

Session I-1

(10:50~12:00 , B215)

以簡易熱處理法由單水鋁石製作奈米片狀氧化鋁粉末 A concise thermal method for fabricating nono-2D Al₂O₃ powders from boehmite

顏富士^{1*} 李孟穎² 邱奕騰²

Fu Su Yen,¹ M-Y Lee², Y-T Chiu²

1 國立成功大學資源工程學系系 教授

Professor, Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

2. 國立成功大學資源工程學系研究生²

Graduate student, Department of Resources Engineering,

National Cheng Kung University

* Corresponding author: yfs42041@mail.ncku.edu.tw

摘要

本文簡介以低升溫速率熱處理，可由單水鋁石 (Boehmite, AlO(OH)，或 Al₂O₃ · H₂O) 獲得奈米級片狀氧化鋁粉末的過程。本方法既節能又環保。單水鋁石屬 Al 元素的水合物，鋁氧氫元素結合排列成層狀結構，晶體出現完美的{010}節理面。熱處理相變成同為層狀結構的 γ-(相) Al₂O₃ 晶粒，也同有{110}節理面。因此可藉熱處理將其釋出結晶水產生水汽壓力，及相變下結構重整，造成晶粒沿節理面剝開，生成片狀氧化鋁粒體粉末。

熱處理過程採用每分鐘 0.5、1.0、及 2.0°C 三升溫速率對單水鋁石進行剝片。剝開{010}節理面的成效透過電子顯微鏡(TEM)、比表面(BET-N₂)、及幾何數學計算評估。剝片動力來源的推測則根據熱處理過程，單水鋁石的失重與比表面增加，及 XRD 量到的單水鋁石的消失量與 γ-Al₂O₃ 生成量二者的定量，三項工作分析所結論。

以單水鋁石為原料所得的片狀氧化鋁粉末，其片體截面積與原料單水鋁石的(010)面一致。雖最終所得粉末為 γ-(相) Al₂O₃，但外形不變，出現假型現象(Pseudomorphism)。厚度可薄至 5nm。比表面積超過 100m²/g。剝片動力來自結晶水釋出及相變。由 BET 值增加配合剝片厚度變化情況觀察，原料粉末可迅速由大於 500nm 粒體剝離成 15nm 厚度。此時 γ-Al₂O₃ 的生成再將此 15nm 片體剝薄至小於 5nm 厚度。

關鍵詞：片狀粉末，氧化鋁，熱處理，假型現象

壹、前言

1.1 動機與重要性

Boehmite / γ -Al₂O₃

最近材料工程界高度重視『以奈米級材料為基礎的高分子複合材料』(Nanomaterials-Based Polymer Composites, NMbPC)，因在製作高分子複合材料時，如將傳統使用的填充料 (filler) 粒徑降至奈米級 (細於 100nm)，則所得複合材料的性能可大幅提升。而其中厚度薄至 5nm 以下的片狀 (2D) 粉末填充尤受重視[1]。此等片狀粉末的片體截面直徑尺寸在數百 nm 至數 μ m。因為相較於一~100nm 直徑的粒體，如將其 1 維壓扁至 5nm，則相同質量下粒體由圓變片，其表面積會增加達六倍。以單位重量提供更多表面積，相當於可提供更多暴露在外的原子，促其與相接觸物體有更多反應機會。因此除利於特定性質的提升外，尤其可用更少的數量達到更好效果，節省成本。是以已成新材料領域極力追求的新材料。目前已開發研究利用的粉末包括石墨烯、石墨烯氧化物 (Graphene Oxides)、六方晶氮化硼 (Hexagonal Boron Nitride, h-BN)、過渡金屬雙硫系化合物 (Transition Metal Dichalcogenides, 如 MoS₂)、及金屬有機框架材料 (Metal-organic Frameworks, MOFs, 如 Zn(TPA)(H₂O)DMF 及 [Cu₂Br(IN)₂]_n MOFs (TPA = terephthalic acid, DMF = *N,N*-dimethylformamide, IN = isonicotinato))。可享受的成果包括提高機械強度[2]，抗刮抗磨[3]，防腐蝕[4]，散熱導電[5, 6]，吸附脫附[7]，催化[8]等等。這類 2D 粉末的生產方法除採用無中生有合成法由原料直接產出片狀粉末 (稱為組粒法, Bottom-up method) 外，最常採用的方法是先得到具有明顯節理面存在的化合物 (礦物) 晶粒塊體，再以剝片技術將其剝開，一般稱為碎粒法 (Top-down method)，得到片狀粉末。不過高成本與因加入化學藥品伴生的污染，問題不可忽視。

單水鋁石具有良好的{010}節理面，其層狀結構具有通過氫鍵彼此結合的相鄰層，加熱至 450 至 550 °C 間，會出現釋出結晶水，相變成另一同屬層狀結構的氧化鋁，或 γ -Al₂O₃ [9]。由於由 boehmite 至 γ -Al₂O₃ 過程所釋出的水體會因體積膨脹造成壓力，而造成節理面分離，生成片狀粒體，有機會由之製作片狀粉末。本文提供一製造厚度 5nm 以下片狀 γ -Al₂O₃ 粉末的技術。透過簡單熱處理，低成本又無污染問題，可得到高品質 2D 粉末材料。

由 Boehmite 相變而來的 γ -Al₂O₃ 為氧化鋁奈米材料之一。擁有高比表面積、多孔性、高活性，為常見重要的催化劑和催化載體。也為常用的吸附劑和脫水劑。另一方面， γ -Al₂O₃ 的高熱穩定性有利於負載不同的活性 (貴) 金屬，製備高端催化材。而其適當之孔徑分布，在涉及液體或大分子反應等場合，為提高反應轉化率常用材料。

1.2 研究目的

本文目的在說明以 Boehmite 為原料，藉其粒體結構特性，可以節能且環保之熱處理製程，製作厚度薄至 5nm 的片狀氧化鋁粉末。熱處理採用低升溫速率技術。於單水鋁石釋出結晶水之溫度（約 510°C）範圍內，本文藉觀察熱處理條件對 boehmite 產生之反應熱行為：包括重量損失，比表面積變化，相變等與剝片間之關係，評估剝片效果，並據以建立剝片機制。採用的升溫速率為 0.5、1.0、及 2.0°C/分鐘。

貳、實驗方法

2.1 材料

本文採用之 boehmite 由中國山東晶鑫(Gemsung) 晶體技術有限公司生產。分子式為 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。總燒失量為 17.2 重量%。以含結晶水重量 15.0% 推測，粉末含吸附水約 2.2%。本 Boehmite 之密度為 $3.07\text{g}/\text{cm}^3$ ，BET 比表面積值為 $13\text{m}^2/\text{g}$ ，粒徑 D_{50} 為 700nm。Fig. 1 示粉末之相關數據及其 SEM 電子顯微鏡之顯微照片。

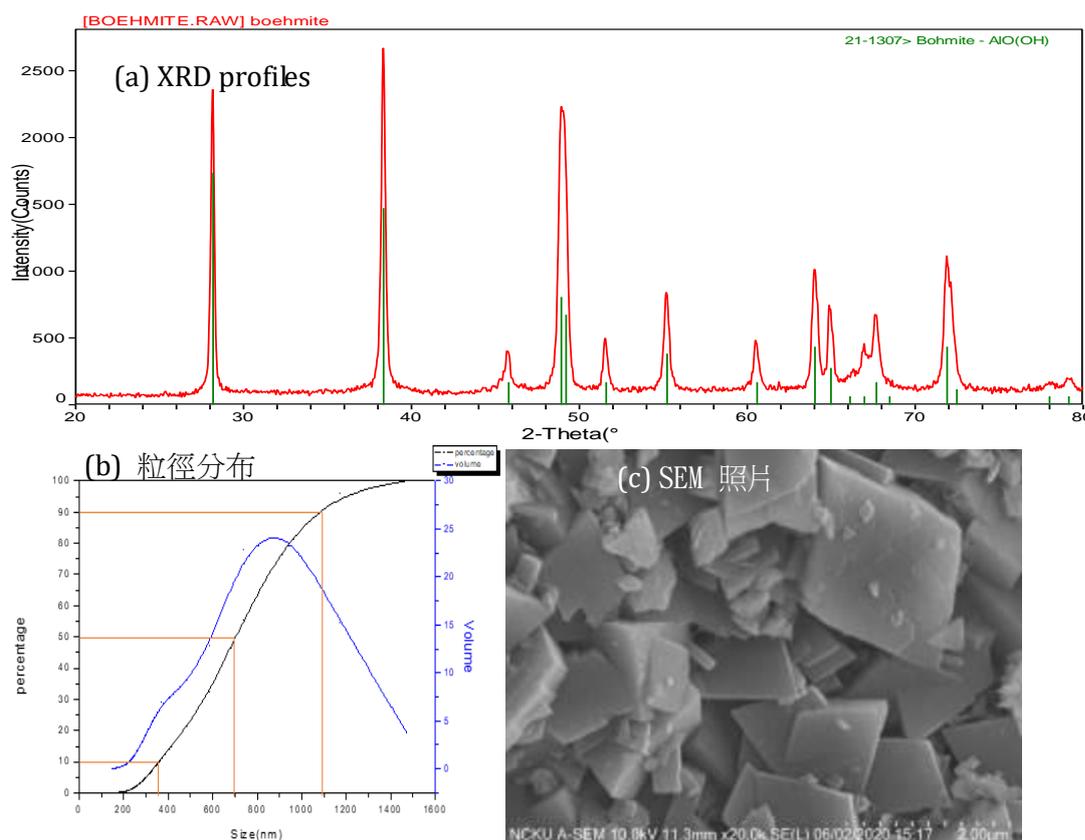


Fig. 1 本文採用之單水鋁原料的 XRD 圖譜(a)、粒徑分布(b)、及電子顯微照片(c)。

2.2 試片製作及熱處理

原 boehmite 試樣先做簡單研磨分散，全數通過 400 目標準篩（細於 $42\mu\text{m}$ ），再進

行預定熱處理。熱處理採 0.5、1、及 2 °C/min 三種升溫速率。將 boehmite 樣品（每試樣 2~3g）加熱至 450 至 550 °C 間。於其間每間隔 50 或 100 °C 作一試樣：包含於該特定溫度下之淬冷及持溫 10 及 20 分鐘樣品。由該等試樣所得之分析數據即作為本文說明之依據。

