 O \tag{4}$$

在酸性條件下,氧化鋁表面會帶正電荷,故氧化鋁的吸附式離子交換與靜電吸附的雙重 作用。

4. 錳吸附

氧化錳有著顯著的重金屬吸附能力,其有著較低的表面電荷、高比表面積及多結晶 結構[11]。氧化錳用於吸附陰離子時,因其零電點約在 pH 2-3,這使得氧化錳在接近中 性的環境中,無法有效的吸附磷離子[12]。水中氧化錳酸鹼性反應如下[13]。

$$=MnOH + H^{+} \leftrightarrow =MnOH_{2}^{+}$$
(5)

$$=MnOH + HO^{-} \leftrightarrow =MnO^{-} + H_2O$$
(6)

#### 5. 磷酸鹽介紹

磷是生物生存不可缺少的生命元素之一,並且是施用於作物和田地的肥料的基本成 分,而大部分的磷在生物圈中為單向流動的元素,僅有少部分會在環境中循環。對於人 類來說,除了用在貼近生活的農業、家庭用清潔劑外,更是應用於工業發展,例如:傳 統工業、軍事工業、電子業、醫藥業等。但是未經過處理的磷排放至水中,會導致河川、 湖泊、水庫、土壤及地下水等水體中的磷過量,促使藻類大量繁殖造成優養化進而形成 赤潮[15]。優養化的水體會因溶氧不足導致魚類及水中生物無法生存。

磷酸鹽的吸附,需先知道磷酸鹽在不同的 pH 值下的形式為何,圖2為磷酸鹽在不同 pH 值的形式圖,由圖2可得知,pH 越大時磷酸鹽解離出的氫離子越多,在 pH 值2 以下時,磷酸鹽則以分子狀態存在。由於 pH 為吸附時十分重要的影響因子,故判斷水中磷酸形式亦是處裡磷酸鹽所需了解的重要條件。



圖 2 磷酸鹽在不同的 pH 值下的形式[16]

#### 6. 研究目的

本研究利用合成鐵鋁錳氧化物進行磷酸鹽吸附實驗,先以鐵、鋁、錳三種金屬氧化 物與合成物做吸附比較來探討此吸附劑對磷酸鹽之吸附行為的可行性,再分別以 pH 效 應、等溫實驗、動力實驗來探討吸附劑對磷酸鹽吸附之效果。

## 貳、材料與方法

## 1. 鐵鋁錳材料製備

本實驗鐵鋁錳作法如下:

將莫爾比 3:3:1 的氯化鐵(II)、硫酸鋁、硫酸亞錳溶於水中混合,以氫氧化鈉將其 pH 值調整至 7~8 之間,期間以磁石攪拌器快速攪拌持續一小時。待混合完畢後將溶液靜置 沉澱一段時間,除去上層液並以蒸餾水混合後離心,重複步驟直至上層液電導小於 1mS。最後以 150℃烘乾 24 小時。



圖 3 鐵鋁錳製作流程圖

#### 1. 金屬吸附劑之磷酸鹽吸附比較:

配置 50mL(200mg/L)之磷酸鹽濃度,取鐵鋁錳、鐵錳、鐵鋁、活性氧化鋁、氧化鐵 及氫氧化錳各 0.5g 分別加入分析物中,於 25℃下恆溫震盪 3 小時,過程中 pH 不調整, 反應完後取適當溶液並過濾,測量其殘餘分析物濃度,比較鐵、鋁、錳三種金屬及其氧 化合成物之吸附量。

#### 2. 零電點實驗:

配置 50mL 不同 pH 值(3、4、5、6、7、8、9、10)水溶液,分別放入 1g 吸附劑,以 25℃震盪 24 小時,測量其 pH 變化量後作圖,以 pH 變化量為零的數值為此吸附劑的零 電點。

#### 3. 等溫吸附實驗:

(1) 最佳 pH 值測試:

配置不同 pH 值(2、4、6、8、10)之分析物,取 0.5g 鐵鋁錳加入 50mL 分析物中, 分析物濃度為磷酸鹽(200mg/L),於 25℃下恆溫震盪 3 小時,在震盪過程中維持分析物 pH 值為固定值,反應完後取適當溶液並過濾,測量其殘餘分析物濃度,找出鐵鋁錳對 磷酸鹽溶液最佳吸附 pH 值。

(2) 等溫吸附實驗:

取 0.5g 的鐵鋁錳加入 50mL/pH 值 4 的磷酸鹽溶液中,濃度為磷酸鹽(100、200、 300、400、500mg/L),將溫度控制在 10℃、25℃、40℃下進行恆溫震盪,在震盪過程中 控制 pH = 4,反應完後取適當溶液並過濾,測量其殘餘分析物濃度,

#### 4. 動力吸附實驗:

配置磷酸鹽(500 mg/L)、pH值4,取10g 鐵鋁錳加入1000mL 分析物溶液中,於10 ℃、25℃、40℃下進行2小時動力實驗, pH值以最佳測試結果為設定值。採樣適量溶 液並加入呈色劑反應,測量其殘餘分析物濃度。將數據帶入假一階及假二階反應式,求 得活化能。

#### 叁、結果與討論

#### 1. 金屬吸附劑之磷酸鹽吸附比較

圖 4 為比較鐵鋁錳氧化物與其單一氧化物、雙氧化物之吸附能力比較,可看到鐵鋁 錳氧化物有著較優於其他氧化物之吸附能力,以此證明鐵鋁錳氧化物吸附磷酸鹽的可行 性。



圖 4 金屬吸附劑之磷酸鹽吸附比較

#### 2. 零電點實驗

零電點為物質在溶液中期表面電荷為零時的 pH 值(pHzpc),透過零電點實驗可得知,溶液 pH 大於物質的零電點時,物質表面將會帶負電荷,反之溶液 pH 小於物質零電點時,物質表面則帶正電荷。由於吸附劑表面所帶的正負電荷將會直接影響吸附劑對污染物的吸附能力及效率,因此零電點實驗是吸附實驗前所需探討的條件。



圖 5 為鐵鋁錳經零電點實驗後的結果,由圖 5 可得知鐵鋁錳的零電點約為 pH 6.6。

圖 5 鐵鋁錳經零電點實驗

#### 3. 等溫吸附實驗

#### (1) pH 效應

圖 6 為探討鐵鋁錳於不同 pH 影響下,對水中磷酸鹽的吸附能力。最佳 pH 值測試 實驗為反應條件控制在 pH 值 2、4、6、8、10,溫度控制為 25℃,磷酸鹽濃度 200mg/L, 材料與磷酸鹽溶液比為 0.5g/50mL,時間為 3 小時之環境。

從圖 6 可觀察出, pH = 8 時吸附能力開始有明顯的下降,原因為鐵鋁錳在 pH 值高 於零電點(pH 約 6.6)的溶液中較難吸附陰離子,而 pH = 4 時,因磷酸鹽多以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的分 子型態存於溶液中,較容易被帶正電的鐵鋁錳材料吸附。pH = 2 時則是磷酸鹽約有一半 為 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的分子型態導致吸附能力降低。



圖 6 鐵鋁錳吸附磷酸鹽最佳 pH 實驗數值

## (2) 等溫吸附實驗

吸附劑對不同磷酸鹽濃度分別為100、200、300、400、500 mg/L, pH 固定為4, 溫度條件設定為10℃、25℃、40℃進行等溫吸附實驗,其實驗結果如表1所示。 將表中數據帶入兩種吸附模式(Langmuir 和 Freundlich)進行比較。

(1) Langmuir 吸附模式 : 
$$\frac{m}{x} = \frac{1}{X} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m k_L} \frac{1}{C_e}$$
 (7)

此吸附模式可估算出最大吸附量(Qm, mg/g)。

(2) Freundlich 吸附模式 : 
$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(X) = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$$
 (8)

此吸附模式(n)可以判斷出吸附材吸附污染物的行為(有利、線性或不利吸附)。 其實驗結果如表 1 所示,可以得知鐵鋁錳對磷酸鹽的吸附特性與 Langmuir 吸附模式之 模擬有高度的線性相關特性。在 40°C 時最大吸附量(Q<sub>m</sub>)為 32.9(mg/g)以及 Langmuir 常 數(K<sub>L</sub>)為 0.08(L/mg)。

		Langmuir		Freundlich			
温度	$Q_m(\text{mg g}^{-1})$	KL(Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	$K_F$	R <sup>2</sup>	
10°C	25.575	0.05	0.9527	2.9904	4.366	0.9195	
25°C	31.546	0.10	0.9691	3.6310	10.099	0.8384	
40°C	32.895	0.08	0.9693	2.7137	5.785	0.963	

表1 鐵鋁錳吸附磷酸鹽之等溫吸附數據

依照表 1 之結果,將所求得各溫度下之自由能列於表 2,依據 Jaycok and Parfitt[17] 的理論,物理吸附的△G°為0~-20 kJ/mol,化學吸附則為-80~-400 kJ/mol,則可看出 在 10、25、40℃等溫度下,可得知鐵鋁錳對吸附磷酸鹽之反應皆屬物理吸附。

利用 Van't Hoff 熱力學方程式可計算出  $\Delta G^{\circ}$  (自由能),如下式:

$$\Delta G^{o} = -RT \cdot \ln(K_{L}) \tag{9}$$

表 2 鐵鋁錳吸附磷酸鹽在於 10℃、25℃、40℃所求得之自由能

溫度(T)	自由能(kJ/mol)
10°C	-9.2
25°C	-11.4
40°C	-11.4

#### 4. 動力吸附實驗

動力吸附實驗為在特定時間點內分別對吸附磷酸鹽的濃度變化值,代入假一階 (pseudo-first-order model)及假二階(pseudo-second-order model)吸附模式,計算其相關 性,求得各條件下之反應速率常數,並求得活化能。

由表 3 得知鐵鋁錳對於假二階有較高的相關性,並帶入 Arrhenius 方程 式:*lnk=lnA-Ea/RT*,求得反應活化能(E<sub>a</sub>)為 1.817 kJ/mol。根據 Spark[18]的觀點。E<sub>a</sub>小於 42 kJ/mole 為物理吸附,大於 42 kJ/mole 表示為化學吸附,故鐵鋁錳吸附磷酸鹽為物理 吸附。

衣 3 鐵站麵到一种酸豐之 助力 发时								
Treatments		r <sup>2</sup>		Rate Constants	Activation energy			
Treaments		1 <sup>st</sup> order	$2^{nd}$ order	$k_2(g mg^{-1} min^{-1})$	E <sub>a</sub> (kJ/mole)			
	10°C	0.8523	0.9507	0.0037				
Temperature	25℃	0.8706	0.9996	0.0585	1.82			
	<b>40°</b> C	0.7415	0.9870	0.0040	-			

53 鐵鋁錳對磷酸鹽之動力吸附

## 肆、結論

有關於鐵鋁錳氧化物吸附磷酸鹽之研究,結果可歸納如下:

- 從鐵、鋁、錳單一/複合金屬氧化物對磷酸鹽吸附效率比較,可以得知鐵鋁錳氧化物 吸附磷酸鹽能力較優於單一或雙氧化物。
- 2. 透過零電點實驗得知鐵鋁錳在 pH = 6.6 以下時表面帶正電,並由最佳 pH 效應得知, 鐵鋁錳氧化物在 pH = 4時,對水中磷酸鹽的吸附能力最佳,去除率達 92.4%。
- 透過等溫吸附實驗,可以得知鐵鋁錳吸附特性與 Langmuir 吸附模式之模擬有高度的線性相關特性。在 40°C 時最大吸附量(Q<sub>m</sub>)為 32.9(mg/g)以及 Langmuir 常數(K<sub>L</sub>)為 0.08(L/mg),而 10、25、40℃等溫度下皆為物理吸附。
- 4. 鐵鋁錳吸附磷酸鹽的反應,可用假二階動力模式加以模擬,且可求得反應活化能(Ea)
   為 1.82 kJ/mol 表示為物理吸附。
- 5. 鐵鋁錳氧化物吸附磷酸鹽的機制主要為正負電吸引的物理吸附。

## 伍、參考文獻

- Seiki Tanada, Mineaki Kabayama, Naohito Kawasaki, Toru Sakiyama, Toru Sakiyama, Takeo Nakamura, Mamiko Araki, Takamichi Tamura."Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide". Journal of Colloid and Interface Science, Volume 257, Issue 1, 1 January 2003, Pages 135-1401 January 2003, Pages 135-140,(2003)
- Wei Gu,Qiang Xie,Mingchao Xing,Deyi Wu."Enhanced adsorption of phosphate onto zinc ferrite by incorporating cerium" Chemical Engineering Research and Design,Volume 117, January 2017, Pages 706-714,(2017)
- Shiori Nagoya, Shiori Nakamichi, Yoshinori Kawase, "Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by zero-valent iron: A novel kinetic model for electrostatic adsorption, surface complexation and precipitation of phosphate under oxic conditions", Separation and Purification TechnologyVolume 2181 July 2019Pages 120-129,(2019)
- L. Chen, Y. Li, Y. Sun, Y. Chen, J. Qian"La(OH)3 loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability"Chem. Eng. J., 360 (2019), pp. 342-348,(2019)
- S.A. Kang, W. Li, H.E. Lee, B.L. Phillips, Y.J. Lee. "Phosphate uptake by TiO2: batch studies and NMR spectroscopic evidence for multisite adsorption".J. Colloid Interface Sci., 364 (2011), pp. 455-461,(2011).
- 6. Wei Gu, Qiang Xie, Chongyang Qi, Lianqin Zhao, Deyi Wu. "Phosphate removal using zinc

ferrite synthesized through a facile solvothermal technique".Powder Technology,Volume 301, November 2016, Pages 723-729,(2016).

- Hugo Bacelo, Ariana M. A. Pintor, Sílvia C. R. Santos, Rui A. R. Boaventura, Cidália M. S. Botelho, "Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water", Chemical Engineering JournalVolume 3811 February 2020Article 122566,(2020)
- Ruiting Liu, Lina Chi, Xinze Wang, Yanming Sui, Yuan Wang, Hamidreza Arandiyan, "Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water", Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 6, Issue 4, August 2018, Pages 5269-5286,(2018)
- 張進祥, "纖鐵礦及水合鐵礦吸附水中磷酸鹽之研究" 嘉南藥理科技大學環境工程 與科學系碩士論文,2009
- Xuandong Dang, Yufei Li, Wenrong Ran, Hang Zhang, Siman Huang, "Phosphate Removal from Dynamic Water by Activated Alumina", Advances in Environmental Protection, Vol.07 No.02(2017), Article ID:20321,6 pages 10.12677/AEP.2017.72019,.(2017).
- 11. Md. Aminul Islam, Michael J. Angove, David W. Morton, Biplob Kumar Pramanik, Md. Rabiul Awual, "A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite", Journal of Environmental Chemical EngineeringIn press, corrected proofAvailable online 9 November 2019Article 103515103515,(2019)
- Bingcai Pan, Feichao Han, Guangze Nie, Bing Wu, Kai He, Lv Lu, "New Strategy To Enhance Phosphate Removal from Water by Hydrous Manganese Oxide", Environmental Science & Technology 2014, 48, 9, 5101-5107
- Marius Gheju, Ionel Balcu, Giannin Mosoarca, "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO<sub>2</sub>", Journal of Hazardous MaterialsVolume 310, 5 June 2016, Pages 270-277(2016)
- 14. Xiaoli Du, Qiang Han, Junqi Li, Haiyan Li, "The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe–Mn oxide adsorbent", Journal of the Taiwan Institute of Chemical EngineersVolume 76July 2017Pages 167-175,(2017).
- 15. Theodore J. Smayda, "Complexity in the eutrophication–harmful algal bloom relationship, with comment on the importance of grazing", Harmful AlgaeVolume 8, Issue 1December 2008Pages 140-151,(2008).
- Delaney P., McManamon C., Hanrahan J. P., Copley M. P., Holmes J. D., Morris M. A., "Development of chemically engineered porous metal oxsides for phosphate removal" Journal of hazardous Materials 185:382-391, (2011)
- 17. Jaycok, M. J.; Parfitt, G. D.; "Introduction to Interfaces and the Forces Involved in Their Formation.", Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood., West Sussex, England, (1981).
- 18. Sparks, D. L., "Kinetics of Soil Chemical Processes.", Academic Press: San Diego, CA, (1989).

## TFT-LCD 廢玻璃調質廢噴砂水熱合成中孔 Al-MCM-41 對環境調濕性能之研究

The environmental humidity control performance of TFT-LCD waste glass and sandblasting waste to synthesis mesoporous Al-MCM-41 by hydrothermal process

林凱隆<sup>1\*</sup> 林雅雯<sup>2</sup> 陳巧穎<sup>3</sup>鄭大偉<sup>4</sup>

Kae-Long Lin<sup>1</sup> Ya-Wen Lin<sup>2</sup> Chiao-Ying Chen<sup>3</sup> Ta-Wui Cheng<sup>4</sup>

1國立宜蘭大學環境工程研究所 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

2 國立台北科技大學資源工程研究所 博士生

Ph. D candidate, Institute of Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

3國立宜蘭大學環境工程研究所 碩士

Master, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

4國立台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

\* Corresponding author: <u>kllin@niu.edu.tw</u>

#### 摘要

本研究以水熱合成法合成,由光電業廢棄物TFT-LCD廢玻璃 (Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display, TFT-LCD)作為基材,藉由廢噴砂 (Sandblasting Waste)進行調質, 以鹼熔溫度為 450°C及鹼劑添加量為 1.5 比例,萃取其矽酸鹽源與矽鋁酸鈉形式作為上 澄液進行水熱法合成,並變化不同液固比為 (5、10)及水熱溫度為 (90°C、105°C、120°C) 製備中孔AI-MCM-41 調濕材料。並利用XRF、FTIR、SEM、<sup>27</sup>AI NMR及BET等精密儀 器進行分析。結果顯示:各材料之毒性特性溶出試驗 (TCLP)皆符合法規標準,故具資 源化再利用之潛力。研究結果顯示:以水熱溫度為 120°C製備的AI-MCM-41 中孔材料, 具最高之比表面積 1260 m<sup>2</sup>/g及孔徑分佈為 3-4 nm;而藉由 <sup>27</sup>AI NMR顯示鋁質以Td-AI 形式全數存在於AI-MCM-41 中孔材料骨架內,並以四面體方式存在;將AI-MCM-41 中 孔材料作為調濕材料,同時符合日本工業法規JIS A 1475 調濕建材法規之標準平均平衡 含水率 (>5 kg/m<sup>3</sup>)之規範,故利用光電產業之廢棄物來合成取代價格昂貴之商用 AI-MCM-41,係較為經濟之方式,新穎方法進一步應用擴到其它類型的含矽質之產業廢 棄物及且可大規模生產提高其附加價值之中孔調濕材料,以應用於保護環境。

#### 關鍵詞: TFT-LCD廢玻璃、廢噴砂、水熱合成法、Al-MCM-41、調濕材料

壹、前 言

光電業為目前國家技術發展關鍵之一,而我國在兩兆雙星核心優勢產業政策下,成 為薄膜式液晶顯示器面板主要生產國家之一<sup>[1]</sup>。在科技進步同時,網際網路與通訊技術 的急遽發展,資訊化逐漸普及,使產品輕量化為消費者追求之目標,進而帶動攜帶方便 的 3C產品因應而生<sup>[2]</sup>,致使TFT-LCD液晶面板於資訊市場需求量大幅提升,進而取代 傳統的陰極射線管 (Cathod Ray Tube, CRT)顯示器。根據NPT面板研究機構預測 2020 年 將衍生 514 萬噸TFT-LCD廢玻璃亟待處理處置;而眾所皆知太陽能量取之不盡用之不 竭,且隨著人類文明發展迅速,環保意識抬頭,致使國際間日益重視溫室效應、臭氧層 破洞、生物瀕臨絕種等環境議題。根據研究顯示,2025 年太陽能光電產能約為 800 Mn<sup>2</sup>, 其中廢噴砂之產生主要來自於太陽能電池產業上游段矽材及矽晶片製程中,由於晶種於 拉晶爐中成長出一單晶矽碇,其切割過程中產生之大量矽廢料,可利用噴砂原理進行處 理,以減少矽原料之耗損及浪費,故衍生大量廢噴砂須處置,且根據行政院環保署 107 年全國事業廢棄物申報物種統計顯示廢噴砂產量為 1,230 公頓<sup>[3]</sup>。目前在台灣由於廢噴 砂受到較多之法規限制,較少其它廢棄物再利用方式。因此,若能同時發展上述兩種光 電產業廢棄物之新穎再利用方式,且能全資源化再利用,即可達搖籃至搖籃 (Cradle to Cradle)概念,實現工業循環之目標,將為最佳去化管道。

而由於 1992 年美孚研究公司發現M41S系列的中孔材料,已吸引許多研究學者最廣 泛,作為吸附劑、催化劑及載體之奈米結構材料之興趣,因其具規則結構、大比表面積 及均匀的孔徑。儘管純MCM-41 具此特性,但因它導熱性、水熱穩定性相對較差及生產 成本偏高,因此限制其於工業上的應用。而根據以往文獻顯示,鋁摻入MCM-41的框架 可導致布朗斯特酸位點形成,使材料表現較好的吸附親合性<sup>[4]</sup>。此外,台灣屬於亞熱帶 海島型氣候,終年溫暖潮濕,炎熱的氣候與潮濕的水汽,容易造成黴菌的孳生,根據日 本學者福水浩史表示,人體最舒適的相對濕度範圍為 40-70%,若能利用廢棄物製備具 有調濕性能之中孔Al-MCM-41,主要可調節環境的濕度並降低環境中各種污染,不需要 耗費能源或使用其他設備,只要利用毛細現象的原理,材料本身具有的吸濕與放濕特性 進行室內濕度調節,達到控制濕度的目的<sup>[5]</sup>。以往MCM-41 中孔材料主要以矽酸鹽及矽 鋁酸鹽價格昂貴的化學藥劑進行合成,使製造及生產成本較高,故本研究利用TFT-LCD 廢玻璃作為矽源基底材料;廢噴砂作為調質材料萃取矽鋁源,作為取代合成時所需之矽 酸鹽及矽鋁酸鹽,且同時能合成中孔Al-MCM-41,並增強其導電性及水熱穩定性,利用 此方法具有豐富資源,低成本及對環境友好的優點。且目前為止甚少報導使用TFT-LCD 廢玻璃及廢噴砂等光電業廢棄物作為合成Al-MCM-41 中孔材料,各種操作參數,包括 液固比變化及水熱溫度對於合成中孔Al-MCM-41 的影響,並作為評估中孔Al-MCM-41 其吸濕性能是否符合日本工業法規JIS A 1470 調濕建材法規之標準進行評估。

## 貳、實驗方法

#### 1. 實驗材料與方法

本研究所使用TFT-LCD廢玻璃取自中部某資源回收工廠。廢噴砂來自中部某太陽能 科技公司。此外,為確保本研究所採集之TFT-LCD廢玻璃及廢噴砂作資源化具代表性, 本研究採取大量採樣 (採集 100 公斤以上),置入球磨機中研磨 24 小時後,以 200 mesh 之篩網過篩,藉此平均粒徑,作為製備合成Al-MCM-41 分子篩之實驗材料。TFT-LCD 廢玻璃及廢噴砂依環檢所公告之NIEA R208.03C標準方法測得材料之pH值,並以比重瓶 法測量材料於煤油中之比重;另使用篩分析法分析實驗材料之粒徑分佈。本研究分別使

2020 資源與環境學術研討會

用NIEA R355.00C和NIEA R201.14C之方法,以火焰式原子吸收光譜儀 (FLAA)測定材料 之重金屬總量及重金屬TCLP溶出濃度。合成Al-MCM-41 分子篩之實驗材料主要為十六 烷基三甲基溴化銨 (CTAB)、氫氧化鈉、硫酸、氨水及去離子水。

本研究製備Al-MCM-41 分子篩之實驗方法,係以TFT-LCD廢玻璃與廢噴砂進行調 質,且利用鹼熔溫度 450℃;鹼劑添加量則為 1.5,將提取其矽源與銘源。並添加少量 CTAB作為界面活性劑和 30 mL去離子水及氨水混合攪拌得之溶液。並以液固比為 (5、 10、20)所得之矽鋁酸鈉溶液緩慢加入至CTAB水溶液中進行攪拌,使用 1M 硫酸調節其 pH值,混合溶液經攪拌後置入於高溫高壓釜中,並以水熱溫度 (90℃、105℃、120℃) 進行水熱反應 48 小時。最後,所得固體產物經去離子水洗滌並過濾後,於 105℃ 以20℃) 進行水熱反應 48 小時。最後,所得固體產物經去離子水洗滌並過濾後,於 105℃ 以箱中 乾燥。經煅燒 550℃後以除去界面活性劑之模板。並根據日本工業規範JIS A 1470 之濕 度應答法的實驗步驟,測試中孔Al-MCM-41 在相對濕度 53-75%的吸放濕速度;將中孔 Al-MCM-41 放入相對濕度 53%的環境達到飽和,再置入環境相對濕度為 75%下,連續 監控 24 小時,最後置入環境相對濕度為 53%下,進行連續 24 小時監控,最後求得單位 面積於不同時間下中孔Al-MCM-41 的吸濕量是否符合日本工業法規JIS A 1470 調濕建 材法規之標準吸濕量 (>29 g/m<sup>2</sup>)之規範。

#### 2. 表面特性

Al-MCM-41 分子篩之中孔結構藉由X-ray 粉末繞射儀分析 (D8AXRD)資料處理軟 體及完整之JCPDS資料,以利材料之晶相物種型態鑑定,繞射角度於 20=1-8°進行紀錄 及確認;傅立葉轉換紅外線光譜紀錄波數位置以瞭解所合成Al-MCM-41 分子篩內部結 構之鍵結,其量測波數範圍為 400-4000 cm<sup>-1</sup>處;並以XRF螢光分析儀 (RIX 2000)測定 原材料之化學元素組成;此外,藉由場發射槍穿透式電子顯微鏡 (FE-TEM),主要觀 察所合成之Al-MCM-41 之形狀、大小及孔洞結構;並配合氮氣吸附脫附確認中孔 Al-MCM-41 之等溫線,進行中孔特性之研究,且經由BET法測定比表面積,同時透過 BJH法計算其孔徑分佈。

## 叁、結果與討論

#### 1. 基本材料特性

表 1 為各材料之基本物理性質。由表 1 得知,TFT-LCD廢玻璃及廢噴砂之pH值為 9.09 及 10.10。因此,可得知TFT-LCD廢玻璃及廢噴砂皆為偏鹼性的材料;另外,TFT-LCD 廢玻璃及廢噴砂之比重分別為 2.85 及 2.89。圖 1 為各材料之篩分析試驗結果。結果顯示 TFT-LCD廢玻璃之粒徑主要分佈於 19-105 μm,約為 99.8%;廢噴砂之粒徑主要分布於 19-177 μm,約為 95.09%。

				1.1		
Sampla	pH (1 : 10)	Specific	Density	Moisture	Fineness	
Sample		Gravity	$(g/cm^3)$	(%)	$(m^2/kg)$	
TFT-LCD Waste Glass	9.09	2.85	2.17	0.01	253	
Sandblasting Waste	10.10	2.89	2.79	0.01	177	

表1TFT-LCD廢玻璃與廢噴砂之基本特性



圖 1 TFT-LCD 廢玻璃及廢噴砂之粒徑分布分析

表 2 為各材料之化學組成分析。TFT-LCD廢玻璃主要成分為SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及CaO, 分別佔 69.70%、15.30%以及 8.45%;而廢噴砂主要成分以SiO<sub>2</sub> 及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為主,分別為 70.10% 及 13.90%。其中TFT-LCD廢玻璃主要來自玻璃基板之裁切料,而SiO<sub>2</sub> 及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為共同構成玻璃網絡結構的主體,故本研究藉由TFT-LCD廢玻璃及廢噴砂進行調質,使 其具備足夠之矽源及鋁源,以合成Al-MCM-41 分子篩,並同時兼具低成本及資源再利 用之效能。

Composition	TFT-LCD	Sandblasting
(%)	Waste Glass	Waste
$SiO_2$	69.70	70.10
$Al_2O_3$	15.30	13.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	7.72
CaO	8.45	1.31
MgO	0.77	-
$TiO_2$	0.22	5.82

表2 材料之化學組成

#### 2. 重金屬總量與溶出濃度

表 3 為各材料之重金屬總量及溶出濃度。重金屬總量分析結果顯示,TFT-LCD廢玻 璃之重金屬總量以Zn為主,其含量為 160 mg/kg,其來源主要應為面板蝕刻槽中之導線。 廢噴砂中重金屬總量以Cr為主,係因太陽能板上之鍍層,經噴砂處理所導致,其含量為 90 mg/kg,其次為Zn及Cu含量,分別為 65 mg/kg及 25 mg/kg。本研究另以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測試並以FLAA測定各材料之 重金屬溶出濃度,其結果如表 3 所示。TCLP重金屬溶出結果顯示,TFT-LCD廢玻璃及 廢噴砂之Zn溶出量分別為 0.1 mg/L及 0.8 mg/L之重金屬溶出。TCLP溶出試驗結果顯示, 各材料之重金屬溶出量皆符合法規標準,故TFT-LCD廢玻璃及廢噴砂皆具資源化之潛力。

衣 JIII-LUD 微吸物兴傲 具少人里並圖 德里及IULI 俗山 很反									
Total Metal (mg/kg)	Pb	Cr	Cu	Zn	Cd	Ni			
TFT-LCD Waste Glass	N.D.	N.D.	N.D.	160	N.D.	N.D.			
Sandblasting Waste	N.D.	90	25	65	N.D.	10			
TCLP (mg/L)	Pb	Cr	Cu	Zn	Cd	Ni			
TFT-LCD Waste Glass	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	N.D.			
Sandblasting Waste	N.D.	N.D.	N.D.	0.8	N.D.	N.D.			
Regulatory Limits	5.00	5.00	15.00	—	1.00	_			

表 3 TFT-LCD廢玻璃與廢噴砂之重金屬總量及TCLP溶出濃度

N.D.:Pb<0.015 mg/L; ; Cd<0.021 mg/L; Ni<0.112 mg/L

## 3. Al-MCM-41 中孔分子篩之FTIR鍵結分析

根據Guangjian等人研究指出,FTIR可用來觀察所合成之Al-MCM-41 的化學鍵結情 形及有機官能基鑑定<sup>[6]</sup>。故本研究藉由傅利葉紅外線光譜儀 (FTIR)量測所合成之 Al-MCM-41 分子篩其特定化學鍵振動變化情形。圖 4 為SGA合成Al-MCM-41 其FTIR鍵 結情形。由圖中得知,當液固比為5時,SGAa1、SGAa2及SGAa3所合成之Al-MCM-41, 在波數於 3441 cm<sup>-1</sup> 處及 1634 cm<sup>-1</sup> 處位置主要為表面矽烷醇基團及吸水性分子團顯示 Si-OH峰存在與吸附水分子所致;而由圖中得知,隨著液固比提升為10及20時,SGAb3 及SGAc3所合成之Al-MCM-41 其強度有下降之趨勢,係因當Si-OH吸收峰的強度降低, 會同時導致Si-O-Si基團的非對稱伸縮震動強度增強,故與Si-OH基團縮合反應相關促使 Si-OH基團含量降低,而Si-O-Si網絡結構含量有所增加;而當水熱溫度為 90℃時, SGAa<sub>1</sub>、SGAb<sub>1</sub>及SGAc<sub>1</sub>所合成之Al-MCM-41,在波數於 459 cm<sup>-1</sup>處彎曲振動及於 796 cm<sup>-1</sup>處對稱伸縮,主要係因Si-O-Si框架振動所導致,而隨著水熱溫度逐漸上升至 105℃ 及 120℃時,位於兩者波數位置有明顯強度下降之現象,而圖中得知,界面活性劑相關 吸收帶位於 2921、2851 及 1485 cm<sup>-1</sup>處幾乎消失,表示界面活性劑經鍛燒後已無存在於 合成Al-MCM-41 樣品中,有機物質已被去除;其中在 1082 cm<sup>-1</sup> 非對稱伸縮、799 cm<sup>-1</sup> 對稱伸縮及 459 cm<sup>-1</sup> 彎曲震動為Si-O-Si框架震動所致,存在Al-MCM-41 特徵吸收峰表 示材料結構並無因鍛燒後損壞[7]。