2.3 特性分析

觀察剝片成效所分析的項目包含熱處理前後試樣之失重（脫結晶水）、比表面積增加、樣品中 boehmite 殘留及 γ -Al₂O₃ 生成的定量工作。脫結晶水採用全失重量分析，即量測到的重量損失應包含粉末吸附水脫附所造成部份（約 2.2%）。比表面積增加以 BET-N₂（Micromeritics Gemini 2390, USA）測得。Boehmite 殘留及 γ -Al₂O₃ 生成的定量工作使用 XRD (Rigaku MiniFlex, Rigaku Corp, Tokyo, Japan) 先鑑定結晶相：操作條件為 CuK α ₁ 射線，2 θ 由 20 - 80°，以 4°/min 的速率掃描。再作二者之定量工作。定量採用的繞射峰：單水鋁石及 γ -Al₂O₃ 分別為 (231)_b (2 θ =64.05°) 及 (222)_r (2 θ =39.36°)。內置參考 CaF₂ (10 wt%) 峰為 (220)_f (2 θ =47.01°) 及 (311)_f (2 θ =55.76°)。

熱處理所得粉末的外型及礦物相則以穿透式電子顯微鏡（TEM，HR-TEM，FEI Tecnai F20）照相及電子繞射圖技術分析。片體外形利用單水鋁石及 γ -Al₂O₃ 其二者之結晶單元（element）不同[9]：單水鋁石：斜方晶系（orthorhombic）， $a = 2.868$ (Å)， $b = 12.227$ ， $c = 3.700$ ； γ -Al₂O₃：等軸晶系（Isometric）， $a = b = c = 7.9382$ (Å)。二者最常見的節理面：前者 {010} 為 (102) \wedge (-102) = 64.7°，後者 {110} 為 (111) \wedge (-111) = 70.6° 加以分別。TEM 試片以乙醇注研鉢中研磨欲觀察試樣粉末，形成懸浮液。再將一滴懸浮液滴於鍍碳銅網上，經抽真空充分乾燥後，以此作 TEM 分析。

熱處理後所得片體之厚度的量測係分兩部份比較完成：

(1) 最終片體的厚度：本說明假設，以熱處理造成沿 boehmite {010} 節理面剝開的片體，如不造成新的節理面，則其對稱截面 (010) 對 (0-10) 間的厚度，乃已自然生成，是以也為 XRD-Scheerer 公式可求得之 (010) 繞射面的厚度。（未置入本文）

(2) 剝片過程剝開的節理面所造成的比表面積增加，與片體厚度間存在下列關係 eq (1)：

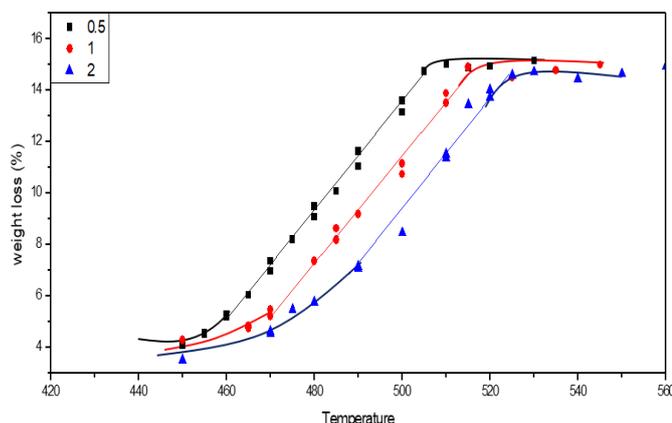
$$\therefore t = \frac{2D}{D * \rho * BET - 4} \dots \dots \dots \text{eq (1)}$$

Eq(1) 中 t 為片體厚度， μm 。 D 為片體截面積直徑， μm 。 ρ 為單水鋁石或 γ -Al₂O₃ 的密度， g/cm^3 。BET 為量到的比表面積， m^2/g 。

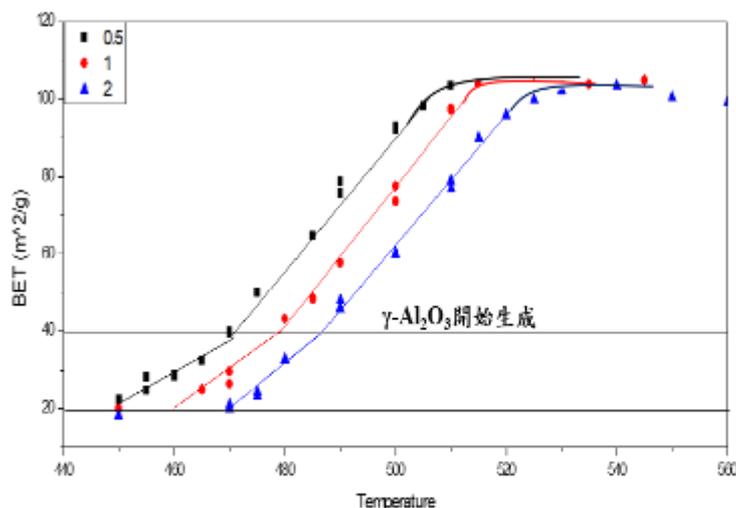
參、結果與討論

3.1 溫度與失重及比表面積

Fig. 2(a)及(b) 分別說明於三種升溫速率下，單水鋁石的失重(a)及比表面積增加(b)呈現直線關係。由 Fig. 2(a)可看出：第一階段：歷經升溫至 450 (升溫速率 0.5°C/m)~490 °C (2.0°C/m)，先脫去吸附水及部份的結晶水（即 5~7%失重，快速升溫失重較多）後，



(a) Boehmite 的失重



(b) 比表面積增加：
超過 40m²/g 後以較快速率上升至超過 100m²/g。

Fig. 2 三種升溫速率下 boehmite 的失重(a)、比表面積增加(b)趨勢相近，及失重造成比表面積增加(c)。

進入第二階段，三種升溫速率均以每升高 5°C 失重 1% 的等速率釋出結晶水。至約失重 15% (含 0.8mol 的結晶水) 後趨緩。三升溫速率達開始趨緩之溫度約依序在 505, 515, 及 525°C。而 Fig. 2(b) 則說明升溫造成之比表面積增加趨勢上：第一階段：經與失重過程類似之緩升期，

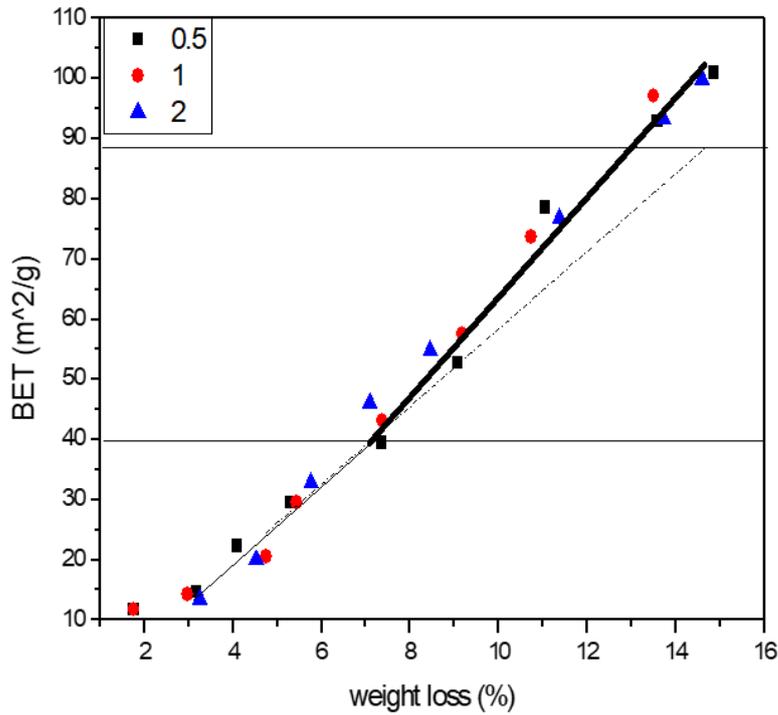


Fig.3 失重造成比表面積增加：失重超過~7%後比表面積增加速率略上揚。

比表面積先由原料之 $13\text{m}^2/\text{g}$ 上升至 $\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ ，再進入第二階段：以每升高 5°C 增加約 $9.2\text{m}^2/\text{g}$ 的速率剝片，最終值接近 $100\sim 105\text{m}^2/\text{g}$ 。三升溫速率達最終值之溫度與失重現象相似，也依序在 505 ， 515 ，及 525°C 。因此由 Fig. 2(a)及(b)可說明升溫過程可致 boehmite 的失重或結晶水之釋出，而晶粒變小。在此即沿 boehmite 晶粒之