圖 4 所合成Al-MCM-41 中孔分子篩其FTIR鍵結情形 (a) L/S=5; (b) L/S=10; (c) L/S=20

#### 4. Al-MCM-41 型態變化之微觀特性

本研究所合成之Al-MCM-41 中孔分子篩,係利用場發射槍穿透式電子顯微鏡 (FEI-TEM) 觀察,對於孔洞結構變化進行探討,並藉以TEM 進一步觀察其孔隙通道形 式與結構分佈情形。圖 5 為SGA所合成中孔分子篩之TEM觀察。由圖 5 (c)為當水熱溫度 為 120℃時,液固比分別為 5 時,SGAa、顯示出由於Al含量較高,故導致其皆結晶性有 出現蟲洞中孔材料現象,孔洞有序性較差;而圖 5 (f)、(i)為液固比為 10 及 20 時, SGAb3 及SGAc3 隨著液固比增加時,顯示出有序性較高之六邊形中孔結構的形成;而由圖 5 (a) 中得知,當液固比為 5、水熱溫度為 90℃時, SGAa1 所合成之Al-MCM-41 中孔分子篩, 係因由於水熱溫度較低,故造成微胞結構不易形成,孔洞結構較不明顯其孔徑大小為 3.92 nm;而隨著水熱溫度提升至 120℃, SGAa3 所合成之Al-MCM-41 中孔分子篩,其 結晶性較佳,故水熱溫度增加則能促使孔洞結構較為明顯其孔徑大小為 3.41 nm;此外, 當液固比為10、水熱溫度為90℃時,SGAb」所合成之Al-MCM-41 中孔分子篩,其孔洞 孔徑約為 3.67 nm,係由於二氧化矽縮合和細微結構形成之間速率達至平衡,故於縮合 '速率較高,而出現均勻孔隙及蜂巢狀六角形結構,此結果與XRD結果一致;圖5(g)-(i) 為當液固比為 20、水熱溫度為 120℃時, SGAc3 所合成之Al-MCM-41 中孔分子篩,其 孔隙相鄰邊緣之間的距離為 3.13 nm; 綜合上述得知, 逐漸增加液固比為 20 時、水熱溫 度提升至 120℃時,其六角結構較為明顯排列有序,且AI含量對AI-MCM-41 中孔有序六 角陣列形成並沒有不良影響,並與Yang等人研究利用膨潤土合成有序中孔材料 Al-MCM-41 結果一致, Al-MCM-41 皆有序中孔和常規的二維六邊形孔隙結構<sup>[6]</sup>。



(a)  $90^{\circ}C - L/S = 5$ 

(b)  $105^{\circ}C - L/S = 5$ 

(c)  $120^{\circ}C - L/S = 5$ 

2020 資源與環境學術研討會



圖 5 所合成Al-MCM-41 中孔分子篩之TEM觀察

#### 5. Al-MCM-41 之氮氣吸脫附曲線

圖 6 為SGA之氮氣等溫吸脫附曲線。圖 6 中顯示,當液固比為 5 時、水熱溫度為 120 ℃時,SGAa<sub>3</sub>之中孔Al-MCM-41 相較於液固比為 10 及 20 時,SGAb<sub>3</sub>及SGAc<sub>3</sub>之中孔 Al-MCM-41 於低相對壓力為 0.2-0.3 時,皆觀察到孔壁上的單層及多層吸附所引起;而 當相對壓力於 0.3-0.4 時,隨著水熱溫度由 90℃提升至 120℃時,不同液固比時有急遽 上升之現象,為毛細管凝聚所致;且於高相對壓力為 0.5-0.9 時,所合成之Al-MCM-41 皆具平板狀有輕微傾斜,係因顆粒外表面的多層吸附相關聯。而對應於表 4 為SGA合成 Al-MCM-41 之結構特性分析,顯示當液固比為 5 至 20 時,SGAa、SGAb及SGAc之 Al-MCM-41 之氦氣吸附量,其比表面積範圍分別介於 506-587 m<sup>2</sup>/g、733-795 m<sup>2</sup>/g及 781-1013 m<sup>2</sup>/g皆屬第IV型等溫線為典型中孔材料之特徵,同時具有較佳之吸附性能<sup>[8]</sup>。





圖 6 SGA之氮氣等溫吸脫附曲線 (a) L/S=5; (b) L/S=10; (c) L/S=20

Sample	Si/Ala	Hydrothermal	Surface	Pore	Pore	d100 <sup>b</sup>	a0 <sup>C</sup>	$W.t^d$
	Molar	Temperature	Area	Volume	Diameter	(nm)	(nm)	(nm)
	Ratio	(°C)	$(m^2/g)$	$(cm^3/g)$	(nm)			
SGA1	26.4	90	511	0.51	3.63	3.67	4.24	0.72
SGA2	26.4	105	506	0.53	3.71	3.85	4.45	0.82
SGA3	26.4	120	587	0.65	3.52	4.06	4.69	0.82
SGA4	41.8	90	795	0.73	3.40	3.67	4.24	0.84
SGA5	41.8	105	733	0.62	3.04	3.67	4.24	1.20
SGA6	41.8	120	780	0.71	3.28	4.06	4.69	1.41
SGA7	56.3	90	781	0.74	3.26	4.06	4.69	1.43
SGA8	56.3	105	870	0.78	3.18	4.06	4.69	1.51
SGA9	56.3	120	1013	0.97	3.05	3.85	4.45	1.40

表4SGA合成Al-MCM-41之結構特性分析

此外,本研究藉由BJH (Barrett、Joyner和Halenda)法以獲得中孔Al-MCM-41 之孔徑 大小分佈曲線。由圖 7 中得知,所合成之中孔Al-MCM-41 孔徑大小分布主要皆介於 3-4 nm之間,表示所合成之Al-MCM-41 中孔分子篩具有窄的孔徑分佈,證實成功合成具有 均勻的中孔材料之孔徑分布。而圖 7 (a)當液固比為 5 時,SGAa<sub>1</sub>-SGAa<sub>3</sub> 所合成的 Al-MCM-41 中孔分子篩,其孔體積介於為 0.4-0.5 cm<sup>3</sup>/g之間;圖 7 (c)顯示當液固比為 20 時,SGAc<sub>1</sub>-SGAc<sub>3</sub>所合成中孔Al-MCM-41,其孔體積介於 0.9-1.4 cm<sup>3</sup>/g之間。綜合上 述得知,隨著液固比及水熱溫度的增加高達可形成具效益合成井然有序之中孔結構,所 合成之Al-MCM-41 中孔分子篩之孔體積及比表面積隨之上升,並可獲得最高之孔體積 為 0.97 cm<sup>3</sup>/g及高比表面積為 1013 m<sup>2</sup>/g,故製備SGA中孔Al-MCM-41,其水熱溫度以 120℃時為最佳條件。

2020 資源與環境學術研討會



圖 7 SGA所合成Al-MCM-41 其孔徑大小分佈 (a) L/S=5; (b) L/S=10; (c) L/S=20

#### 6. Al-MCM-41 之 48 小時吸放濕性能

圖 8 為SGA所合成中孔Al-MCM-41 於 48 小時之連續吸放濕試驗結果。圖 8 (a)顯示, 當液固比為5時、水熱溫度為120℃時,SGAa之中孔Al-MCM-41其24小時吸濕量介於 149.91 g/m<sup>2</sup>;圖 8 (b)當液固比為 10 時、水熱溫度為 120℃時, SGAb之中孔Al-MCM-41 其 24 小時吸濕量介於 161.41 g/m<sup>2</sup>;此外,圖 8 (c)當液固比為 20 時、水熱溫度為 120℃ 時,SGAc之中孔Al-MCM-41 其 24 小時吸濕量介於 186.67 g/m<sup>2</sup>,而當水熱溫度由 90℃ 提升至 120℃時,合成之SGAc<sub>1-3</sub> 中孔Al-MCM-41 其 24 小時吸濕量介於 69.48 -186.67 g/m<sup>2</sup>,由上述得知,中孔Al-MCM-41之吸濕量隨液固比的增加而提升;且隨水熱溫度由 90℃-120℃所合成之中孔Al-MCM-41 其比表面積隨之增加,故吸濕量相對逐漸提升之趨 勢。有學者利用調濕材料矽藻土、蒙脫石、海泡石及沸石應用於水泥質複合材料之探討 <sup>[9]</sup>,結果顯示:其調濕水泥樣品 (BD1-BZ3)吸濕量範圍介於 75-84.80 g/m<sup>2</sup>;此外, 焚化鍋 爐灰摻配坡縷石與廢玻璃燒製高性能調濕陶瓷綠建材之研究<sup>[10]</sup>,結果顯示:鍋爐灰 10%、廢玻璃 70%及坡縷石 20%(實驗編號:GAF-721), 在 750℃燒結溫度下,燒結體其 最佳吸濕量為 59.59 g/m<sup>2</sup>,由上述得知,目前甚少研究利用中孔Al-MCM-41 作為調濕 材料之應用,故本研究以TFT-LCD廢玻璃及廢噴砂經調質,所得之SGAb及SGAc於不同 水熱溫度下所合成之中孔Al-MCM-41,其吸濕量為70-186.70 g/m<sup>2</sup> 明顯優於上述兩位學 者所研究之調濕材料,且同時符合日本工業規範調濕建材JISA 1470-1 法規之標準。



圖 8 SGA所合成Al-MCM-41 其 48 小時連續吸放濕試驗

肆、結 論

本研究利用純TFT-LCD廢玻璃調質廢噴砂作為合成中孔Al-MCM-4 調濕性材料,並 建立以變化液固比及水熱溫度對於合成Al-MCM-41 中孔材料之微觀特性和吸濕性能之 分析。實驗結果分述如下:

- 1. TCLP溶出試驗結果顯示,各材料之重金屬溶出量皆符合法規標準,故純TFT-LCD 廢玻璃及廢噴砂皆具資源化之潛力。
- 本研究所使用之純TFT-LCD廢玻璃作為基底材料,其能提供良好之SiO2含量為69.7%,並以廢噴砂作為調質材料,其SiO2含量分別為70.1%及Al2O3為13.9%。顯示出純 TFT-LCD廢玻璃可提供做為矽源,作為合成Al-MCM-41之Si基底,並經調質後使鋁 進入於骨架內使形成矽鋁氧化物,並提高其結構穩定性。
- BET分析顯示,SGA所提供孔容積的孔徑大小分布介於3-4 nm為主,並有窄孔徑分佈,表示孔洞高均勻性,而具高比表面積為1013 m<sup>2</sup>/g,且為第IV型中孔材料之等溫吸附曲線。
- FTIR分析顯示於波數為1232 cm<sup>-1</sup>、1228cm<sup>-1</sup>及1226 cm<sup>-1</sup>處皆出現,屬於表面官能基 Si-O-Si基團的非對稱伸縮震動,此波數為中孔材料之特性所產生之官能基。

- TEM分析顯示,當水熱溫度為120℃時,SGA合成Al-MCM-41中孔材料相較於90℃ 及105℃有較為明顯之六邊形孔洞結構出現。
- 6. 當液固比為10-20時,於水熱溫度為90℃-120℃之SGA合成中孔AI-MCM-41皆符合日本工業規範調濕建材JIS A 1470-1法規標準。

## 參考文獻

- [1] 許皓翔(2010):「TFT-LCD 廢玻璃以鹼激發方式製成防火材料之研究」,國立宜蘭大 學環境工程研究所碩士論文。
- [2] 張仁杰(2011):「廢玻璃混合廢棄多孔材料燒製多孔陶瓷對環境調濕性能之研究」, 國立宜蘭大學環境工程研究所碩士論文。
- [3] 行政院環境保護署, http://www.epa.gov.tw/, 2015。
- [4] Ghorbani, F., H. Younesi, Z. Mehraban, M.S. Celik, A.A. Ghoreyshi, M. (2013). Preparation and Characterization of Highly Pure Silica from Sedge as Agricultural Waste and its Utilization in the Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 44, 821-828.
- [5] Fagan, J.G., and Amarakoon, V.R. (1993). Humidity Sensors. American Ceramic Society Bulletin, 72, 119.
- [6] Wang, G., Y. Wang, Y. Liu, Z. Liu, Y. Guo, G. Liu, G. Yang, M. Xu, Wang, L. (2009). Synthesis of Highly Regular Mesoporous Al-MCM-41 from Metakaolin. Applied Clay Science, 44, 185-188.
- [7] Alam, N., and Mokaya, R. (2008). Crystalline Mesoporous Silicates from Layered Precursors. Journal of Materials Chemistry, 18, 1383-1391.
- [8] Kang, F., Wang, Q. Xiang, S. (2005). Synthesis of Mesoporous Al-MCM-41 Materials Using Metakaolin as Aluminum Source. Materials Letters, 59, 1426-1429.
- [9] 孫天明(2008):「調濕材料應用於水泥質複合材料之探討」,臺灣海洋大學河海工程 學系碩士班碩士論文。
- [10] 黃啟賓(2015):「焚化鍋爐灰摻配坡縷石與廢玻璃燒製高性能調濕陶瓷綠建材 之研究」,淡江大學水資源及環境工程學系碩士班碩士論文。
# 蘭陽平原地下水鐵錳結垢潛勢研析 An Evaluation on the Potential of Iron and Manganese Fouling in the Groundwater of Lanyang Plain, Taiwan

王俊方1 陳維佑2 郭宇婷2 江漢全3\*

Chun-Fang Wang<sup>1</sup> Wei-Yu Chen<sup>2</sup> Yu-Ting Guo<sup>2</sup> Hann-Chyuan Chiang<sup>3</sup>

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 預研生

Undergraduate Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

3 國立宜蘭大學環境工程學系 名譽教授

Emeritus Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

\* Corresponding author: <u>hcchiang@niu.edu.tw</u>

### 摘要

地下水為蘭陽平原主要之用水來源,但近年來地下水普遍有鐵、錳超過第二類地下 水污染監測標準之情形,且多數水井使用久,因鐵、錳化學特性,井管會有腐蝕或積垢 趨勢,且常疏於維護,最後淪為廢井,甚至成為地下水污染之途徑,因此探討地下水中 鐵、錳成為重要議題。本研究蒐集區域性地下水監測值,統計分析其特性,並透過水文 地球化學模擬,分析水中鐵、錳礦物相沉澱及結垢潛勢,提出水井維護管理建議。

結果顯示,根據水文地球化學模擬結果,蘭陽平原地下水礦物相沉澱潛勢,以鐵化 合物為主,其次為錳化合物,所有井之平均飽和指數(SI值)皆大於0,其鐵礦物相大小 依序為磁鐵礦、赤鐵礦、針鐵礦、Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>,顯示此四種礦物相於地下水中,容易 因過飽和而產生沉澱及結垢現象,錳礦物相中則僅出現2口井有過飽和結垢傾向。接著 分析各監測井主要礦物結垢潛勢後發現,磁鐵礦及赤鐵礦為蘭陽平原主要結垢之鐵礦物 相,而經比對後列出赤鐵礦及磁鐵礦 SI值皆較高之監測井,分別為(03)龍德工業區、(06) 龍潭國小匏崙分校、(11)北區職業訓練中心宜蘭分部、(12)內城社區、(13)廣興國小及(16) 萬富國小,顯示此6口井有較高之鐵礦物結垢潛勢,故建議能定期維護,加強洗井頻率, 減少因井壁結垢導致地下水回水率下降,造成水質異常狀況。

綜合來看,當監測井中氧化還原電位為正值時,鐵和錳因氧化趨勢易沉澱結垢於井 壁上,且出現紅棕色懸浮物,反之,當氧化還原電位為負值時,鐵和錳因還原趨勢易釋 放於水中,此時呈現二價鐵及二價錳型態,導致井水中鐵及錳濃度升高。

關鍵詞:蘭陽平原、地下水、鐵、錳、飽和指數

# 壹、前 言

蘭陽平原因地理位置與地形分布,屬背山面海的畚箕地形,四季皆容易有雨,春季 有春雨,夏季下梅雨或颱風帶來的豪雨,秋冬則是受東北季風迎鋒面影響,導致降雨量 偏高情形,使整個蘭陽沖積扇平原地下形成廣大的天然水庫,種種因素導致宜蘭水資源 相當豐富,也因此境內並無建設水庫等貯水設施,然而家戶、農民及工廠常直接或間接 使用地下水做為用水來源,但台灣各地地下水普遍有鐵、錳超過第二類地下水污染監測 標準之情形[1],而人體中攝取缺少或過量的鐵與錳皆會造成人體傷害,除此之外,鐵、 錳因其化學特性,易使水體、水管或衣物有異味及斑點,嚴重的話更會助長供水管壁上 之細菌生長,造成供水系統阻塞,進而影響供水效率,且水體中高濃度的鐵及錳會導致 水處理之成本增加。

由於地層土質結構、地下水水質等因素,多數之水井使用久後,井管會有腐蝕或積 垢趨勢,積垢會阻塞濾管及濾圈與土壤粒料之孔隙,嚴重則可能會造成井體損壞,或導 致地下水無法流入井體中,造成回水速率下降[2]。常見於井篩上之積垢有紅色積垢(如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、棕色積垢(如 Fe(OH)<sub>2</sub>)、黑色積垢(如 FeS、MnO<sub>2</sub>)、碳酸鹽積垢及細菌黏膜等, 而一口井造價昂貴,且地點取之不易,然而卻常常疏於維護,最後淪為廢井,甚至成為 地下水污染之途徑[3]。

根據行政院環境保護署民國 103~107 年環境水質年報統計,蘭陽平原地下水有 3 項 水質項目低於污染監測標準比率偏低(亦即合格率偏低),如表 1 所示,分別為氨氮、鐵 及錳,其中氨氮測項低於標準比率介於 52.9~60 %之間,鐵測項低於標準比率介於 60.8~64.7 %之間,錳測項低於標準比率介於 74.0~80.4 %之間,顯示此 3 項水質項目有 較低的合格比率,且長期以來皆為此情形。

水質項目	103 年	104 年	105 年	106年	107 年
氨氮(NH3-N)	60.0 %	52.9 %	52.9 %	53.1 %	55.9 %
鐵(Fe)	62.0 %	60.8 %	64.7 %	63.3 %	64.7 %
錳(Mn)	74.0 %	78.4 %	80.4 %	79.6 %	79.4 %

表1 蘭陽平原 103~107 年地下水低於污染監測標準比率

資料來源:行政院環境保護署環境水質年報

近年來環保主管機關進行環評追蹤與監督時,發現部分區域有鐵、錳及氨氮超標情 形,為釐清本研究區域水質超標成因,利用行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網 之區域性監測井地下水數據,透過資料的蒐集,進行各項模擬研究,分析鐵、錳來源與 自然地質環境因素是否相關,或是人為污染導致。由於地下水為蘭陽平原自來水之主要 來源,若水體遭受污染,將需要使用更多資源來淨化,地下水水質顯得更為重要,因此 建立地下水質資料庫及文獻,有助於提供宜蘭縣未來地下水水井管理及維護之參考。

# 貳、實驗方法

本研究主要係利用行政院環境保護署,全國環境水質監測資訊網,取得宜蘭地區區 域性地下水監測井資料進行研究,由於此資料為環保署建置,具長期且穩定等特性,故 使用其進行分析並可減少資料上的誤差,此研究年份為西元 2014 年至 2018 年,共計 19 口區域性地下水監測井[4],其水質項目數值之取用,為使用 5 年間監測值之算術平均 值,而監測值若低於方法偵測極限則使用二分之一方法偵測極限表示,其中 2016 年以 前溶氧及氧化還原電位測值環保署並無建檔,因此前述以外之水質項目採樣總數為 237 次,而溶氧及氧化還原電位項目則僅 134 次,表 2 為監測井分布之行政區及圖 1 為蘭陽 平原區域性監測井之位置圖。

全國環境水質監測資訊網之地下水監測水質分析方法,係依據行政院環境檢驗所公告標準檢測方法為主,本研究使用之水質監測項目共17項,一般項目分別為水溫(T)、導電度(EC)、酸鹼值(pH值)、溶氧(DO)、氧化還原電位(ORP)、氯鹽(CI<sup>-</sup>)、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)、 硝酸鹽氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)、硫酸鹽(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)及總鹼度(Total Alkalinity, TAlk.),而金屬項目分別為砷 (As)、鐵(Fe)、錳(Mn)、鈉(Na)、鉀(K)、鈣(Ca)及鎂(Mg)。

表2 蘭陽平原區域性地下水監測井

行政區	監測井名稱
宜蘭市	(01)宜蘭高商
羅東鎮	(02)竹林國小
蘇澳鎮	(03)龍德工業區
頭城鎮	(04)頭城家商
礁溪鄉	(05)礁溪國小、(06)龍潭國小匏崙分校
壯圍鄉	(07)公館國小、(08)古亭國小
員山鄉	(09)七賢國小、(10)員山國小、(11)北區職業訓練中心宜蘭分部、(12)
	內城社區
冬山鄉	(13)廣興國小、(14)冬山國小
五結鄉	(15)五結國小
三星鄉	(16)萬富國小、(17)大隱國小、(18)大洲國小
大同鄉	(19)大同國小

註:本研究中第12號監測井,其地下水測值2018年為使用內城社區監測井數據,而2014~2017年則使 用內城國小監測井(已廢井)數據,由於二井地下水性質相似及位置鄰近,因此以舊井資料作為參考。



圖1 蘭陽平原區域性地下水監測井位置圖

本研究採用美國國家環境保護局(EPA)認可之水文地球化學程式 PHREEQC (2017),其水質參數之輸入分為一般項目:水溫、導電度、pH值、溶氧、氧化還原電位、 氯鹽、氨氮、硝酸鹽氮、硫酸鹽及總鹼度;金屬項目:砷、鐵、錳、鈉、鉀、鈣及鎂, 並使用內建之 wate4qf.dat 熱力學數據庫,進行相關礦物之沉澱結垢及沉澱潛勢分析,其 中特定礦物之沉澱結垢潛勢則可以飽和指數(saturation index, SI)表示[5],因此,若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SI=0,則水溶液中此物種呈現平衡飽和狀態;若SI<0,則水溶液中物種 呈現未飽和狀態,因礦物溶解,不易形成積垢。飽和指數僅呈現物種/化合物沉澱或解 離之潛勢(potential)高低,惟其沉澱量多寡則受水中所含之離子成分、氧化還原電位與 pH值等所控制。

## 叁、結果與討論

本研究將各區域性監測井水質項目 5 年平均值統整於表 3 中,而當中(09)七賢國小 監測井地下水歷次水質檢測結果,於 2014 年 5 月 19 日採樣之地下水樣品出現氨氮、砷、 鐵及錳濃度偏高,其濃度分別為 0.22 mg/L、0.0167 mg/L、11.7 mg/L 及 2.08 mg/L,其 餘時間採樣結果濃度皆較低,並比對 2011~2013 年[6],蘭陽平原地下水水質結果相符, 因此本研究地下水使用 5 年平均監測值時,將離群值去除,減少其加入後導致砷、鐵及 錳濃度偏高之情形,而目前推測那段期間監測井區域有污染排入之可能性或其他人為因 素,詳細情形需持續追蹤。

	Т	EC	pН	DO	ORP	Cl	${\rm SO_4}^{2-}$	NH <sub>3</sub> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	As	Fe	Mn	Na	K	Ca	Mg	TAlk.
監測井	°C	µmmho/cm , 25°C	-	mg/L	mV					n	ng/L						mg CaCO <sub>3</sub> /L
(01)宜蘭高商	26.9	412	7.1	0.5	-87.9	12.1	11.1	1.40	0.07	0.0264	1.942	0.116	11.5	2.4	54.8	7.0	168.1
(02)竹林國小	24.7	587	6.6	1.0	-121.7	10.5	20.3	6.47	0.03	0.1856	30.682	0.203	19.9	2.2	46.2	18.5	259.2
(03)龍德工業區	22.2	252	7.5	4.6	136.8	7.2	15.4	0.04	0.52	0.0009	0.060	0.010	5.5	1.0	42.2	1.8	102.1
(04)頭城家商	22.9	167	6.5	5.2	201.6	9.3	19.2	0.01	1.31	0.0003	0.031	0.003	6.8	1.1	16.4	5.0	40.9
(05)礁溪國小	24.5	221	6.4	4.4	212.4	10.2	17.3	0.02	2.15	0.0002	0.023	0.004	18.2	1.2	16.5	5.3	69.7
(06)龍潭國小 匏崙分校	23.1	164	6.4	3.8	229.0	5.9	23.7	0.02	1.83	0.0003	0.065	0.004	5.7	0.6	17.2	6.1	40.6
(07)公館國小	24.5	268	6.4	1.3	157.8	18.4	13.4	0.03	0.78	0.0002	0.032	0.028	11.4	2.6	22.7	11.5	90.8
(08)古亭國小	27.0	379	7.1	0.6	-144.2	15.7	7.4	0.99	0.03	0.0209	1.652	0.088	23.9	8.5	39.2	5.7	160.0
(09)七賢國小	26.2	397	6.4	0.5	69.4	14.1	31.0	0.05	1.01	0.0008	0.354	0.122	14.5	7.2	54.2	7.6	138.7
(10)員山國小	25.2	496	6.6	0.7	-12.5	12.3	19.5	0.94	0.04	0.0435	4.810	0.196	10.4	2.6	78.0	9.4	229.2
(11)北區職業訓 練中心宜蘭分部	25.8	300	7.1	4.9	149.6	5.6	23.9	0.02	1.41	0.0002	0.045	0.007	4.3	1.2	38.8	12.8	125.9
(12)內城社區	22.6	260	6.9	4.0	201.6	5.3	28.6	0.02	0.98	0.0002	0.043	0.003	5.5	1.1	31.5	9.2	91.1
(13)廣興國小	24.2	295	6.6	4.1	205.8	5.8	40.4	0.02	1.48	0.0002	0.029	0.003	8.0	1.3	35.0	9.7	96.3
(14)冬山國小	25.3	628	6.4	0.8	-89.7	9.1	26.0	1.84	0.10	0.1289	30.028	3.487	12.6	1.2	88.7	5.3	282.5
(15)五結國小	25.0	426	6.7	0.7	-20.9	10.6	50.2	0.53	0.08	0.0048	1.297	0.696	11.4	3.1	51.2	12.4	146.3
(16)萬富國小	24.1	658	7.1	2.8	106.6	6.0	107. 6	0.02	1.88	0.0002	0.039	0.004	11.1	2.0	86.8	30.8	243.3
(17)大隱國小	24.4	363	6.4	4.6	209.8	6.9	61.2	0.01	1.92	0.0002	0.032	0.005	10.3	2.2	37.5	16.9	109.4
(18)大洲國小	24.3	679	7.0	0.8	-96.3	6.6	100. 7	0.12	0.04	0.0063	1.850	0.733	11.3	2.5	92.1	29.5	271.8
(19)大同國小	23.3	72	6.5	3.4	190.0	3.3	6.6	0.01	0.74	0.0002	0.044	0.009	3.2	1.0	6.7	2.1	20.8

# 表3 蘭陽平原地下水區域性監測井水質項目5年平均值

根據文獻  $Fe^{2+}$ 及  $Fe^{3+}$ 是最常見的氧化態,其中  $Fe^{2+}$ 以溶解態之形式存在於地下水 中, $Fe^{3+}$ 則是以不溶解態之形式存在於地下水中,二價鐵離子( $Fe^{2+}$ )氧化成三價鐵離子 ( $Fe^{3+}$ )的過程可以用下列式子表示[7]: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ 

而在溶氧濃度較高的情况下, $Fe^{3+}$ 可進一步與羥基反應,並以紅色的氫氧化鐵形式 沉澱[7]: $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ 

Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>是最常見的氧化態,其中 Mn<sup>2+</sup>以溶解態之形式存在於地下水中,而 Mn<sup>4+</sup> 則形成氧化固體物,呈穩定態[7]。

經比對蘭陽平原地下水水質,其中鐵、錳有超標情形,接著利用常用之統計方法, 如相關性分析,以釐清污染物相關性。

依據蘭陽平原共 237 次採樣分析結果,其中有溶氧及氧化還原電位測值者為 134 次,如圖 2~5 所示,利用散布圖分析地下水氧化還原反應相關參數之相關性,其中地下 水鐵濃度與氧化還原電位呈中度負相關,其相關係數為-0.5,透過圖中分布狀況,顯示 較高濃度之鐵離子大部分皆分布於氧化還原電位為負值之區域;地下水錳濃度與氧化還 原電位呈中度負相關,其相關係數為-0.4,透過圖中分布狀況,顯示較高濃度之錳離子 大部分皆分布於氧化還原電位為負值之區域;地下水氧化還原電位與溶氧呈高度正相 關,其相關係數為 0.8,透過圖中分布狀況,顯示氧化還原電位與溶氧高低具相關性, 表示地下水溶氧較高時,此時氧化還原電位會升高;地下水錳濃度與鐵濃度呈高度正相 關,其相關係數為 0.7,透過圖中分布狀況,顯示較高濃度之錳離子伴隨較高濃度之鐵 離子釋出,透過圖中分布狀況,原因是鐵離子皆為還原環境下主要產物,而鐵離子主要 為地質釋放。整體而言,地下水鐵、錳濃度與氧化還原電位呈負相關,氧化還原電位與 溶氧呈正相關,錳及氨氮濃度與鐵濃度呈正相關。



圖 2 地下水鐵濃度與氧化還原電位相關性(n=134)



圖 3 地下水錳濃度與氧化還原電位相關性(n=134)



圖 4 地下水錳濃度與鐵濃度相關性(n=237)



圖 5 地下水氧化還原電位與溶氧相關性(n=134)

台灣地區土壤中全量鐵含量範圍大約為 16600~101300 ppm,而全量錳含量範圍大 約為 42.12~1547 ppm [8],顯示於土壤中自然含量相當高。錳和鐵是對氧化還原敏感的 元素,可提供有關現代環境和過去地質環境中生物地球化學和氧化還原條件的線索[9], 氧化還原電位(ORP, Oxidation-Reduction Potential)為水溶液氧化還原能力的測量指標,反 應中氧化與還原為同時發生,而電位之正負值則可得知水中呈氧化或還原潛勢,如表 3 所示,部分監測井在鐵、錳相對偏高的情況下,氧化還原電位通常為負值,且溶氧也偏 低之情形,其原因是由於宜蘭山區為地下水補注主要區域,其受降雨影響較大且地層中 主要為礫石及粗砂,使水體入滲較快,造成扇頂部分溶氧較高,但因地下水往下游流動 緩慢,在地層流動的過程中,有機物或其他物質的化學反應,逐漸消耗溶氧[10],使地 下水由氧化環境轉為還原環境[11],此時鐵、錳氧化物或氫氧化物因還原性溶解,而導 致二價鐵及二價錳釋放至水中[12]。

如表 4 所示,蘭陽平原各區域性地下水鐵礦物相飽和指數(SI)統計結果,分別列出 相關礦物相:Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>、氫氧化鐵 Fe(OH)<sub>3</sub>、針鐵礦(Goethite, FeOOH)、赤鐵礦 (Hematite, Fe<sub>2</sub>O3)、磁赤鐵礦(Maghemite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、磁鐵礦(Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、菱鐵礦 (Siderite, FeCO<sub>3</sub>)及 Siderite(d)(3),由結果得知,蘭陽平原地下水礦物相沉澱潛勢,主要 以含鐵化合物為主。接著分析蘭陽平原 19 口區域性監測井 SI 值分布狀況,當中 SI > 0 的礦物相有 Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>、針鐵礦、赤鐵礦及磁鐵礦,其平均 SI 值大小依序為磁鐵礦、 赤鐵礦、針鐵礦、Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>,顯示此四種礦物相於蘭陽平原地下水中,容易因鐵離 子過飽和而產生沉澱及結垢現象,其餘含鐵礦物相僅部分井出現過飽和情況,其中 Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> SI 值範圍介於 1.02~5.19 之間,最大值出現於(03)龍德工業區監測井,針 鐵礦 SI 值範圍介於 2.10~6.42 之間,最大值出現於(03)龍德工業區監測井,赤鐵礦 SI 值 範圍介於 6.21~14.83 之間,最大值出現於(03)龍德工業區監測井,磁鐵礦 SI 值範圍介於 7.43~15.75 之間,最大值出現於(03)龍德工業區監測井,從結果來看,四種過飽和之礦 物相最大值皆出現於(03)龍德工業區監測井。

從當中發現菱鐵礦 SI>0之監測井為(01)宜蘭高商、(02)竹林國小、(08)古亭國小、 (10)員山國小、(12)冬山國小及(18)大洲國小,這些有沉澱或結垢潛勢之監測井,其氧化 還原電位皆為負值,且鐵離子濃度偏高,而鐵離子濃度範圍介在 1.652~30.682 mg/L,原 因為當地下水在較還原之環境時,三價鐵(Fe<sup>3+</sup>)會漸漸被還原成亞鐵離子(Fe<sup>2+</sup>),若此時 水中有碳酸根或硫離子,亞鐵離子就會傾向被結合成為菱鐵礦(FeCO<sub>3</sub>)或硫化鐵礦物 [13],反之地下水在較氧化之環境時,水體中鐵離子傾向以氧化鐵及氫氧化鐵沉澱為主, 如針鐵礦(FeOOH)及赤鐵礦(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[14],因此由分析結果可觀察到,有菱鐵礦沉澱潛勢 之監測井,其針鐵礦及赤鐵礦的 SI 值相較於其他監測井則有較低現象。