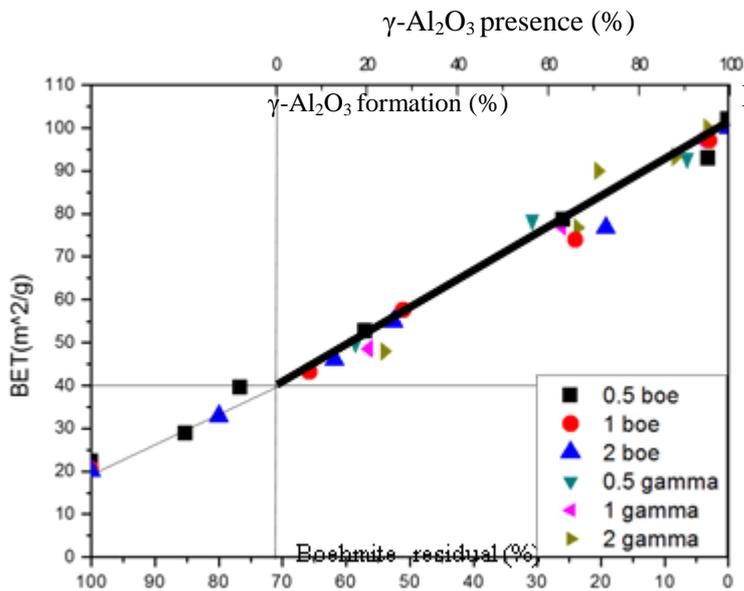


Fig.4 三升溫速率熱處理下試樣中之 Boehmite 殘留量與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量及其比表面積關係。

{010}節理面分開，也即發生剝片現象。

Fig. 4 說明三種升溫速率下單水鋁石的失重與比表面積增加或剝片速率的關係。可看出 Fig. 2(a) 所示的第一階段失重結束後（超過約 7%）後，比表面積增加速率略為增加。易言之，Fig. 2(a)中之第一階段失重，升溫至 450 (升溫速率 0.5°C/m)~490°C (2.0°C/m)造成的約 7%失重所發生的剝片過程，與第二階段失重--剝片，內容上應有差異。

3.2 相變與剝片

由於熱處理使 boehmite 釋出結晶水會出現相變，生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。此 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與 boehmite 具有同屬層狀的原子排列，但疊層方式略有不同[9]。相變需作結構重整。此結構重整過程在層與層間發生的應力可能也可用於剝片，成為比表面積的增加了的另一動力。疊層重整發生的應力有助剝層，其發生時機可能在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相生成稍前(即結晶水釋出後發生的 Al 離子遷移)或同步(疊層重建完成)。Fig. 4 示於三升溫速率熱處理下之試樣，其 Boehmite 殘留量與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的出現量的關係，以及二者之存在量時試片的比表面積值。首先約在 boehmite 消失約 35% (XRD 量測) 後 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相開始出現。此時整體 boehmite- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末系統的比表面積值達到 $40\text{m}^2/\text{g}$ ，也即 Fig. 2(b)中第二階段比表面積開始直線增加時[10]。由此開始， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成趕進度，並於 boehmite 的殘留量於 XRD 檢測下消失時，生成量達到 100% (Fig. 4)。

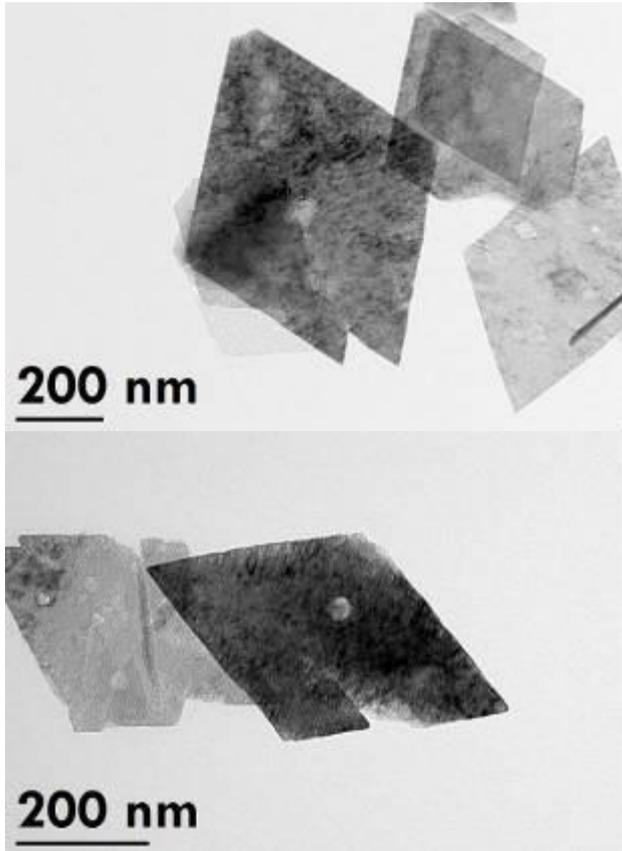
注意 Fig. 4 中 boehmite 與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 兩直線的相含量座標不一致：除前者消失退出後者生成加進外，Boehmite 開始消失 (XRD 定量) 的比表面積值約為 越過 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，此時 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 並未隨即出現。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的出現是要到比表面積值增加至 $40\text{m}^2/\text{g}$ 後。但 Boehmite 在 XRD 下完全消失 (0%) 與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 完全出現 (100%) 則可於同一試樣出現。此時試樣的比表面積值約 $>100\text{m}^2/\text{g}$ 。也即比表面積值 $>100\text{m}^2/\text{g}$ 的片狀氧化鋁粉為 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 片體粉末。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與比表面積值之間存在的線性關係，發生在比表面積大於 $40\text{m}^2/\text{g}$ 後。因此 Fig. 2(b)中 20 至 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面積值增加可能純由失重(釋出結晶水時產生的壓力)現象所造成。也即比表面積的增加以 $40\text{m}^2/\text{g}$ 為界，低於此值結晶水的釋出為其動力，40 至 $\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 間之動力，則尚包含與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 出現有關的結構重整。也因此熱處理剝片的下半段 ($>40\text{m}^2/\text{g}$) 比表面積值增加速率會上揚。

3.3 片體觀察

以低升溫速率熱處理獲得的氧化鋁片體，其外形幾乎全為 boehmite 的{010}節理面。Fig. 4 顯示熱處理後，比表面積值為 45 m²/g（升溫速率 0.5 °C/min，475 °C 淬冷）與 77 m²/g（升溫速率 2.0 °C/min，510 °C 淬冷）的試樣具有相同的單水鋁石片體外貌。由於後者的 γ -Al₂O₃ 含量已達 85%，因此顯然片體外形存在 boehmite 之假型 Pseudomorphism

現象。片體截面積為 boehmite 節理面面積。



(a) BET 49m²/g， Boehmite 57%
(HR 0.5°C/min, 475°C)

(b) BET 77m²/g， Boehmite 19%
(HR 2.0°C/min, 510 °C)

Fig. 4 熱處理後所得片體具有 boehmite 片體外貌。比表面積值為(a) 49 m²/g (升溫速率 0.5 °C/min，475 °C 淬冷)與(b)77 m²/g (2.0 °C/min, 510 °C 淬冷)。

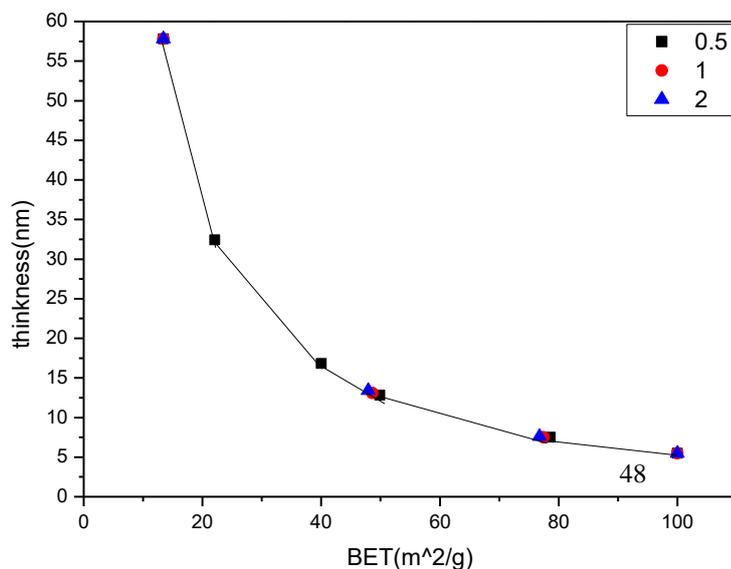


Fig. 5 以比表面積換算之片體厚度。

三種升溫速率均可得到相同的片體厚度約 5~6 nm。注意比表面積於 40m²/g 前後的剝片機制可能不同

Fig. 5 說明三種升溫速率最終均可得到厚度約 5nm 之同一厚度氧化鋁片體粉末。

注意比表面積於 $40\text{m}^2/\text{g}$ 前後的剝片動力固然不同，剝片厚度改變方式顯然也不同。前者係剝成厚片，15nm；也為沿原存在之節理面剝開，藉結晶水的釋出產生之壓力，由 60nm 厚快速剝成 15nm 厚，比表面積增加 2 倍。此時再因加入結構重整發生的應力，製造更多 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 {110} 節理面，發生更小單元厚度的剝片，將 15nm 薄片剝成 5nm 厚，比表面積增加 2.5 倍。