如表 5 所示,蘭陽平原各區域性地下水錳礦物相飽和指數(SI)統計結果,分別列出 相關礦物相:水鈉錳礦(Birnessite, MnO<sub>2</sub>)、方鐵錳礦(Bixbyite, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、黑錳礦 (Hausmannite, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、水錳礦(Manganite, MnOOH)、六方錳礦(Nsutite, MnO<sub>2</sub>)、水錳石 (Pyrochroite, Mn(OH)<sub>2</sub>)、軟錳礦(Pyrolusite, MnO<sub>2</sub>)、菱錳礦(Rhodochrosite, MnCO<sub>3</sub>),由 結果得知,蘭陽平原地下水礦物相沉澱潛勢,以鐵化合物為主,其次為含錳化合物。接 著分析蘭陽平原 19 口區域性監測井 SI 值分布狀況,發現大部分之礦物相 SI 值皆為負 值,僅部分井出現過飽和情況,當中平均 SI 值僅菱錳礦最接近正值,並於(14)冬山國小 及(18)大洲國小監測井出現 SI > 0 之情形,顯示此礦物相於蘭陽平原地下水中,僅部分 地區較容易因錳離子過飽和而產生沉澱及結垢現象。

從當中發現菱錳礦 SI>0之監測井為(14)冬山國小及(18)大洲國小,其氧化還原電位 皆為負值,且發現錳離子濃度皆大於其他監測井,原因為氧化態的錳於還原環境下易被 還原成 Mn<sup>2+</sup> [15],水體中之二氧化碳(CO<sub>2</sub>)較不易逸散,導致錳離子及鹼度的提升,故 推斷當 Mn<sup>2+</sup>濃度及鹼度達一定程度時,容易提高菱錳礦之沉澱潛勢[16]。但氧化還原電 位相同為負值,且具有較高錳離子濃度之監測井(13)五結國小,其菱錳礦沉澱結構潛勢 卻為負值,而原因則推斷(13)五結國小監測井,總鹼度濃度分別為 146.3 mg CaCO<sub>3</sub>/L, 相較於(14)冬山國小及(18)大洲國小監測井,總鹼度濃度分別為 282.5 mg CaCO<sub>3</sub>/L、271.8 mg CaCO<sub>3</sub>/L 較為偏低。

整體而言,分析各監測井主要礦物結垢潛勢後發現,磁鐵礦及赤鐵礦為蘭陽平原主 要結垢之鐵礦物相,其中SI值最大者為磁鐵礦之監測井有(01)宜蘭高商、(02)竹林國小、 (03)龍德工業區、(08)古亭國小、(10)員山國小、(11)北區職業訓練中心宜蘭分部、(14) 冬山國小、(15)五結國小及(18)大洲國小,而SI值最大者為赤鐵礦之監測井有(04)頭城 家商、(05)礁溪國小、(06)龍潭國小匏崙分校、(07)公館國小、(09)七賢國小、(12)內城 社區、(13)廣興國小、(16)萬富國小、(17)大隱國小及(19)大同國小。黑色結垢之磁鐵礦 與紅棕色結垢的針鐵礦及赤鐵礦相比,較不易被察覺,且非穩定的磁赤鐵礦也易轉變成

2020 資源與環境學術研討會

赤鐵礦,因此,經比對後列出赤鐵礦及磁鐵礦 SI 值皆較高之監測井分別為(03)龍德工業 區、(06)龍潭國小匏崙分校、(11)北區職業訓練中心宜蘭分部、(12)內城社區、(13)廣興 國小及(16)萬富國小,顯示此6口井有較高之鐵礦物結垢潛勢,建議能定期維護,加強 洗井頻率,減少因井壁結垢導致地下水回水率下降,造成水質異常狀況,且適時維護及 管理能延長水井之壽命。

綜合來看,當監測井中氧化還原電位為正值時,鐵和錳因氧化趨勢易沉澱結垢於井 壁上,且溶氧較高情況下反應,易出現紅棕色懸浮物且結垢於井壁上,反之,當氧化還 原電位為負值時,鐵和錳因還原趨勢易釋放於水中,此時為二價鐵及二價錳型態,導致 井水中鐵及錳濃度升高。

### 肆、結 論

- 透過散布圖分析,蘭陽平原地下水鐵、錳濃度與氧化還原電位呈負相關,地下水硝酸鹽氮濃度與氧化還原電位呈正相關,錳濃度與鐵濃度呈正相關,氧化還原電位與溶氧呈正相關。
- 2. 蘭陽平原部分監測井在鐵、錳相對偏高的情況下,氧化還原電位通常為負值,且溶 氧也偏低之情形,其原因是由於宜蘭山區為地下水補注主要區域,其受降雨影響較 大且地層中主要為礫石及粗砂,使水體入滲較快,造成扇頂部分溶氧較高,但因地 下水往下游流動緩慢,在地層流動的過程中,有機物或其他物質的化學反應,逐漸 消耗溶氧,使地下水由氧化環境轉為還原環境,此時鐵、錳氧化物或氫氧化物因還 原性溶解,而導致二價鐵及二價錳釋放至水中。
- 3. 蘭陽平原各區域性地下水井礦物沉澱潛勢,主要以含鐵化合物為主。分析蘭陽平原 19 口區域性監測井 SI 值分布狀況,當中 SI > 0 的礦物相有 Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>、針鐵礦、 赤鐵礦及磁鐵礦,其平均 SI 值大小依序為磁鐵礦、赤鐵礦、針鐵礦、Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>, 顯示此四種礦物相於蘭陽平原地下水中,容易因鐵離子過飽和而產生沉澱及結垢現 象,其餘含鐵礦物相僅部分井出現過飽和情況。
- 4. 錳礦物相沉澱潛勢分析,發現大部分之錳礦物相 SI 值皆為負值,僅部分井出現過 飽和情況,其礦物相為菱錳礦,於(14)冬山國小及(18)大洲國小監測井出現 SI > 0 之情形,顯示此礦物相於蘭陽平原地下水中,僅部分地區較容易因錳離子過飽和而 產生沉澱及結垢現象。
- 5. 分析各監測井主要礦物結垢潛勢後發現,磁鐵礦及赤鐵礦為蘭陽平原主要結垢之鐵 礦物相,而經比對後列出赤鐵礦及磁鐵礦 SI 值皆較高之監測井分別為(03)龍德工業 區、(06)龍潭國小匏崙分校、(11)北區職業訓練中心宜蘭分部、(12)內城社區、(13) 廣興國小及(16)萬富國小,顯示此6口井有較高之鐵礦物結垢潛勢,故建議能定期 維護,加強洗井頻率,減少因井壁結垢導致地下水回水率下降,造成水質異常狀況, 且適時維護及管理能延長水井之壽命。

礦物相	Fe(OH) <sub>2.7</sub> Cl <sub>0.3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> (a)	Goethite	Hematite	Maghemite	Magnetite	Siderite	Siderite(d)(3)
分子式	Fe(OH) <sub>2.7</sub> Cl <sub>0.3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	FeOOH	$Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>
名稱		氫氧化鐵	針鐵礦	赤鐵礦	磁赤鐵礦	磁鐵礦	菱鐵礦	
(01)宜蘭高商	2.00	-2.75	3.21	8.44	-2.10	10.28	0.47	0.02
(02)竹林國小	1.15	-3.73	2.15	6.30	-4.07	8.19	1.26	0.82
(03)龍德工業區	5.19	0.63	6.42	14.83	4.66	15.75	-0.91	-1.33
(04)頭城家商	3.46	-1.44	4.38	10.76	0.52	9.53	-2.47	-2.89
(05)礁溪國小	3.27	-1.67	4.20	10.41	0.05	8.90	-2.47	-2.91
(06)龍潭國小匏崙分校	3.92	-0.95	4.87	11.74	1.49	10.63	-2.25	-2.68
(07)公館國小	2.55	-2.47	3.40	8.81	-1.54	7.43	-2.24	-2.67
(08)古亭國小	1.02	-3.77	2.20	6.41	-4.14	8.20	0.39	-0.06
(09)七賢國小	2.04	-2.94	3.00	8.01	-2.48	7.70	-1.04	-1.49
(10)員山國小	2.24	-2.66	3.24	8.48	-1.93	9.60	0.43	-0.01
(11)北區職業訓練中心	1 27	0.38	5 51	13.00	2.63	13.26	1 28	1 73
宜蘭分部	4.27	-0.38	5.54	13.09	2.03	13.20	-1.20	-1.75
(12)內城社區	4.54	-0.17	5.64	13.27	3.06	12.90	-1.66	-2.08
(13)廣興國小	3.67	-1.13	4.73	11.46	1.13	10.40	-2.09	-2.52
(14)冬山國小	1.12	-3.80	2.10	6.21	-4.21	7.70	1.07	0.63
(15)五結國小	1.82	-3.04	2.86	7.72	-2.67	8.50	-0.19	-0.63
(16)萬富國小	3.34	-1.32	4.54	11.08	0.76	11.01	-1.21	-1.64
(17)大隱國小	3.24	-1.65	4.22	10.45	0.10	9.02	-2.21	-2.65
(18)大洲國小	1.32	-3.38	2.49	6.98	-3.36	8.39	0.41	-0.03
(19)大同國小	3.34	-1.43	4.40	10.81	0.54	9.79	-2.55	-2.98
平均值	2.82	-2.00	3.87	9.75	-0.61	9.85	-0.98	-1.41

表4 蘭陽平原各區域性監測井鐵礦物相飽和指數(SI)統計結果

礦物相	Birnessite	Bixbyite	Hausmannite	Manganite	Nsutite	Pyrochroite	Pyrolusite	Rhodochrosite
分子式	$MnO_2$	$Mn_2O_3$	$Mn_3O_4$	MnOOH	$MnO_2$	$Mn(OH)_2$	$MnO_2$	MnCO <sub>3</sub>
名稱	水鈉錳礦	方鐵錳礦	黑錳礦	水錳礦	六方錳礦	水錳石	軟錳礦	菱錳礦
(01)宜蘭高商	-24.10	-22.33	-24.53	-11.45	-23.06	-6.93	-21.57	-0.53
(02)竹林國小	-27.05	-26.43	-29.60	-13.33	-26.01	-7.73	-24.87	-0.67
(03) 龍德工業區	-15.95	-15.19	-18.02	-7.50	-14.91	-7.17	-14.18	-1.43
(04)頭城家商	-18.17	-19.71	-24.90	-9.82	-17.13	-9.59	-16.29	-3.23
(05)礁溪國小	-18.11	-19.49	-24.64	-9.84	-17.07	-9.69	-15.97	-2.98
(06)龍潭國小匏崙分校	-17.53	-19.12	-24.36	-9.54	-16.49	-9.67	-15.61	-3.21
(07)公館國小	-19.13	-19.68	-24.01	-9.93	-18.09	-8.86	-16.99	-2.04
(08)古亭國小	-26.13	-24.45	-26.75	-12.52	-25.09	-7.04	-23.59	-0.65
(09)七賢國小	-21.54	-21.22	-24.82	-10.85	-20.50	-8.28	-19.12	-1.26
(10)員山國小	-23.35	-22.65	-25.78	-11.48	-22.31	-7.73	-21.09	-0.71
(11)北區職業訓練中心	-17.26	-16.86	-20.34	-8.63	-16.23	-8.12	-14.92	-1.85
宜闌分部								
(12)内城社區	-16.63	-17.49	-21.96	-8.68	-15.59	-8.85	-14.80	-2.55
(13)廣興國小	-17.70	-18.89	-23.84	-9.52	-16.66	-9.46	-15.60	-2.82
(14)冬山國小	-25.54	-24.00	-26.30	-12.16	-24.51	-6.90	-23.27	0.39
(15)五結國小	-22.64	-21.18	-23.54	-10.73	-21.60	-6.94	-20.42	-0.21
(16)萬富國小	-19.08	-19.32	-23.30	-9.72	-18.05	-8.48	-17.01	-1.96
(17)大隱國小	-18.18	-19.54	-24.67	-9.86	-17.14	-9.66	-16.05	-2.76
(18)大洲國小	-24.09	-22.24	-24.14	-11.20	-23.05	-6.43	-21.98	0.24
(19)大同國小	-18.05	-19.00	-23.63	-9.50	-17.01	-9.07	-16.10	-2.98
平均值	-20.54	-20.46	-24.16	-10.33	-19.50	-8.24	-18.39	-1.64

表 5 蘭陽平原各區域性監測井錳礦物相飽和指數(SI)統計結果

6. 當監測井中氧化還原電位為正值時,鐵和錳因氧化趨勢易沉澱結垢於井壁上,且溶 氧較高情況下反應,易出現紅棕色懸浮物且結垢於井壁上,反之,當氧化還原電位 為負值時,鐵和錳因還原趨勢易釋放於水中,此時為二價鐵及二價錳型態,導致井 水中鐵及錳濃度升高。

## 參考文獻

- [1] 行政院環境保護署(2019):民國 107 年環境水質監測年報。
- [2] 宜蘭縣政府環境保護局(2018):107 年度土壤及地下水污染調查及查證工作計畫書-宜蘭縣。
- [3] 經濟部水資源局(1999):台灣地區地下水觀測網整體計畫-地下水觀測網之建立及運 作管理八十八年度子計畫報告-台灣地區地下水井體維護與管理技術。
- [4] 行政院環境保護署(2019):全國環境水質監測資訊網 <u>https://wq.epa.gov.tw/Code/?Languages=tw</u>。
- [5] Tchobanoglous, G. and E. D. Schroeder (1985). Water quality: characteristics, modeling, modification. Addison-Wesley Publishing Company.
- [6] 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。
- [7] Silveria, L. (1988). Groundwater- Vol. III- " in situ" groundwater treatment.Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).
- [8] 臺灣省農業試驗所(1990):臺灣地區土壤自然元素含量調查(臺灣地區農田土壤重金屬自然含量調查)。
- [9] Herndon, E. M., J. R. Havig, D. M. Singer, M. L. McCormick and L. R. Kump (2018). Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 231, p. 50-63.
- [10] 經濟部水利署(2011):100年度地下水水質檢測分析與評估。
- [11] 楊宗穎(2012):應用地化模式模擬蘭陽平原含砷地下水之傳輸與宿命,國立臺北科 技大學土木與防災研究所碩士論文。
- [12] 蘇育賢(2019):地下水鐵錳釋放之地質化學解析-以龍德工業區為例,國立宜蘭大學 環境工程學系碩士論文。
- [13] Chen, W. F. and T. K. Liu (2005). Ion activity products of iron sulfides in groundwater: implications from the Choshui fan-delta, western Taiwan. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69(14), p. 3535-3544.
- [14] Kanel, S. R., B. Manning, L. Charlet and H. Choi (2005). Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. Environmental Science & Technology, Vol. 39, p. 1291-1298.
- [15] Goren, O. (2009). Geochemical evolution and manganese mobilization in organic enriched water recharging a calcareous-sandstone aquifer; Clues from the Shafdan sewage treatment plant, The Ministry of National Infrastructures, Geological Survey of Israel.
- [16] 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。

# 利用靜電紡絲技術製備二氧化鈰纖維進行過濾與光降解之研究 Study on Filtration and Photodegradation with CeO<sub>2</sub> Fiber Prepared by Electrospinning Technology

陳炫均1張章堂2\*

Xuan-Jung Chen<sup>1</sup>, Chang-Tang Chang<sup>2\*</sup>

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: <a href="mailto:ctchang@niu.edu.tw">ctchang@niu.edu.tw</a>

摘要

現今工業蓬勃發展造成環境衝擊,使得空氣污染成為影響人體健康的危害之一。本 研究將七水三氯化鈰利用水熱法,在還原的環境下合成出針型二氧化鈰(Needle-shaped Cerium Dioxide, N-CeO<sub>2</sub>),並利用靜電紡絲技術(Electrospinning)將N-CeO<sub>2</sub>與尼龍六高分 子溶液結合(Nylon 6, N-6),形成針型二氧化鈰尼龍六纖維(N-CeO<sub>2</sub> Nylon 6 Fiber, N-CNF),與利用同樣技術將商業型二氧化鈰(Commercial Cerium Dioxide, C-CeO<sub>2</sub>)製備 出之商業型二氧化鈰尼龍六纖維(C-CeO<sub>2</sub> Nylon 6 Fiber, C-CNF)進行微粒過濾與VOCs光 催化性能比較,以利改善過濾器之穿透率與壓力損失,並增強光觸媒活性,並達成同時 處理微粒與降解VOCs的目的。

過濾性能方面,4.0% N-CNF與4.0% C-CNF之過濾效率分別為99.83%及99.81%, 皆高於於純尼龍六纖維(約98.80%)。隨著CeO2的添加量增加,過濾效率越好(從98.95% 上升至99.83%);另於光催化性能方面,當丙酮初始濃度為25ppm,停留時間90s,使 用4.0% N-CNF有最好的降解效率(約95.0%)。

關鍵字:靜電紡絲技術、奈米纖維、過濾、光催化、針型二氧化鈰

# 壹、前 言

標隨著現今工商業蓬勃的發展,帶動經濟與生活環境水準,但也造成環境的破壞, 進而面臨生活環境遭受污染之衝擊,而室內空氣污染成為人體接觸大氣環境污染物、造 成健康危害的主要途徑之一。除此之外,人們一生中超過90%的時間在室內度過<sup>[1]</sup>,因 此,空氣品質直接關係著人們的身體健康、生活和工作品質。其中粒狀污染物與揮發性 有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)為空氣中最常接觸的兩大污染物,其生成主 要與人類活動有著緊密的關係<sup>[2]</sup>。且由於近年來奈米科技應用的增加,人們暴露於奈米 與次微米級微粒的機會隨之增加,因此已有許多研究開始著重在奈米級微粒的過濾;而 VOCs 對人體的健康危害大,甚至具有致癌性。

本研究使用靜電紡絲技術將商業型二氧化鈰(Commercial Cerium Dioxide, C-CeO<sub>2</sub>) 與尼龍六高分子溶液結合(Nylon 6, N-6),形成商業型二氧化鈰尼龍六纖維(C-CeO<sub>2</sub> Nylon 6 Fiber, C-CNF),為增強光觸媒與VOCs的反應面積,利用水熱法製備針型二氧化鈰 (Needle-shaped Cerium Dioxide, N-CeO<sub>2</sub>),並藉由靜電紡絲技術形成針型二氧化鈰尼龍六 纖維(N-CeO<sub>2</sub> Nylon 6 Fiber, N-CNF)。藉由添加CeO<sub>2</sub> 改善濾材的過濾品質,同時也可作 為光催化反應的觸媒以降解VOCs

# 貳、實驗方法

#### ー、N-CeO2 製備

針型二氧化鈰的製備參考了Sudarsanam等人(2014)的合成方法,利用七水三氯化鈰 在鹼性、還原的條件下藉由水熱法製備而得<sup>[3]</sup>。首先,利用磁石攪拌器將 0.08 M CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O與 10 M NaOH溶液均勻攪拌約 1 hr,使其充分混合後,再超音波震盪 30 min, 接著將溶液倒入聚四氟乙烯反應釜中,在溫度 180 ℃的條件下烘烤 24 hr。待反應釜冷 卻完畢後去除上層液,將所得的固體物以超純水及乙醇重複洗滌數次,利用抽氣泵浦及 濾紙過濾後所得的固體產物移至烘箱乾燥 80 ℃持續 4 hr。經研磨過篩後,即可得 N-CeO<sub>2</sub>。

### 二、二氧化鈰尼龍六纖維製備

將配製好之 15 wt%尼龍六高分子前體溶液,分別加入不同比例(0.5, 1.0, 2.0 與 4.0%) 之商業二氧化鈰粉末(Commercial CeO<sub>2</sub>, C-CeO<sub>2</sub>)與針型二氧化鈰粉末(Needle-shaped CeO<sub>2</sub>, N-CeO<sub>2</sub>),利用磁力攪拌 6 hr,使其充分混合後,再超音波震盪 30 min,得到含二 氧化鈰高分子前體溶液。接著將配製好之前體溶液藉由上述靜電紡絲技術程序,分別得 到商業型二氧化鈰尼龍六纖維(C-CeO<sub>2</sub> Nylon 6 Fiber, C-CNF)與針型二氧化鈰尼龍六纖 維(N-CeO<sub>2</sub> Nylon 6 Fiber, N-CNF)。

## 叁、結果與討論

### 一、 特性分析

## 1. FE-SEM表面形態分析

為瞭解商業型C-CeO<sub>2</sub> 與利用鹼水熱法所製備N-CeO<sub>2</sub> 之外觀差異,本研究利用 FE-SEM觀察兩者粉末之形態,如圖 1(a)及(b)所示。從圖 1(a)中可發現C-CeO<sub>2</sub> 稍有團聚 的現象,且單一顆粒形態不規則,粒徑大小約在 40 到 100nm之間;而N-CeO<sub>2</sub> 分佈則較 為分散,且形態與直徑較為均一,單一顆粒間差異較小,平均值徑約 26 nm,如圖 1(b)。 當光觸媒材料的團聚現象較小,分佈較為分散的情況下,能有效的改善受紫外光激發之 活性位點的位置。且N-CeO<sub>2</sub> 之針型的形態也增加材料可被激發之表面積,更有利於電 子與電洞對的產生,提高光催化性能。



圖 1 不同型態CeO<sub>2</sub>之FE-SEM表面型態分析 (a) C-CeO<sub>2</sub>; (b) N-CeO<sub>2</sub> (放大倍率X50,000; X100,000)

### 2. XRD晶體結構分析

為瞭解製備材料之晶體結構,本研究利用XRD分析C-CeO<sub>2</sub>、N-CeO<sub>2</sub>、4% C-CNF及 4% N-CNF之晶型分析。結果顯示經靜電紡絲技術製備成纖維後之CeO<sub>2</sub>結晶形態無明顯 差異,如圖 2 所示,經由標準圖卡(JCPDS卡號 34-0394)比對,與CeO<sub>2</sub>的典型立方螢石 結構一致,為多晶結構,於 28.5°、33.0°、47.3°、56.1°、58.9°、69.0°、76.4°處出現了繞 射峰,分別對應於CeO<sub>2</sub>的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)及(331)晶面,其中, (111)晶面由於表面能最低且最穩定,因此繞射峰強度較為明顯,而此現象也同樣出現在 CeO<sub>2</sub> 負載於纖維上之C-CNF與N-CNF材料中,但由於受到纖維的遮蔽,可以觀測到繞射 峰的強度稍微減弱的情況,但依然保有CeO2的特性,因此可證明本研究經靜電紡絲技術所製備之光觸媒纖維並不會造成CeO2結構破壞。



圖 2 光催化材料之XRD分析圖

### 3. XPS 化學組成分析

為瞭解製備材料的元素價態與化學組成,本研究利用XPS分析N-CeO<sub>2</sub>,結果如圖 3 所示,分別為N-CeO<sub>2</sub>全譜圖、Ce3d單獨圖譜以及O1s單獨圖譜。從圖 3(a)中可得知 285.0 eV處出現C1s能級峰,531.0 eV處出現O1s能級峰,而 902.0 eV處出現Ce3d能級峰,證實 所製備之N-CeO<sub>2</sub>無其他雜質。而從圖 3(b)中可觀察到N-CeO<sub>2</sub> 中Ce同時存在兩個價態(4<sup>+</sup> 和 3<sup>+</sup>),Ce<sup>4+</sup>的能級峰位於 900.7 eV及 916.4 eV處,分別代表Ce<sup>4+</sup>3d<sub>5/2</sub>與Ce<sup>4+</sup>3d<sub>3/2</sub>之軌域, 而Ce<sup>3+</sup>的能級峰則出現於 882.6 eV及 909.5 eV處,分別代表Ce<sup>3+</sup>3d<sub>5/2</sub>與Ce<sup>3+</sup>3d<sub>3/2</sub>之軌域。 此外,從圖 3(c)的O1s圖譜中可得知晶格氧(O1s)的主峰位於 529.2 eV、吸附氧(O<sub>ads</sub>)的能 級峰位於 531.8 eV及材料表面之水分O-H所引起的能級峰於 533.3 eV。這些分析結果與 Calvache-Muñoz等人(2020)利用低溫下改性獲得的CeO<sub>2</sub>奈米顆粒結果相似。另外,在高 溫或還原性的環境下,CeO<sub>2</sub>中的Ce<sup>4+</sup>較容易被還原成Ce<sup>3+[4]</sup>。當晶體中的Ce<sup>4+</sup>被還原為 Ce<sup>3+</sup>時,CeO<sub>2</sub>為了維持電中性會釋出氧離子,產生帶正電的氧空缺,產生本質缺陷<sup>[5]</sup>。 故CeO<sub>2</sub>在受到紫外光激發後,擁有越高含量的Ce3d就能提供越多的電洞,換言之,也 就有更強的還原能力或是產生更多的自由基來降解污染物。





圖 3 N-CeO<sub>2</sub>之XPS分析圖譜 (a)全譜圖;(b)Ce3d之XPS分析圖譜;(c)O1s之XPS分析圖譜

#### 二、過濾性能

#### 1. 濾材之壓力損失

為瞭解複合濾材之壓力損失,本研究利用壓差計連接在纖維過濾夾之氣流進出口兩端,對NF、0.5% N-CNF、1.0% N-CNF、2.0% N-CNF、4.0% N-CNF與 4.0% C-CNF材料進行量測,基重皆為 0.2 g m<sup>-2</sup>,並控制面速度為 1、2、3、4、5、6、7、8、9和 10 cm s<sup>-1</sup>,對應其流量分別為 1、2、3、4、5、6、7、8、9和 10 L min<sup>-1</sup>,實驗結果如圖 4 所示,濾材之壓力損失隨著面速度的增加而上升,此實驗結果與Bao等人(2016)使用玻璃纖維與PTFE纖維之結果相同<sup>[6]</sup>。

另可以發現到隨著CeO<sub>2</sub>的添加量越少,壓力損失呈現上升的趨勢,在面速度為5 cm s<sup>-1</sup>的情況下,六種濾材(NF、0.5% N-CNF、1.0% N-CNF、2.0% N-CNF、4.0% N-CNF與 4.0% C-CNF)之壓力損失分別為 162.8、112.8、70.6、58.8、48.0 與 45.1 Pa,其中 4% C-CNF 有最低的壓力損失,推測是藉由在靜電紡絲所製備的纖維濾材中添加CeO<sub>2</sub>,並可擴大纖 維與纖維間的空隙,降低堆疊密度,使氣流能更輕易地通過濾材,從而減少的壓力損失, 並提高纖維濾材品質。



圖 4 各濾材之面速度對壓力損失的影響

#### 2. 含二氧化鈰濾材之過濾測試

為瞭解負載不同型態CeO<sub>2</sub> 之濾材對微粒過濾的影響,本研究利用WPS進行過濾前 後微粒總數及粒徑分佈的量測,產生微粒之粒徑範圍為 10 - 500 nm,微粒總數目穩定控 制在 1.80×10<sup>6</sup> - 2.10×10<sup>6</sup> # cm<sup>-3</sup>之間,面速度為 5.0 cm s<sup>-1</sup>,基重為 0.2 g m<sup>-2</sup>,對NF、 4.0% C-CNF和 4.0% N-CNF材料進行過濾性能的測試,結果如圖 5 所示。整體的過濾平 均穿透率分別為 1.2%、0.19%和 0.17%,且對於超細微粒(粒徑範圍在 10 - 50 nm)及大微 粒(粒徑範圍在 300 - 500 nm)皆有較好的過濾效果,其中MPPS分別為 62 nm、67 nm和 70 nm,對應最大穿透率為 2.7%、0.45%和 0.41%。在超細微粒下的捕集機制主要為布朗 擴散作用,使得隨著粒徑增加過濾效率下降;而隨著粒徑繼續增加,此時的捕集機制轉 變成直接攔截與慣性衝擊作用所主導,促使大粒徑範圍之微粒過濾效率上升,此研究結 果與Liu等人(2018)類似<sup>[7]</sup>。

另外,從Gao等人(2017)的研究中可得知,在靜電紡絲纖維負載PAN微球會增加奈 米纖維之間的距離,會使氣流更輕易地通過濾材,從而降低壓力損失,且由於微球的存 在,奈米纖維及微球的交互分佈會提高與氣流中顆粒之間的碰撞機率,進而提高過濾效 率,增進截留作用進而提高過濾效率<sup>[8]</sup>,因此當使用 4.0% C-CNF與 4.0% N-CNF處理效 率(99.83%)較NF處理效率(98.80%)高約 1.0%。



圖 5 負載不同型態CeO2 濾材之穿透率

#### 三、光降解性能

#### 1. C-CeO2 含量之光降解性能测試

為瞭解含C-CeO<sub>2</sub> 之濾材對降解丙酮效率之影響,本研究使用四種不同添加量的濾 材(0.5% C-CNF、1.0% C-CNF、2.0% C-CNF與4.0% C-CNF)進行光降解實驗,停留時間 為 90 s,燈源為 254 nm,丙酮濃度為 50 ppm,如圖 6 所示。使用紫外光燈管降解效率 約 6%,使用純N-6 濾材因遮光效應降解效率降低為 5%。由於本研究使用方法為先使反 應器內濃度達平衡後逕行開光測試,因此使用沒有添加光觸媒之濾材反而會遮蔽紫外光 導致降解效果下降;從圖中可知,添加C-CNF降解效率隨著C-CeO<sub>2</sub> 含量增加有上升的趨 勢,當含量從 0.5%增加到 4.0%時,降解效率從 28%提高至 72%,然而 5.0% C-CNF之 降解效率只有 64%,乃因隨著CeO<sub>2</sub>添加量增加,使得表面CeO<sub>2</sub>分佈較多,提高可被紫 外光激發的活性位點,助於產生更多的自由基來降解污染物,但添加過多的觸媒會導致 材料製備所需高分子溶液之黏度過高,導致發生針頭阻塞、纖維斷裂等問題,且難以將 高分子溶液噴射成絲,並使得濾材品質下降,且觸媒容易發生團聚現象<sup>[9]</sup>。因此,基於 上述原因導致添加過多的觸媒團聚,反而無法有效地受到紫外光激發,進一步無法產生 足夠的電子與電洞對,使得降解效率下降。



圖 6 C-CNF對丙酮之降解效率 (停留時間 90 s;初始濃度 50 ppm;光源 254 nm)

## 2. N-CeO2 含量之光降解性能测試

為瞭解含N-CeO<sub>2</sub> 之濾材對降解丙酮效率之影響,本研究使用四種不同添加量的濾 材(0.5%N-CNF、1.0%N-CNF、2.0%N-CNF與4.0% N-CNF)進行光降解實驗,停留時間 為 90 s,燈源為 254 nm,丙酮濃度為 50 ppm,如圖4-23 所示。其降解效率分別為46、 57、69 與 80%,針型二氧化鈰測試結果與商用型二氧化鈰有相同的趨勢,隨著觸媒含量的增加,降解效果皆有進一步的提升。由圖 7 分析結果得知N-CeO<sub>2</sub>之光降解性能大於C-CeO<sub>2</sub>,推測原因為經由水熱法在高溫且還原性的環境下,Ce<sup>4+</sup>容易被還原成Ce<sup>3+</sup>, 產生帶正電的氧空缺,而氧空缺存在越多,除了使材料有紅移現象外,儲存氧的效率也 會越高,當材料表面受到激發後,能產生更多的活性自由基(Choudhury et al., 2012)<sup>[12]</sup>; 由 4.1.4 節之XPS分析結果亦得知N-CeO<sub>2</sub>之Ce<sup>4+</sup>與Ce<sup>3+</sup>比值約為 XX,而C-CeO<sub>2</sub>之Ce<sup>4+</sup> 與Ce<sup>3+</sup>比值約為 YY,即N-CeO<sub>2</sub> 較產生帶正電的氧空缺,因此降解性能較佳。另 Choudhury等人(2012)也指出CeO<sub>2</sub> 中Ce<sup>3+</sup>的存在能充當空穴陷阱(hole trap),而氧空缺則 是能充當電子陷阱(electron trap),進而延緩電子電洞的結合速率。



圖 7 N-CNF對丙酮之降解效率 (停留時間 90 s;初始濃度 50 ppm;光源 254 nm)

肆、結 論

成功利用水熱法製備出N-CeO<sub>2</sub>,並利用靜電紡絲技術將其製備成二氧化鈰纖維濾 材,同時應用於微粒過濾與VOCs光催化處理。FE-SEM、XRD及XPS分析結果顯示所製 備N-CeO<sub>2</sub>、4.0% N-CNF與 4.0% C-CNF皆有CeO<sub>2</sub>特徵,且N-CeO<sub>2</sub>的化學組成,因氧空 缺產生兩個價態的Ce(4<sup>+</sup>和 3<sup>+</sup>)。濾材之壓力損失隨著CeO<sub>2</sub>含量上升而下降;=隨著面速 度的上升而快速上升。隨著N-CeO<sub>2</sub>含量的增加(從 0.5%增至 4.0%),過濾效率越好(從 98.95%上升至 99.83%),純NF(CeO<sub>2</sub>含量為零)過濾效果僅約 98.80%。隨著CeO<sub>2</sub>添加量 增加,對VOCs降解效率上升;但添加過多的觸媒會導致高分子溶液黏度過高,難以被 噴射成絲,使得濾材品質下降,且觸媒容易發生團聚現象。針型二氧化鈰對VOCs降解 效率較商用型二氧化鈰為佳,4.0% C-CNF與 4.0% N-CNF的降解效率分別為 72%與 80%。

## 參考文獻

- Mamaghani, A. H., Haghighat, F., Lee, C. S. (2017). Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. Applied Catalysis B: Environmental, 203, 247-269.
- [2] Clarke, K., Kwon, H. O., Choi, S. D. (2014). Fast and reliable source identification of criteria air pollutants in an industrial city. Atmospheric Environment, 95, 239-248.
- [3] Sudarsanam, P., Mallesham, B., Reddy, P. S., Großmann, D., Grünert, W., Reddy, B. M. (2014). Nano-Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: influence of dopants (Fe, La and Zr) on the physicochemical properties and catalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, 144, 900-908.
- [4] Calvache-Muñoz, J., Rodríguez-Páez, J. E. (2020). Removal of Rhodamine 6G in the absence of UV radiation using ceria nanoparticles (CeO<sub>2</sub>-NPs). Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 103518.
- [5] Choudhury, B., Choudhury, A. (2012). Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, 131, 666-671.
- [6] Bao, L., Seki, K., Niinuma, H., Otani, Y., Balgis, R., Ogi, T., Gradon, L., Okuyama, K. (2016). Verification of slip flow in nanofiber filter media through pressure drop measurement at low-pressure conditions. Separation and Purification Technology, 159, 100-107.
- [7] Liu, G., Nie, J., Han, C., Jiang, T., Yang, Z., Pang, Y., Xu, L., Guo, T., Bu, T., Zhang, C.,
   Wang, Z. L. (2018). Self-Powered electrostatic adsorption face mask based on a triboelectric nanogenerator. ACS Applied Materials and Interfaces, 10, 7126-7133.
- [8] Gao, H., Yang, Y., Akampumuza, O., Hou, J., Zhang, H., Qin, X. (2017). Low filtration resistance three-dimensional composite membrane fabricated via free surface electrospinning for effective PM<sub>2.5</sub> capture. Environmental Science: Nano, 4, 864-875.
- [9] Ewaldz, E., Patel, R., Banerjee, M., Brettmann, B. K. (2018). Material selection in electrospinning microparticles. Polymer, 153, 529-537.