3.4 剝片動力

由 Fig. 3 及 Fig. 5 可看出，三種升溫速率最終均可得到厚度約 5nm 之同一厚度氧化鋁片體粉末。剝片並以比表面積於 $40\text{m}^2/\text{g}$ 前後為界，動力有所不同：低於 $40\text{m}^2/\text{g}$ 者可能係沿原存在之 boehmite {010} 節理面剝成厚片。其剝片動力來自熱處理過程結晶水的釋出產生之壓力，由 60nm 厚快速剝成 15nm 厚。過 $40\text{m}^2/\text{g}$ 後，再因加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的結構重整發生的應力，製造更多 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 {110} 節理面，厚度由 15nm 降至 5nm 厚薄片。

肆、結 論

以單水鋁石為原料可藉簡單之熱處理步驟得的片狀氧化鋁粉末，其片體截面積與原料 boehmite 的 {010} 面一致。厚度可薄至 5nm，達奈米級材料為基礎的高分子複合材料 (NMbPC) 之要求。最終所得 γ - (相) Al_2O_3 粉末呈假型現象 (Pseudomorphism) 現象維持 boehmite 的 {010} 面的外形。剝片動力先來自釋出結晶水時產生之膨脹壓力，後再加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成時可能出現之構造重整的應力。

致謝：本研究原料粉末由德久先進材料公司提供。TEM 工作得國立中山大學材料系王良珠老師幫忙，工作得以順利完成。特此致謝。

文獻

1. Tan, C., Cao, X., Wu, X., He, Q., Yang, J., Zhang, X., Chen, J., Zhao, W., Han, S., Nam, G., Sindoro, M. and Zhang, H., 2017. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterial. *Chemical Reviews*. 117(9), pp.6225-6331.
2. Coleman, J., Khan, U., Blau, W. and Gunko, Y., 2006. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44(9), pp.1624-1652.
3. Wetzel, B., Hauptert, F., Friedrich, K., Zhang, M. and Rong, M., 2002. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. *Polymer Engineering &*

- Science*, 42(9), pp.1919—27 .
4. Singh, B., Jena, B., Bhattacharjee, S. and Besra, L., 2013. Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper. *Surface and Coatings Technology*, 232, pp.475-481.
 5. Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K. and Galiotis, C., 2010. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35(3), pp.357-401.
 6. Bigg, D., 1979. Mechanical, thermal, and electrical properties of metal fiber-filled polymer composites. *Polymer Engineering and Science*, 19(16), pp.1188-1192.
 7. Chieng, B., Ibrahim, N., Wan Yunus, W., Hussein, M. and Silverajah, V., 2012. Graphene Nanoplatelets as Novel Reinforcement Filler in Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Green Nanocomposites: Mechanical Properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(9), pp.10920-10934.
 8. Perez-Page, M., Sahoo, M. and Holmes, S., 2019. Single Layer 2D Crystals for Electrochemical Applications of Ion Exchange Membranes and Hydrogen Evolution Catalysts. *Advanced Materials Interfaces*, 6(7), p.1801838.
 9. Wefers, K. and Bell, G. M., 1972. *Oxides and Hydroxides of Alumina*, Technical Paper No. 19, Alcoa Research Laboratories (1972).
 10. 邱奕騰, 2021, 低升溫速率熱處理由boehmite製作片狀氧化鋁粉末之製程特性, 成功大學資源工程系碩士論文。

以濕式研磨安定化電弧爐還原渣之可行性 Feasibility of stabilizing electric arc furnace reducing slag by wet grinding

高得崑¹ 鄭大偉² 李韋皞²

De-Wei Gao¹ Ta-Wui Cheng¹ Wei-Hao Lee¹

1 國立臺北科技大學 材料及資源工程系

Institute of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

2 國立臺北科技大學 資源工程研究所

Institute of Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

摘要

電弧爐還原渣係由電弧爐煉鋼過程所產生之副產物，由於產量甚為龐大，且含有游離氧化鈣(f-CaO)，游離氧化鈣(f-CaO)遇水會反應形成氫氧化鈣(Ca(OH)₂)造成體積膨脹，若未改善膨脹性質的還原渣應用在水泥建築材料中，會使混凝土結構物表面爆開，有健性和安全性困擾。國內天然砂石資源有限，然而，對於砂石之需求日益月增，若能將安定化後的還原渣取代天然砂石應用於混凝土中，不僅可減少天然資源之消耗，更能達到資源永續之目的。

過往研究指出，在無機聚合反應系統中，因其添加大量水玻璃，故可預先與鋼渣中的游離氧化鈣進行反應，降低其膨脹特性。故本研究分為兩部分進行探討：一為使用水玻璃將還原渣濕式研磨後製成水泥砂漿；二為使用鹼性溶液將還原渣濕式研磨後製成無機聚合砂漿。實驗後，試體將根據CNS1258之熱壓膨脹試驗方法測定其安定化效果，並進行抗壓強度試驗。實驗結果得知，使用水玻璃將還原渣濕式研磨後，其安定化效果有限，需降低水泥砂漿中還原渣添加量，才可將熱壓膨脹值控制在規範限制值 0.8%以下；使用鹼性配方液濕式研磨還原渣後，可有效安定化還原渣，且將其製作成無機聚合砂漿試體後，其熱壓膨脹值可控制在 0.5%，低於規範之 0.8%，且抗壓強度可達到 46.2MPa。

綜合本研究之成果，若將還原渣製作成無機聚合砂漿時，其膨脹特性得以抑制，同時試體具足夠之抗壓強度，極具應用於非結構用綠色建材之潛力

關鍵詞：電弧爐、還原渣、膨脹性鋼渣安定化、濕式研磨、無機聚合技術

壹、前言

電弧爐爐渣為電弧爐煉鋼之工業副產品，於電弧爐煉鋼製程可分為三部分，分別為熔解期、氧化期及還原期，在氧化期及還原期分別會產出「氧化渣」及「還原渣」。一般電弧爐煉鋼平均生產一噸粗鋼約產出 100~200 公斤之電弧爐爐渣 [1]。在電弧爐爐渣中，氧化渣及還原渣之個別佔比會因回收之鋼材種類與處理方式而有所不同。以鋼料種類來看，可分為碳鋼、不銹鋼及特殊鋼三種，碳鋼廠之氧化渣與還原渣產量比約 4:1；不銹鋼廠比例約為 1:2；鑄鋼廠約為 1:1 [2]。依據環保署事業廢棄物申報及管理資訊系統查詢資料。民國 108 年台灣產出約 130 萬噸的電弧爐爐渣，其中還原渣約佔 30 萬噸。而台灣目前僅有唐榮公司完成還原渣安定化設備，主要用於道路級配及非結構性混凝土，而其他電弧爐煉鋼業廠家尚無安定化設備 [3]。

近年來也有將電弧爐爐渣作為粒料或添加物應用於建築材料當中，但因還原渣內部含有游離氧化鈣(f-CaO)及游離氧化鎂(f-MgO)，會與空氣中的水反應生成氫氧化鈣(Ca(OH)₂)及氫氧化鎂(Mg(OH)₂)，再與空氣中二氧化碳反應生成碳酸鈣(CaCO₃)及碳酸鎂(MgCO₃)；此反應使還原渣體積膨脹，並導致結構物表面產生突起或破裂，因此電弧爐爐渣之安定化及前處理為爐渣資源化之首要課題。過去文獻中指出，水玻璃可作為含游離氧化鈣之鋼渣安定化藥劑，水玻璃可與鋼渣中的游離氧化鈣反應生成穩定之化合物 [4]。故使用水玻璃作為安定化藥劑，可改善含鋼渣之試體其經卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗後之表面剝落情形。

無機聚合物是由鋁矽酸鹽礦物(Aluminosilicate)、鹼金屬矽酸鹽溶液(Alkali Silicate Solution)及鹼金屬溶液(NaOH或KOH)混合反應形成。過去文獻中指出，鹼性溶液中，鋁矽酸鹽粉體之表面會溶解出矽離子及鋁離子，接著，矽離子及鋁離子會因聚合作用產生連續性的網狀結構，最終形成無機聚合物；同時，游離氧化鈣(f-CaO)可與矽離子反應形成穩定的矽酸鈣(CaSiO₃)，達到爐渣安定化之效果 [5]。

本研究之第一部分將還原渣與水玻璃進行濕式研磨，接著灌製水泥砂漿試體；第二部分將還原渣與鹼性溶液進行濕式研磨，接著灌製無機聚合砂漿試體。養護完成之水泥砂漿及無機聚合砂漿試體，皆根據CNS1258卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗法測定其安定化效果，並進行抗壓強度試驗。

貳、實驗方法

實驗架構

本研究使用不同藥劑進行濕式研磨使還原渣安定化，實驗架構主要分為二部分：

1. 使用水玻璃與還原渣進行濕式研磨，製成水泥砂漿試體，根據CNS1258卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗法測定其安定化效果，並進行抗壓強度試驗。
2. 使用鹼性溶液與還原渣進行濕式研磨，製成無機聚合砂漿試體，根據CNS1258卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗法測定其安定化效果，並進行抗壓強度試驗。

水玻璃濕式研磨之還原渣對水泥砂漿之影響

本實驗之配比如表 1 所示，水玻璃溶液濃度為水玻璃與水重量比，水玻璃溶液濃度分別為 2:8、3:7 及 4:6 與還原渣進行濕式研磨，探討經不同濃度之水玻璃溶液濕式研磨之還原渣，製備水泥砂漿後對抗壓強度與熱壓膨脹穩定性之影響。此外本階段試驗嘗試將濕式研磨之還原渣與天然砂作為水泥砂漿當中之細粒料，還原渣與天然砂之重量比為 3:7，並將灰砂比提升至 1:2.75，探討濕式研磨之還原渣混合天然砂製備水泥砂漿後，

對製成水泥砂漿試體抗壓強度與熱壓膨脹穩定性之影響。

實驗流程如圖 1 所示，首先將還原渣與相同重量之水玻璃溶液進行濕式研磨 1 小時，接著將濕式研磨後漿體先與天然砂混合 3 分鐘，再與 I 型卜特蘭水泥進行混拌，混拌時間為 5 分鐘，混拌均勻之漿體灌入 $\Phi 5 \times 10$ cm 的圓柱模具中，於 3 天後脫模，並常溫養護至不同齡期進行抗壓強度及卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗。抗壓強度試驗依照規範 CNS 1232[混凝土圓柱試體抗壓強度試驗法]；卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗依照規範 CNS 1232 CNS1258[卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗法]。

表 1 濕式研磨之還原渣製備水泥砂漿之配比

編號	液固比	水玻璃:水	灰砂比	還原渣: 天然砂	還原渣占總固 體量(wt. %)	還原渣： 水泥
30C28RS22	0.25	2:8	1:2.75	3:7	22	1:1
30C28RS50	0.52					
30C37RS50	0.57	3:7	1:1	10:0	50	
30C46RS50	0.63	4:6				

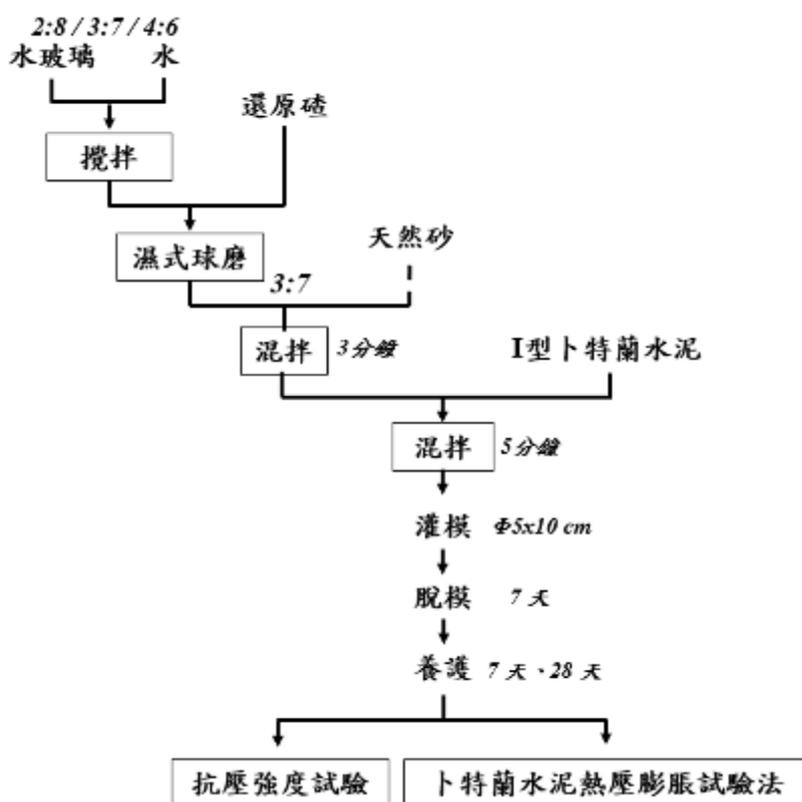


圖 1 濕式研磨之還原渣製備水泥砂漿之實驗流程

鹼性溶液濕式研磨之還原矽對無機聚合砂漿之影響

本階段試驗將鹼性溶液與還原矽進行濕式研磨，本實驗配比如表 2 所示，鹼性溶液之濃度為 6M； $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 莫爾比為 1.5。探討不同研磨時間對還原矽熱壓膨脹穩定性之影響，研磨時間分別為 30 分鐘及 60 分鐘。經鹼性溶液濕式研磨之還原矽製備成無機聚合砂漿後，進行卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗分析，探討其安定化之成效。

實驗流程如圖 2 所示，首先將還原矽與鹼性溶液液進行濕式研磨，接著將濕式研磨後漿體與水淬高爐爐石粉及燃煤飛灰進行混拌，混拌時間為 5 分鐘；混拌均勻後，灌入 $\Phi 5 \times 10$ cm 的圓柱模具中，於 3 天後脫模，並常溫養護至不同齡期，進行抗壓強度及卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗。

表 2 不同濕式研磨時間至無機聚合砂漿之配比

編號	還原矽:膠結材	水淬高爐爐石粉:燃煤飛灰	研磨時間	液固比
GP30	1:1	1:1	30min	0.5
GP60			60min	

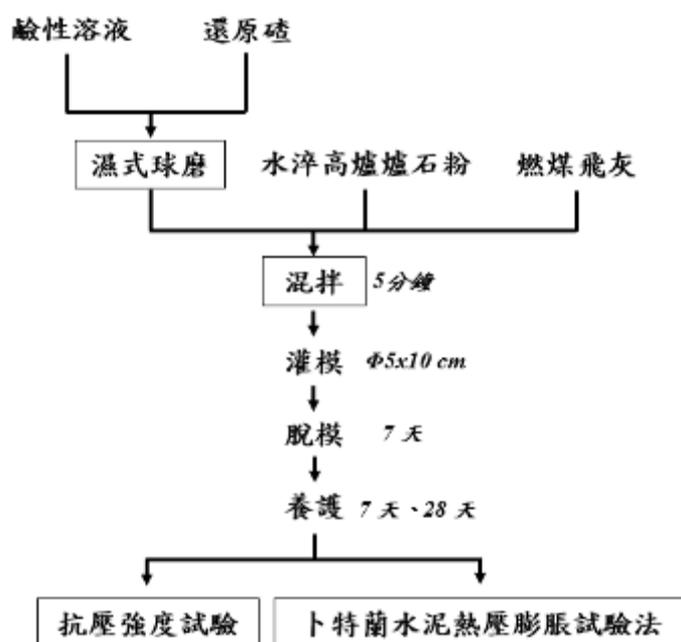


圖 2 鹼性溶液濕式研磨之還原矽至無機聚合砂漿之實驗流程

實驗材料

本研究所使用還原矽由中龍鋼鐵股份有限公司所提供。將其破碎後篩析結果如表 3 所示。利用 X 射線螢光能譜儀所測得還原矽化學成分分析如表 4 所示。主要成分 CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 Al_2O_3 所組成，且 CaO 含量高達 59.3%；水淬高爐爐石粉為中聯資源股份有限公司所提供，為 S4000 水淬高爐石粉(CNS-12549 120 級)。其化學成分分析如表 4 所示，主要成分為 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 ，其中 CaO 含量最高為 40.2%；燃煤飛灰為高雄興達火力發電廠之燃煤飛灰，成分分析如表 4 所示，主要以 SiO_2 為主，其 CaO 含量 2.7% 低於 10%，為 F 級飛灰；卜特蘭水泥為台灣水泥公司所生產之 I 型卜特蘭水泥，為一般用途之水泥。

此外本研究使用之水玻璃，為榮祥股份有限公司所生產，其主要化學組成為 9.5% 之 Na_2O 及 29% 之 SiO_2 ，為三號水玻璃；氫氧化鈉為城乙化工有限公司所製備之純度達 95 % 以上之工業級氫氧化鈉。

表 3 電弧爐還原渣經破碎後篩析

篩號(mesh) (μm)	個別重量(wt. %)
#-30~+50 (1000~550)	33.4
#-50~+100 (550~270)	32.3
#-100~+200 (270~150)	18.4
#-200 (150~0)	15.9

表 4 實驗材料化學成分分析

材料	化學成分(wt. %)							
	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MnO_2	SO_2	MgO	Others
還原渣	59.3	15.8	9.6	7.9	3.4	1.6	-	2.4
水淬高爐 爐石粉	40.2	0.2	34.7	14.1	-	-	7.1	3.7
燃煤飛灰	2.7	8.7	60.2	19.1	-	-	-	6.4