# 木屑及造紙廠廢棄物之 RDF 能量密度分析

**RDF Energy Density Analysis of Wood Chips and Paper Mill Waste** 

魏千茵<sup>1</sup> 陳翰禹<sup>2</sup> 吳照雄<sup>3\*</sup>

Chien-Yin Wei<sup>1</sup>, Han-Yu Chen<sup>2</sup>, Chao-Hsiung Wu<sup>3\*</sup>

1大葉大學環境工程學系學士班 學生

Student, Bachelor program, 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

3 大葉大學環境工程學系 教授

Professor, Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

\* Corresponding author: <u>chwu@mail.dyu.edu.tw</u>

#### 摘要

台灣地區每年廢棄木屑達百萬公噸以上,目前並無太多消化管道;造紙廠每年約40 萬公噸的事業廢棄物,其焚化處理的費用高,造成業者的負擔。有鑑於此,將廢木屑與 造紙廠廢棄物製成 RDF,並應用於工業鍋爐或發電鍋爐以替代部分燃煤,除可節省燃料 費外,也可降低廢物處理費。研究內容包括造紙廠 RDF-5(PSW)與木屑 RDF-5(SD)基本 物化性質分析,主要項目有:熱重量分析、熱值分析、元素及固定碳分析、低溫燒焙。 RDF 透過燒焙,可以去除揮發性物質、降低吸水性及提高能量密度。一般而言,燒焙溫 度愈高 RDF 的熱值也愈高,但能量殘餘率却降低。本研究參考熱重量分析結果,設定 不同的燒焙溫度(分別為280℃、300℃、320℃、340℃及360℃),探討不同的燒焙溫度 對能量密度及能量殘餘率的影響,以掌握 RDF 適當的燒焙條件。

研究結果顯示:(1)PSW 由 70%塑膠與 30%紙類所組成,三成分中可燃分所占比例 最高,分別為 PSW 的 96%與 SD 的 85%。(2)木屑與紙類主要元素為 C、O、H,分別占 51.4%與 52.22%、42.13 與 39.81%、6.22%與 6.4%,塑膠類主要元素為 C、高達 84.76%。 (3)經過燒焙後,PSW 之 H/C、O/C 比變化不大,主要是燒焙溫度低於塑膠熱裂解溫度; SD 之 H/C 比變化不大,但 O/C 比隨燒焙溫度增加而遞減,顯示使用燒焙後之 RDF 可 以降低 CO2 排放量。(4) 經過燒焙後,PSW 之熱值由 280℃的 6436.3kcal/kg 增加至 7471.3kcal/kg,SD 之熱值由 280℃的 4622.25kcal/kg 增加至 5548.5kcal/kg,顯示燒焙後 可以增加 RDF 的熱值。本研究同時以 Dulong、Steuer、Scheurer-Kestner 方程式及元素 分析結果估算各燒焙溫度 RDF 之熱值,結果顯示 PSW 之計算熱值有偏低的情形,SD 之計算熱值與實驗值接近,低溫燒焙時 Dulong 式較準確,高溫燒焙時 Scheurer-Kestner 式較接近。(5)能量密度與能量殘餘率分析結果顯示,PSW 能量密度隨燒焙溫度增加而 微微增加,主要是紙張碳化所致,而能量殘餘率大致維持在 0.96-1.0; SD 能量密度與能 量殘餘率明顯隨質量遞減率降低而增加與降低,能量密度由 1.01 增至 1.21,能量殘餘率 由 0.94 降至 0.65。質量遞減率為 0.7 所對應之燒焙溫度、能量密度及能量殘餘率分別為 333℃、1.10 及 0.78。

#### 關鍵詞:廢棄木屑、造紙廠廢棄物、衍生燃料、能量密度、能量殘餘率

## 壹、前 言

由於工商業發展,大量使用能資源,已危及自然環境與人類的平衡,長此以往將嚴 重破壞人類生存環境。有鑒於此,使用再生資源及廢棄物再利用,方能確保環境生態的 永續穩定,以能達到人類社會的永續發展。而在我們的生活周遭的廢棄物數量龐大,經 由回收分類再利用,例如製成再生燃料後供相關業者使用,能更有效利用且降低汙染。

根據行政院環境保護署[1]調查,目前全國每年產生的農產廢棄物總量約為2,300萬 公噸,約可包含七大類,第一為穀類廢棄物,如稻草、稻殼、玉米桿、玉米穗軸、落花 生藤、落花生殼、毛豆藤、大豆藤及甘藷蔓等。第二為特用作物廢棄物如蔗渣、蔗葉等。 第三為蔬果廢棄物,包含果菜市場廢棄物,酸菜廢棄物。第四為食品工廠廢棄物有農產、 水產及禽畜加工之廢棄物等。第五為菇類栽培介質廢棄物。第六為禽畜及養殖廢棄物。 第七為樹皮、庭園及行道樹等廢棄物。

生質能(Bioenergy)係指生物所產生的有機物質,包括: 沼氣、稻桿、稻殼、木頭等 農業、畜牧業、工業、都市廢棄物及能源作物等,經過焚化、裂解、氣化及發酵等方式 使其轉換成燃油、燃氣及電力等可用之能源。由於生質能之原料,具有取之不盡、用之 不竭的特性,因而成為具有發展潛力的再生能源之一。截至 2018 年為止,生質能供應 約佔世界所有再生能源利用的 80%以上。木屑(SD)為農林廢棄物的一種,是重要的生質 能來源,有效使用木屑資源,可減緩 CO2 的排放。

另外,台灣造紙業廢紙利用率高達七成以上,名列世界第一,每年回收國內廢紙量 達三百六十萬公噸。而台灣造紙廠所回收之廢紙,除供製程所需之原料外,廢紙中亦夾 雜了部份使用或回收時所夾廢棄物,造紙廠回收所需之纖維後,將廢棄物從製程排出。 其廢棄物含量近年來亦有逐年增加趨勢,其中又以可燃之廢塑膠及廢紙混合物最多。早 期對製程廢棄物之處理方式,由衛生掩埋方式轉變為焚化處理,除處理費用高之外,亦 不符合廢棄物資源化及永續發展之潮流。近年來日本及歐盟成功的將都市製成固態衍生 燃料,並推廣於生質能發電,國內相關單位嘗試上述方式,並用於造紙廠廢棄物(PSW) 之處理,亦訂定優惠收購電價鼓勵投資設置。但因廢棄物固態衍生燃料發電鍋爐投資金 額高,致投資效益不佳,且營運風險亦高以致國內尚無實績[2]。造紙廠廢棄物的主要成 份主要由廢紙張、廢塑膠及纖維布類組成,其中又以廢塑膠佔有最大的比例,而大多數 的塑膠不能生物降解。目前,處理塑膠廢棄物的方法以垃圾場填埋及焚燒是最常用的方 式。

根據蔡東和[3]的研究顯示,2016年台灣回收紙消費量近360萬公噸,而其中288 萬 公噸為使用國內回收紙,回收率約為71.2%,高於全世界平均的59%。除了少量出口, 國內回收紙幾乎都作為再生紙原料,這些再生紙原料主要用於生產工業包裝用紙,創造 回收紙的經濟價值。研究中認為回收廢紙中含有10~13%無法被回收利用的廢棄物,例 如布帶、麻繩、不易回收的紙類、膠帶、塗料、白土等雜質,也意謂著當國內造紙業回 收使用360 萬噸的回收廢紙,經由造紙流程取出之纖維成為造紙原料後,剩下的是約 40 萬噸的廢紙排渣。然而,這些廢棄物並非由造紙廠所生產製造,而是經由社會消費 所產生之廢紙,再經由回收處理過程中所殘留下來的,但其最終處理的重擔卻落到台灣 的造紙業者身上;此外回收纖維、木質素、造紙過程中的白水廢水,經由淨化後所產出的 污泥也是造紙廢棄物之一,也必須委外處理、掩埋或進行熱回收處理。

根據沈熙嚴及張豐吉[4]對國內紙業廢棄物組成分析結果顯示,製造每噸工業用紙產 生之廢棄物數量最多,文化用紙次之,而家庭用紙最少。紙廠廢棄物呈中性,水分含量 高。大多數的排渣成分由紙團及大量塑膠類所組成。散漿廢棄物之灰分含量低,比重則 隨著內含物組成及水分高低而有相當大的變化(0.2~0.95%)。而污泥則有相當高的水 分,水分約占(50~70%),比重在0.52~0.76之間。各種紙品製程中,衛生紙製造業因 大多使用原生紙漿及單純的藥劑,故所產生的排渣量極少,每噸產品釋出之廢棄物不到 5kg。文化用紙所產生之廢棄物產生量約在48-64 kg/Ton,主要是廢水處理所產生之污泥; 工業用紙因大部分使用回收舊紙箱及廢紙張為原料所以產生的廢棄物量最多,產出量約 在151-386 kg/Ton。

萬皓鵬、李宏台[5]探討廢棄物應以資源回收再利用為主要處理方向,不可回收再利用的廢棄物,則應以積極態度進行高效率熱能回收應用。垃圾中有很多不適合回收但又具有熱能應用價值的物質,如不適合回收的紙製衛生用品、非公告回收的塑膠項目、行道樹樹枝,甚至農業廢棄物(如稻稈、果樹殘枝)、工業廢棄物(如紙廠散漿廢棄物、廢泡棉),必須以能源和環保角度思考最佳的加值化技術和處理方法,以達到廢棄物穩定化和高效率能源應用的目的。廢棄物衍生燃料(refuse derived fuel, RDF)技術是把廢棄物,包括都市垃圾、一般事業廢棄物、農業廢棄物等,利用物理或熱化學等方法,轉製為性質均一燃料的技術。

美國材料試驗學會(American Society for Testing and Materials, ASTM)針對 RDF 處 理後特性之差異,將 RDF 分成 RDF-1~7 等七類。其中 RDF-5 的製作方式是將廢棄物 經過前處理(如破碎、分選、乾燥),再混合添加劑或成型等過程所製成的固型廢棄物衍 生燃料。RDF-5 具有下列特性:(1)大小均一適中,(2)熱值則依廢棄物來源不同而異, 約為煤的三分之二(3,000~6,000 kcal/kg 之間),(3)其具有燃燒穩定、低污染和不產生臭 味,且(4)體積縮小為原來的三分之一左右,易於運輸及儲藏,在常溫之下並可儲存達 6~12 個月或更長時間而不會腐化。因此 RDF-5 廣泛用於工業界,例如應用於機械床式 之鍋爐、流體化床鍋爐(粒料進料)及發電鍋爐等,可單獨使用作為主要燃料,或與燃 煤混燒節省燃料購置費用。

燒焙技術(torrefaction)是一種熱化學法,在常壓且低氧環境下操作,所得產物有固 體(生物碳)、液體(焦油及木醋液)、氣體,其中生物碳是主要產物,而氣體可提供製程 二次燃燒之能源,是一節能環保製程。燒焙產品主要為固體,此固體產物稱為焙燒生質 物。若以質量比來看,焦碳(char)所佔比例最大,其餘反應產物包括二氧化碳、一氧化 碳、水、醋酸、甲醇等。焙燒生質物中的 O/C 比遠低於未經處理前生質物比例,因此焙 燒生質熱值也較高。結合衍生燃料(RDF-5)及燒焙技術,是目前全球廢棄物能源再利用 的主要發展趨勢之一。

由廢棄物轉製的再生燃料 RDF,具有高熱值、可儲存、易輸送、性質均勻、燃燒穩 定以及低污染等許多優點。但是,這些優點表現程度會受原料影響而有不同,如熱值能 量密度。一般家庭垃圾因內含物太複雜,而造成製成的 RDF-5 熱值偏低,約 4,000~5,000 kcal/kg;一般事業廢棄物內含物相對單純,所製造的 RDF-5 熱值稍高可高達 6,500 kcal/kg。合理的控制燒焙溫度,在維持質量殘餘率約 0.7 以上的前提下,能量密度約可提升至 1.3 倍以上或> 5,000 kcal/kg,以符合燃煤規範。

一般而言,廢木屑(SD)熱值低(低能量密度);而造紙廠廢棄物(PSW)富含塑膠物質,其 熱值高 高能量密度,兩者製成之 RDF 燃料,其性質迥異。本研究嘗試把這兩種廢棄物 製成高能量密度的衍生燃料 RDF-5。因此,透過低溫裂解燒焙技術,評估燒焙溫度對熱 值影響。

# 貳、研究方法

### 一、樣品製備

本研究使用的樣品有木屑及造紙廠廢棄物,造紙廠廢棄物種類包含塑膠、紙及纖維 混合物。

- (一)木屑(SD):本研究所使用之木屑樣品為飄流木木屑,使用前先經乾燥後破碎(含粗、 細破)至粒徑 1mm 以下。
- (二)造紙廠廢棄物(PSW):本實驗中所使用的樣品將採自台中市某造紙廠製程所產生的 廢棄物。造紙廠廢棄物,大致由廢塑膠、廢紙及廢纖維布類所組成。使用前亦先經 乾燥、物理分類,再破碎至粒徑 1mm 以下備用。

以上樣品破碎至粒徑 1mm 以下,其目的在於容易均勻混合及便於造粒。

### 二、造粒(RDF-5)

由於木屑及造紙廠廢棄物的密度(bulk density)低,不利於運輸及長期儲存,因此造粒處 理有其必要性。本研究將探討樣品造粒前、後整體密度(bulk density)之變化情形,及 RDF 之真實密度。而 RDF-5 係將可燃物壓密成柱狀、球狀、磚塊狀或其他形狀,本研究係將 樣品壓密成柱狀,造粒後樣品如圖 1 所示。造粒條件如下:

木屑:取得的樣品為鋸(刨)木屑,經破碎即可以環模造粒,顆粒大小 $\phi$ 0.8 x 4 cm。

造紙廠廢棄物:樣品及造粒設備由某紙業提供,以熱熔擠壓方式造粒,造粒溫度約115 ℃,在 HDPE 熔點範圍內(107~120℃左右),顆粒大小 $\phi$ 2 x 8 cm。

三、熱重量分析

由於木屑、造紙廠廢棄物(廢塑膠、廢紙及廢纖維布類)性質差異大,熱穩定性也不同。本研究先以熱重量分析(TGA)反應系統進行常壓熱裂解實驗,以獲得木屑、廢塑膠、 廢紙及廢纖維布類樣品在 N2 及空氣中之質量與熱裂解溫度的關係。熱重量分析實驗採 等加熱速率法,壓力控制在常壓,以加熱速率 2,5 及 10 ℃/min 進行實驗。由熱重量分 析結果可以初步決定燒焙溫度範圍。

148

燒焙溫 度(℃)	未燒焙	280	300	320	340	360
造紙廠 廢棄物 (PSW)	Contraction of the second			-	-	-
木屑 (SD)		and the second sec				

圖1、造紙廠廢棄物(PSW)與木屑(SD)RDF 在氮氯中燒焙後外觀

#### 四、低溫燒焙

燒焙的目的在於去除揮發性物質,以除去易分解性物質、降低吸水性及提高能量密度。而 RDF-5 要符合下列條件,較可應用於各型式之鍋爐[5]:(a)不同配方產製之 RDF 之熱值範圍應大於燃煤熱值(>5,000 kcal/kg),(b)不同配方產製之 RDF 之氯鹽含量範圍應<br/>
應 <0.1%,(c)同一配方產出 RDF 之熱值穩定性為目標值 15%內(±500 kcal/kg)。一般而言,合理的控制燒焙溫度,在維持質量殘餘率約 0.7 以上的前提下,能量密度約可提升至 1.3 倍以上(或>5,000 kcal/kg),以符合燃煤規範。因此,合適的控制燒焙溫度對 RDF 之應用相對重要。

(一) 燒焙設備:焙燒時將樣品放入常壓熱裂解系統中,在特定溫度、N2 及空氣環境下進行燒焙實驗,可得固體、液體及氣體燒焙產物,常壓熱裂解系統如圖 2 所示。

(二) 燒焙溫度:參考熱重量分析結果, SD 及 PSW 燒焙溫度初步定為 280℃、300℃、320℃、340℃及 360℃。

五、熱值分析

將已處理過的樣品經過 50mesh (<297 µm)篩網後,以全自動熱卡計進行實驗測量 固體淨熱值。所用之熱卡計為德國 IKA,型 C 2000。並依據中華民國行政院環境保護署 環境檢驗所於 2005 年公告之廢棄物檢測方法「廢棄物熱值檢測方法—燃燒彈熱卡計法 (NIEA R214.01C)的計算公式進行發熱量計算。

Hi(cal/g) = [上升溫度 × (內圓筒水量+水當量) × 1 cal/g℃-發熱補正值]/樣品重量

149



圖 2 高溫常壓熱裂解系統配置圖(1.氮氮銅瓶, 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.釋壓問及壓力錶, 13.冷卻 水槽, 14.抽氮種)

# 叁、結果與討論

一、樣品物化性質

樣品物化性質分析結果如表 1、2 所示。由表知,造紙廠廢棄物(PSW) 三成分中可 燃分所占比例最高,達 96.11~96.23%左右,主要原因是 PSW 由約 70%塑膠、30%紙類 及少量纖維布類所組成;木屑(SD)三成分中可燃分所占比例仍然最高,約 84.7%。由於 SD 具親水性官能基吸水性佳,水分含量達 5.95%,此亦顯示燒焙的必要性。另外,木 屑、紙類及纖維布類之固定碳約為 11.66~13.07%,塑膠類之固定碳約為 4.16%。

元素分析結果顯示,木屑與紙類主要元素為C、O、H,分別占51.4%與52.22%、 42.13 與39.81%、6.22%與6.4%,塑膠類主要元素為C,高達84.76%。木屑與紙類樣品 中含少量的S、Cl,S含量為0.06%及0.04%,Cl含量為0.01%及0.82%。而RDF應用 於各型式之鍋爐[5],氯鹽含量範圍應 <0.1%,本研究之造紙廠廢棄物(PSW)紙類僅占 30%左右,即PSW 製成之 RDF,氯含量約降為0.25%左右。另由文獻知[7],脫氯化氫 反應溫度約為200~300℃,在本研究之燒焙溫度範圍(280~340℃)下,氯元素存在 RDF 中的比例應微乎其微。

項目		三成分				
様品	水分(%)	可燃分(%)	灰分(%)	(%)		
木屑	5.95	84.7	9.35	12.6		
纸類	0.35	96.11	3.55	11.66		
塑膠類	0.11	96.23	3.66	4.16		
纖維布類	0.15	96.19	3.66	13.07		

表1、樣品三成分及固定碳分析結果

表 2、 樣品元素分析結果(n.d.: 未檢出)

	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S(%)	C1(%)
木盾	51.40	6.22	0.18	42.13	0.06	0.01
紙類	52.22	6.40	0.71	39.81	0.04	0.82
塑膠類	84.76	6.36	0.67	8.21	n.d.	n.d.
纖維布類	56.02	5.70	0.66	38.28	n.d.	n.d.

二、熱重量分析

熱重量分析結果如圖 3、4 所示。由圖 3、4 知,PSW 熱重量分析曲線(TGA)呈現兩 個重量變化階段,分別代表紙類和纖維布類(250~400℃)與塑膠類(400~530℃)之熱裂解 反應階段,最大反應速率(r)發生在 375℃(r=0.0453min-1)與 490℃(r=0.1326min-1); SD 熱重量分析曲線(TGA)亦呈現兩個重量變化階段,第一階段反應較激烈,約發生在溫度 範圍 250~400℃,最大反應速率(r)發生在 370℃(r=0.0907min-1),之後(400~800℃)熱裂 解反應較緩和。

為了能藉由燒焙去除親水性官能基,又不至於脫去太多可燃分而降低熱值,燒焙宜 小於最大反應速率對應之溫度。因此,本研究參考熱重量分析結果,設定不同的燒焙溫 度(分別為280℃、300℃、320℃、340℃及360℃),探討不同的燒焙溫度對能量密度及 能量殘餘率的影響,以掌握 RDF 適當的燒焙條件。



圖 3、造紙廠廢棄物(PSW)與木屑(SD)在氦氣中熱裂解質量遞減率(M) 與反應溫度(T)的關係



圖 4、造紙廠廢棄物(PSW)與木屑(SD)在氮氯中熱裂解反應速率(r)與 反應溫度(T)的關係

三、燒焙

PSW 及 SD 樣品於 280℃、300℃、320℃、340℃及 360℃燒焙後,其外觀如圖 1 所 示。RDF 樣品隨燒焙溫度增加, PSW 外觀顏色由灰而逐漸變為黑色, SD 外觀顏色由淡 褐色轉為暗褐色。

造紙廠廢棄物(PSW)之 RDF 燒焙後元素分析結果如表 3 所示。比較表 1, RDF 燒焙 後主要元素仍為 C、O、H, PSW 之 H/C 比約為 0.12~0.15、O/C 比約為 0.44~0.49,變 化不大。主要原因是燒焙溫度低於塑膠熱裂解溫度,而燒焙溫度 280℃、300℃、320℃、 340℃及 360℃雖然在紙類和纖維布類反應溫度範圍內(250~400℃),但其占比僅 30%, 因此影響不大。

木屑(SD)之 RDF 燒焙後元素分析結果如表 4 所示,主要元素仍為 C、O、H。隨著

燒焙溫度增加, C 元素占比稍微增加, H 元素變化不大, O 元素有減少的趨勢; 即 H/C 比變化不大,但 O/C 比隨燒焙溫度增加而遞減,由 0.92 降至 0.48,顯示使用燒焙後之 RDF 可以降低 CO2 排放量。

T(°C)	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	H/C	O/C
200	0.27	57.63	7. <mark>6</mark> 3	27.37		
280	0.19	57.81	7.84	27.39		
平均	0.23	57.72	7.74	27.38	0.13	0.47
200	0.17	57.37	7.35	27.00		
300	0.18	57.55	7.29	26.67		
平均	0.175	57.46	7.32	26.84	0.13	0.47
220	0.31	58.64	8.95	26.09		
320	0.22	58.73	8.7	26.11		
平均	0.265	58.69	8.83	26.1	0.15	0.44
240	0.19	62.15	9.33	28.03		
540	0.25	62.13	9.18	28.14		
平均	0.22	62.14	9.26	28.09	0.15	0.45
260	0.36	56.82	6.79	27.69		
300	0.34	56.43	6.76	27.55		
平均	0.35	56.65	6.78	27.62	0.12	0.49

表 3、造紙廠廢棄物 RDF 燒焙後元素分析表

表	4	•	木	盾	RDF	燒焙	後	元	素	分	析	表
---	---	---	---	---	-----	----	---	---	---	---	---	---

T(°C)	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	H/C	O/C
200	0.06	48.99	6.57	44.18		
280	0.06	48.92	6.47	44.06		
平均	0.06	48.10	6.52	44.12	0.14	0.92
200	0.10	53.07	6.41	40.28		
500	0.10	52.99	6.51	40.36		
平均	0.10	53.03	6.46	40.32	0.12	0.76
220	0.07	52.44	6.59	40.35		
320	0.09	52.85	6.59	40.06		
平均	0.08	52.65	6.59	40.21	0.13	0.76
240	0.11	59.30	6.09	31.62		
540	0.12	59.56	5.86	31.29		
平均	0.12	59.43	5.98	31.46	0.10	0.53
250	0.08	63.12	5.90	30.32		
550	0.10	62.92	5.69	30.45		
平均	0.09	63.02	5.80	30.39	0.09	0.48
260	0.06	53.42	6.35	39.34		
300	0.06	53.61	6.35	39.33		
平均	0.06	53.52	6.35	39.34	0.12	0.74

四、熱值

PSW 樣品燒焙後,其熱值如表 5 及圖 5 所示。PSW 之熱值由 280℃的 6436.3kcal/kg 增加至 7471.3kcal/kg,顯示燒焙後可以增加 RDF 的熱值。本研究同時以 Dulong、Steuer、 Scheurer-Kestner 方程式及元素分析結果,估算各燒焙溫度 RDF 之熱值,結果顯示 PSW 之計算值以 Scheurer-Kestner 方程式估算較準確,誤差值平均值為-3.42%,三者皆有偏 低的情形,可能原因為熱值分析與元素分析所採樣品不一致所造成。

SD 樣品燒焙後實測熱值與預測熱值如表 6 及圖 6 所示。SD 之熱值由 280℃的 4622.25kcal/kg 增加至 5548.5kcal/kg,以 Dulong、Steuer、Scheurer-Kestner 方程式預測 SD 之熱值,結果顯示 Steuer 方程式誤差較大(-20.72%); Dulong、Scheurer-Kestner 方程 式預測結果與實驗值接近,低溫燒焙時 Dulong 式較準確,高溫燒焙時 Scheurer-Kestner 式較接近。

T(0C)	实测值	方程式1	误差百分	方程式2	误差百分	方程式3	误差百分
1(°C)	(kcal/kg)	(kcal/kg)	比 (%)	(kcal/kg)	比 (%)	(kcal/kg)	比 (%)
280	6436.3	6151.59	-4.42	5465.82	-15.08	6380.82	-0.86
300	6678.0	6006.87	-10.05	5351.38	-19.87	6254.38	-6.34
320	7066.3	6014.95	-14.88	5363.05	-24.10	6254.94	-0.11
340	7311.7	6010.91	-17.79	5357.22	-26.73	6254.66	-0.14
360	7571.3	6700.73	-11.50	5975.62	-21.08	6843.57	-9.61
平均			-11.73		-21.37		-3.42

表5、造紙廠廢棄物RDF燒焙後熱值分析表

方程式 1:Dulong 式、方程式 2:Steuer 式、方程式 3:Scheurer-Kestner

表 6、木屑 RDF 燒焙後熱值分析表

T(°C)	实测值	方程式1	误差百分	方程式2	误差百分	方程式3	误差百分
	(kcal/kg)	(kcal/kg)	比 (%)	(kcal/kg)	比 (%)	(kcal/kg)	比 (%)
280	4622.5	4302.29	-6.93	3502.47	-24.23	4991.76	7.99
300	4769.0	4762.43	-0.14	4040.25	-15.28	5398.78	13.21
320	4858.5	4787.02	-1.47	4059.98	-16.44	5420.99	11.58
340	5080.0	4774.72	-6.01	4050.11	-20.27	5409.88	6.49
350	5134.0	4770.61	-7.08	4025.13	-21.60	5385.60	4.90
360	5548.5	4816.24	-13.20	4077.63	-26.51	5428.20	-2.17
平均			-5.80		-20.72		7.00

方程式 1:Dulong 式、方程式 2:Steuer 式、方程式 3:Scheurer-Kestner



圖 5、造紙廠廢棄物(PSW)在氦氣中燒焙實測熱值與方程式計算熱值比較



圖 6、木屑(SD)在氦氣中燒焙實測熱值與方程式計算熱值比較

五、能量密度

PSW 能量密度與能量殘餘率分析結果如表 7、圖 7 所示。由圖表知, PSW 能量密度隨燒焙溫度增加而微微增加,主要是紙張碳化所致,而能量殘餘率大致維持在 0.96-1.0。

SD 能量密度與能量殘餘率分析結果如表 8、圖 8 所示。SD 能量密度與能量殘餘率 明顯隨質量遞減率降低而增加與降低,能量密度由 1.01 增至 1.21,能量殘餘率由 0.94 降至 0.65。在實驗溫度範圍內,質量殘餘率(M)、能量密度(Ed)、能量殘餘率(Er)與溫度 (T)的關係可由下列方程式表示,T以℃表示。

一般在燒焙時,質量遞減率常設為0.7,依上述方程式,所對應之燒焙溫度、能量 密度及能量殘餘率分別為333℃、1.10及0.78。

溫度 T(℃)	質量殘餘率	能量密度 <sup>1</sup>	能量殘餘率 <sup>2</sup>		
280	0.94	1.02	0.96		
300	0.92	1.05	0.97		
305	0.91	1.07	0.98		
320	0.90	1.12	1.00		
340	0.87	1.15	1.01		
360	0.82	1.19	0.97		

表 7、造紙廠廢棄物 RDF 能量密度與能量殘餘率分析表

1: 能量密度=燒焙後熱值/樣品熱值

<sup>2</sup>: 能量殘餘率=燒焙後熱值 X 質量殘餘率/樣品熱值
質量殘餘率	能量密度 <sup>1</sup>	能量殘餘率 <sup>2</sup>
0.93	1.01	0.94
0.88	1.04	0.92
0.80	1.06	0.85
0.69	1.11	0.76
0.62	1.12	0.69
0.54	1.21	0.65
	質量殘餘率 0.93 0.88 0.80 0.69 0.62 0.54	質量殘餘率能量密度10.931.010.881.040.801.060.691.110.621.120.541.21

表 8、造紙廠廢棄物 RDF 能量密度與能量殘餘率分析表

1: 能量密度=燒焙後熱值/樣品熱值

<sup>2</sup>: 能量殘餘率=燒焙後熱值 X 質量殘餘率/樣品熱值



圖 7、造紙廠廢棄物(PSW)在氦氣中燒焙不同溫度之質量殘餘率、能 量密度與能量殘餘率



圖 8、木屑(SD)在氦氣中燒焙不同溫度之質量殘餘率、能量密度與能 量殘餘率

## 肆、結 論

本研究參考熱重量分析結果,設定不同的燒焙溫度,探討不同的燒焙溫度對能量密 度及能量殘餘率的影響,以掌握 RDF 適當的燒焙條件。由實驗數據分析結果,獲得質 量殘餘率與能量密度、能量殘餘率與溫度的關係方程式,此方程式可以用來預測不同質 量遞減率所對應之燒焙溫度、能量密度及能量殘餘率。本研究條件係在低溫燒焙範圍內 (280℃~360℃),線性回歸結果 R2 值在 0.87~0.93 之間,結果尚可。唯不同樹種之木屑 或混有其他雜質時,其性質可能不同,因此建議廣泛的建立生質物相關資料庫,對後續 研究或實務應用將有所助益。

## 参考文獻

[1]行政院環境保護署(2018),資源循環農業廢棄物回收再利用。取自:

https://lcss.epa.gov.tw/LcssViewPage/Responsive/PrjDetail.aspx?WikiPrjMain\_Id=7A292C8 A9C9179E5

[2]李志宏,造紙業事業廢棄物能源化之投資效益分析,國立交通大學高階主管管理研究 所碩士論文(2009)。

[3] 蔡東和(2017),造紙業廢棄物循環利用及能源回收。環境工程會刊:106 年3 月。

[4]沈熙嚴、張豐吉(2001),本省紙業固體廢棄物組成之分析。林業研究季刊,第23卷, 第4期。

[5]萬皓鵬、李宏台(2010),廢棄物衍生燃料的使用,科學發展月刊,450 期。

[6]王裕寬,廢油及廢油泥脫氯以及廢油泥轉製固態衍生燃料技術研究與設備開發,經濟部技術處小型企業創新研發計畫(SBIR)結案報告,2011。

[7]Wu, C.H., Chang, C.Y., Hor, J.L., Shih, S.M., Chen, L.W., Chang, F.W., Two-Stage pyrolysis model of PVC, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72(4), 644-650 (1994).