參、結果與討論

水玻璃濕式研磨之還原渣對水泥砂漿之影響

本階段抗壓強度試驗結果如圖 3 所示。根據抗壓強度試驗的結果得知，齡期 28 天時，水玻璃濃度為 2:8 之水泥砂漿試體抗壓強度為 17.55 MPa，其強度明顯高於水玻璃溶液濃度為 3:7 及 4:6 之水泥砂漿試體。此趨勢發生原因推測為，當使用較高濃度的水玻璃溶液濕式研磨還原渣，其濕式研磨之漿體變得較為黏稠，不易與 I 型卜特蘭水泥混拌製漿，故需額外添加水與水泥製漿，其液固比因此提高，導致抗壓強度降低。

本階段實驗也觀察到，濕式研磨之還原渣與天然砂作為水泥砂漿當中之細粒料，製成之水泥砂漿試體，其齡期 28 天抗壓強度值為 29.2 MPa，其強度高於單純使用相同濃度之水玻璃溶液濕式研磨還原渣製成之水泥砂漿試體。文獻指出，當鋼渣取代天然細粒料控制在 15~30% 時，可增加試體之抗壓強度[6]。

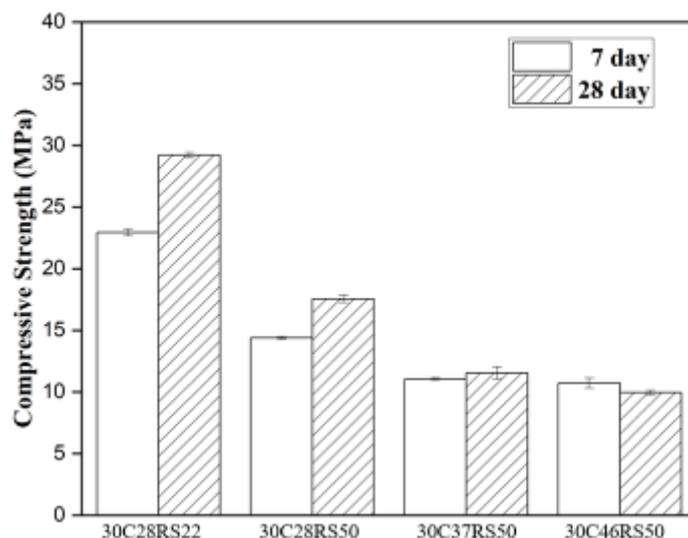


圖 3 濕式研磨之還原矽製備水泥砂漿抗壓強度之結果

水玻璃濕式研磨之還原矽製備之水泥砂漿，經卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗後試體外觀如表 5 所示。其試體經卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗後，測量經過卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗法的圓柱試體高度及直徑，並計算其體積變化率，如圖 4 所示。

根據試驗結果得知，只有混合濕式研磨之還原矽與天然砂製成之水泥砂漿試體，經熱壓膨脹試驗後，未發生崩解的現象，在齡期 28 天時體積膨脹率為 0.51，低於規範值 0.8 %。因此得知，經水玻璃濕式研磨之還原矽，無法完全抑制其體積膨脹之性質，無法完全取代天然砂，作為水泥砂漿之細粒料使用。

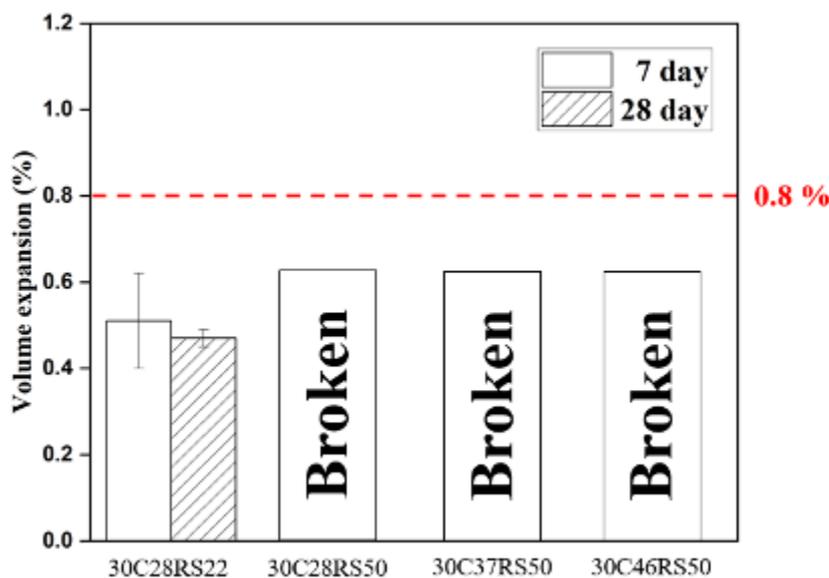
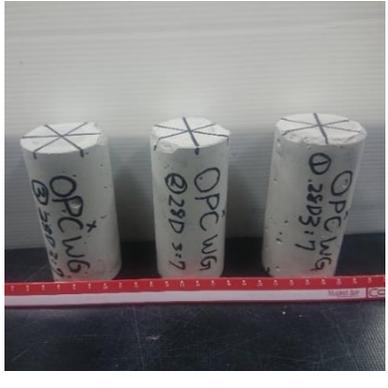


圖 4 濕式研磨之還原矽製備水泥砂漿卜特蘭水泥熱壓膨脹其體積膨脹率結果

表 5 卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗之試體外觀

試體編號	熱壓膨脹試驗前	熱壓膨脹試驗後
30C28RS22		
30C28RS50		
30C37RS50		
30C46RS50		

鹼性溶液濕式研磨之還原矽對無機聚合砂漿之影響

不同研磨時間之還原矽其無機聚合砂漿抗壓強度試驗結果如圖 5 所示。濕式研磨時間為 60 分鐘，且養護齡期為 28 天時，其抗壓強度 46.2 MPa，由抗壓試驗結果中可觀察到，隨著濕式研磨時間增加，其抗壓強度有上升之趨勢，推測原因為研磨時間增加時，還原矽與鹼性溶液之反應時間增加，使試體之抗壓強度較高。

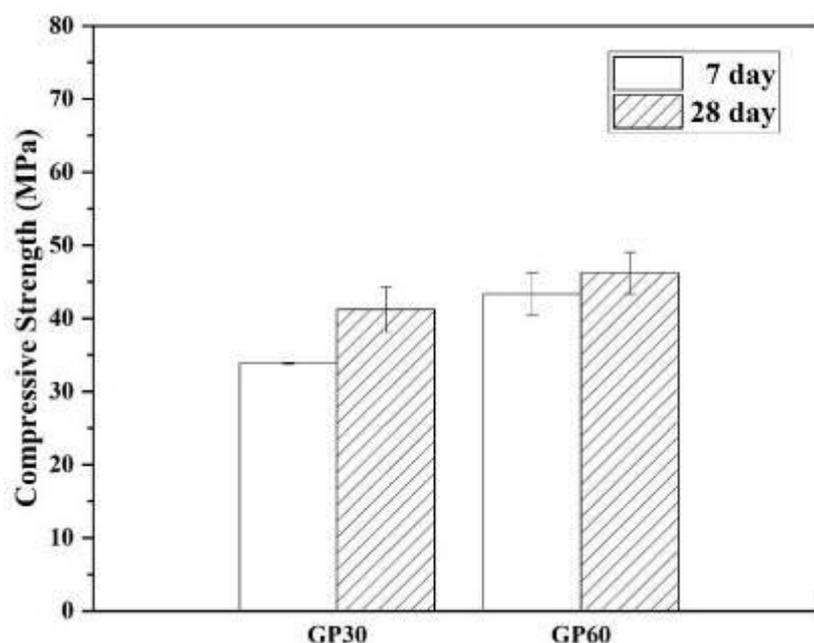


圖 5 不同濕式研磨時間之還原矽製備無機聚合砂漿抗壓強度結果

鹼性溶液濕式研磨之還原矽製備之無機聚合砂漿，經卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗後試體外觀如表 6 所示，試體經卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗後的體積膨脹率結果如圖 6 所示。

觀察到不同濕式研磨時間之還原矽製備之無機聚合砂漿，經過卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗後，試體沒有發生崩解，且試體表面未有破點之產生。經 30 分鐘及 60 分鐘濕式研磨之還原矽製成之無機聚合砂漿試體，在齡期 28 天時，熱壓體積膨脹率皆為 0.5%，低於規範值 0.8%，由此推論，使用鹼性溶液濕式研磨之還原矽，可抑制其體積膨脹性質，且濕式研磨時間為 30 分即可有效安定化還原矽。

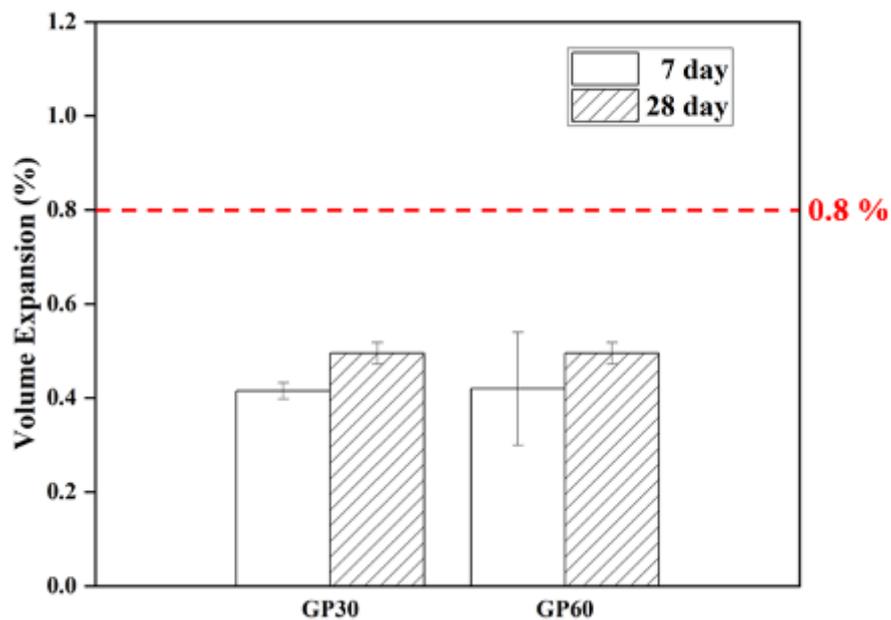
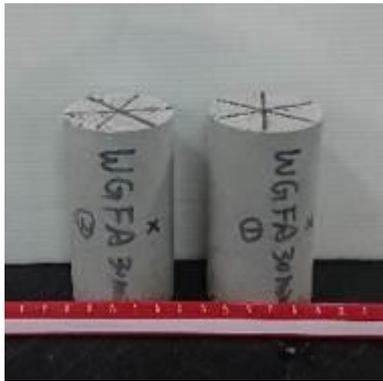


圖 6 濕式研磨之還原矽製備無機聚合砂漿卜特蘭水泥熱壓膨脹其體積膨脹率結果

表 6 卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗之試體外觀

試體編號	熱壓膨脹試驗前	熱壓膨脹試驗後
GP30		
GP60		

肆、結 論

1. 使用水玻璃溶液對還原渣進行濕式研磨後，製成水泥砂漿試體，透過卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗發現，經水玻璃溶液濕式研磨之還原渣，無法完全抑制其體積膨脹之性質，故無法完全取代天然砂作為水泥砂漿之細粒料使用。仍需混合天然砂製成水泥砂漿試體，其熱壓膨脹值才可控制在0.8%(CNS1258規範值)以下。
2. 使用鹼性溶液與還原渣進行濕式研磨後，製成之無機聚合砂漿試體，透過卜特蘭水泥熱壓膨脹試驗得知，還原渣只須經30分鐘鹼性溶液濕式研磨後，製成無機聚合砂漿，其熱壓膨脹值控制在0.8%(CNS1258規範值)以下，抗壓強度亦可達到41.2 MPa；此外增加濕式研磨時間可提高其抗壓強度。
3. 綜合本研究之成果，將還原渣製作成無機聚合砂漿時，其抑制膨脹效果優於還原渣製作成水泥砂漿，同時試體具足夠之抗壓強度，極具應用於非結構用綠色建材之潛力。

參考文獻

- [1] 經濟部，2001，電弧爐煉鋼還原渣資源化應用技術手冊。
- [2] 鄭清元，2000，電弧爐煉鋼渣特性及取代混凝土粗骨材之研究，碩士論文，國立中央大學土木工程研究所，桃園。
- [3] 經濟部，2007，電弧爐煉鋼還原渣資源化應用技術手冊。
- [4] 胡庭凱，2018，轉爐石安定化可行性之研究，碩士論文，國立臺北科技大學資源工程研究所，臺北
- [5] 林冠宇，2020，安定化轉爐石膨脹之研究，碩士論文，國立臺北科技大學資源工程研究所，台北。
- [6] Hisham Q., Faisal S., Ibrahim A., 2009, "Use of low CaO unprocessed steel slag in concrete as fine aggregate.", *Construction and Building Materials*, Vol.23, pp.1118–1125.

廢輪胎與生質物次臨界水熱共碳化處理之研究 Subcritical hydrothermal co-carbonization of waste tires with biomass

王韋揚¹ 游智婷¹ 林昆成² 林辰恩² 謝欣祐² 游承歡² 游哲瑋²
謝哲隆^{3*}

Wei-Yang Wang¹, Chih-Ting Yu¹, Kun-Cheng Lin², Chen-En Lin², Hsin-Hu Shie²,
Cheng-Ruei Yu², Je-Wei Yu², Je-Lueng Shie^{3*}

1 國立宜蘭大學環境工程學系 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 專題生

Under graduate student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

3 國立宜蘭大學環境工程學系 教授

Distinguished Professor, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

* Corresponding author: jlshie@niu.edu.tw

摘要

台灣廢輪胎數量每年約 12 萬噸，其成分複雜且再生困難，因再利用價值低而易造成環境危害，如以焚燒處理則容易排放有害物質，而且因其體積大無法受微生物分解，不適合衛生掩埋，又因最終處理管道受限及回收再利用使用率低之影響，長期成效不彰。本研究之目的是為解決現今廢棄輪胎問題，評估其與生質廢棄物共碳化處理之效益，共處理脫硫提高碳黑品質以達循環經濟之效果。生質物選用東台灣大量廢棄且造成土壤酸度問題的香蕉莖稈。結果顯示分別在 250 °C 下水熱碳化後，輪胎之固體產物熱值為 8,978.97 kcal/kg，香蕉莖稈之碳化固體產物熱值亦高達 8,585.29 kcal/kg，由此可知，熱值均已達煙煤(7,100 kcal/kg)等級。在 300 °C 且進料比 1:1 條件下，其固體產物熱值提高為 10,848.40 kcal/kg，具有明顯提升功效，能量密度提升為 1.23，具有做為固體回收燃料(SRF)潛力。而如果在 250 °C 且進料比 1:1 條件下，其碳化固體產物碘值有 621.38 mg/g，亦已經達到商用活性碳最低標準(600 mg/g)等級，與香蕉莖稈原料碘值 360.4 mg/g 相比，提升 1.72 倍。顯示輪胎與香蕉莖稈共碳化除有能量提升外，亦有孔洞活化效果，證明此方法可以共處理事業及生質廢棄物產生具資源化產品。

關鍵字：廢棄輪胎、香蕉莖稈、水熱共碳化、燃料碳、活性碳、固體回收燃料

壹、前言

1-1 研究動機

廢棄輪胎為大宗難處理事業廢棄物，因其無法透過橡膠回收技術處理，故成為一社會關注問題(Chen et. al., 2021)。在傳統方法下都會進行焚化處理，但廢輪胎不是毫無價值之廢棄物，將其焚化會造成大氣污染物增生，也使空氣污染防治設備增加負擔。輪胎成分主要為橡膠，因橡膠特性難以在大自然土壤中分解，又因其可能釋放有毒成分與重金屬污染，對土水保持工程也相當不利。香蕉為台灣最大水果農產品之一，種植期間採收及修剪期產生了大量農業廢棄物，堆肥及露天焚燒為早期常見的手法，但因台灣空氣污染防治法的規範下露天焚燒已經明文遭到禁止，堆肥易導致蚊蟲孳生及味道逸散，也成為環境衛生一大問題，故此兩種廢棄物均需迫切尋找處理方法。

如 Table 1 所示，台灣每年大約會產生 12 萬噸的廢輪胎，平均每個月就需處理約 1 萬公噸，台灣東部則約 3000 公噸。國內的廢輪胎和其他國家一樣，目前主要是作為輔助燃料使用。香蕉莖幹在台灣東部的棄置量也有約 16 萬 6 千公噸；本研究擬利用香蕉莖桿與廢棄輪胎水熱共碳化，分析產出的固體產物，評估其產物之可利用性，以達到回收、再利用、減量、及開發新能源與資源之目的。

Table 1 台灣東部香蕉莖桿與廢輪胎產量現況。

(公噸/年)	宜蘭	花蓮	台東	東部總數量
香蕉莖桿	12,096	83,916	70,524	166,536
廢輪胎	2,082	261	644	2,987

1-2 臨界流體碳化/液化技術

臨界水熱碳化/液化技術係以水作為介質，將固體廢棄物碳化/液化，由 Figure 1 可得知，水的臨界條件為 374.1 °C及壓力 22.06 MPa，只要溫度與壓力超過臨界點條件即稱之為超臨界，在介於 180 °C及 2 MPa 之情況下稱為次臨界(談，2002)，在次臨界狀態下水依然為液體，但其具低黏度、高反應效率、高腐蝕性及高去除含氧能力；在超臨界狀態水會變成氣態且不具極性，水分子將解離形成羥基[OH⁻]及水合氫[H₃O⁺]稱之為水解，以及離子積比常溫下增加 10~1000 倍。在高度離子化的狀態下，有機物會被分解，且去毒化(游，2020)。臨界水熱碳化/液化技術處理濕基生質物相較於其他熱處理技術限制較低，主因是原料不用再額外耗能進行乾燥處理，而是以水為基礎進行反應，可省去前處理之成本與能源投入。次臨界與超臨界水熱碳化/液化處理廢棄物可獲得固態、氣態

及液態產物，與熱裂解相似，但對於溫度需求相較於熱裂解低。

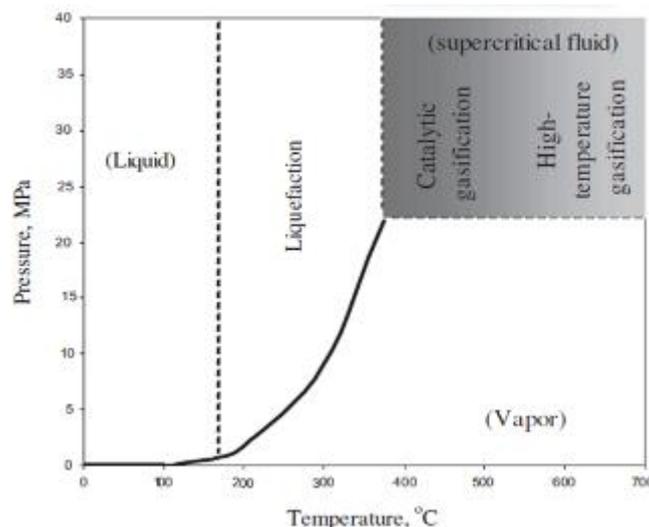


Figure 1 Trinomial diagram of water (Toor et. al., 2011)

貳、材料與方法

2-1 研究流程

本研究流程在文獻蒐集與探討後，建立以下四個部分如 Figure 2 所示；第一部分係將原料各別進行次臨界水熱碳化並探討固體產物特性之差異，第二部分係探討不同反應溫度(200、250、300 °C)對碳化、產率及固體產物特性的影響，第三部分為探討不同物料配比。參考 Table 1 台灣東部香蕉莖稈年廢棄量相較於廢輪胎約為 56 倍，為盡量模擬現行廢棄物之實際比例，故設計 1 :9 之配比 (廢輪胎：香蕉莖稈) 並與 1 :1 配比 (廢輪胎：香蕉莖稈)進行比較；最後進行綜合比較及討論。

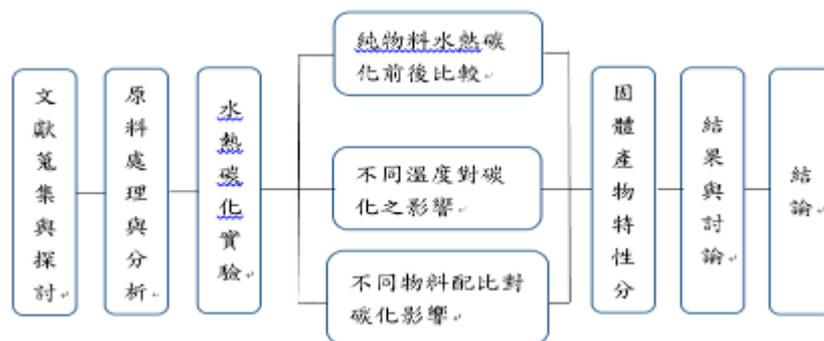


Figure 2 研究流程圖

2-2 原料前處理

香蕉莖稈：香蕉品種為北蕉，為台灣最重要之栽培種，取莖稈的部分來作為本次實驗之生質物料。在處理原料的部分，將香蕉莖稈切成大小一致的塊狀(長寬約 2.5 cm，

厚約 0.75 cm)，以利於反應完整，香蕉莖稈樣品製備流程詳 Figure 3，經過前處理的香蕉莖稈以 BSRM (Banana stem raw material) 表示。

廢輪胎：為機車行待處理之廢輪胎，型號：Kenda road star (K437)。將廢輪胎以切割機切割輪胎皮，破碎至細小粉末後以 50 mesh 篩網過篩，並收集過篩後的廢輪胎粉末，製備過程如 Figure 4 所示，經過前處理的廢輪胎以 TRM (Tire raw material) 表示。



Figure 3 香蕉莖稈製備過程。(a)香蕉莖稈，(b)莖稈剖面，(c)莖稈側面，(d)條狀莖稈，(e)

塊狀莖稈。



Figure 4 廢輪胎製備過程。(a)廢輪胎，(b)切割機，(c)破碎機，(d) 50 mesh 篩網，(e)廢輪胎粉。

2-3 高溫高壓液化釜反應實驗

本研究主要設備係採用高溫高壓反應釜(HP/HT 4570 bench top reactor)進行水熱碳化實驗。槽體內容量為 1 L，其設備構造圖如 Figure 5 所示。水熱碳化實驗步驟如下：

一、將原料與水放入反應釜中，以帽型扣環將上蓋與反應釜密封，並以扭力扳手(壓力磅數：40 磅)以對角鎖緊方式，將其鎖緊三次，後將其流通 5 min 之 N_2 確保反應釜內無氧氣參與。

二、將反應釜移至加熱器內，並設定目標溫度後開啟加熱系統，達到目標溫度後並持溫 0.5 hr。

三、當持溫結束後，將加熱器關閉，並進行降溫，當溫度降至 50 °C 時，將反應釜移置抽氣櫃打開氣閥將氣體排出，以扭力扳手(壓力磅數：40 磅) 以對角方式開鎖。

四、取出固體產物及液體產物，並以濾紙過濾固體產物及液體產物，後以丙酮沖洗三次，確保固體產物無沾染液態油品。

五、將固體產物放置 105 °C 之烘箱乾燥並秤重，及獲得固體產物重量進而計算產率。

六、將固體產物進行特性分析(含:元素分析、近似分析，熱值及碘值分析等)。

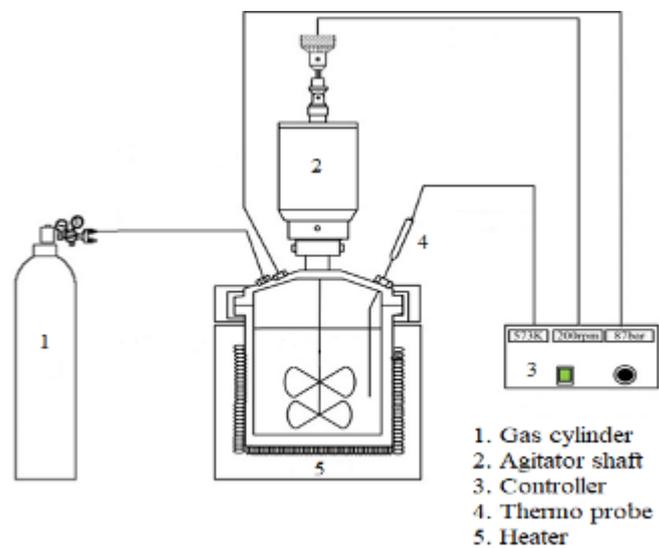


Figure 5 高溫高壓液化釜

參、結果與討論

3-1 原料特性分析

由 Table 2 可得知廢輪胎揮發份(VM)有 95.26 wt.%, 灰份(A)有 0.09 wt.%, 其具有高揮發份低灰份特性, 且其熱值具有 9,100.5 kcal/kg, 已經超過無煙煤之熱值(7,100 kcal/kg), 具有當作燃料碳之潛力; 固定碳(FC)廢輪胎約為香蕉莖稈的 1.94 倍。廢輪胎原料碘值(Iodine value)為 871.8 mg/g, 其碘值已經達到商用活性碳(600-1000 mg/g)之最低標準, 原因可從其表面特性 Figure 7 廢輪胎 SEM 圖看出, 其構造具有圓滑表面及多裂縫特徵。香蕉莖稈水份(M)含量為 56.99 wt.%, 灰份有 1.04 wt.%, 其特性因水分含量過高無法進行焚燒, 但其特性具有當作燃料碳之潛力, 濕基高位發熱量(HHV)熱值為 3,822.1 kcal/kg, 亦已達到煤球之熱值(3,800 kcal/kg), 但碘值為 360.4 mg/g, 原因可從 Figure 6 香蕉莖稈 SEM 圖看出構造為片狀, 鮮少孔洞存在, 故碘值略為低下。

由 Table 3 所示, 廢輪胎原料之元素分析呈現碳(C)、氧(O)及氫(H)含量分別為 85.17、6.05 及 6.63 wt.%, 可得知原料 O/C 與 H/C 元素莫耳比相當低, 其值分別為 0.05 及 0.93, 非常具潛力作為燃料碳; 香蕉莖稈之碳(C)、氧(O)及氫(H)含量分為 36.37、56.53、及 6.53 wt.%, 其 O/C 與 H/C 元素莫耳比相當高, 其值分別為 1.16 及 2.15, 這可以歸因於其為生質物, 具較多 O 及 H 所致。

Table 2 原料三成分特性分析

Sample	Proximate analysis				HHV	Iodine value
	M	VM	FC	A		
	wt. %					
TRM	1.01	95.26	3.64	0.09	9,100.5	871.8
BSRM	56.99	40.09 (93.21) ^a	1.88 (4.37)	1.04 (2.42)	3,822.1	360.4

a: 跨號內為乾基值。

Table 3 原料元素分析

Sample	N	C	S	H	O	O/C	H/C	
	wt. %						Atomic ratio	
TRM	0.39	85.17	1.77	6.63	6.05	0.05	0.93	
BSRM	0.57	36.37	0.00	6.53	56.53	1.16	2.15	

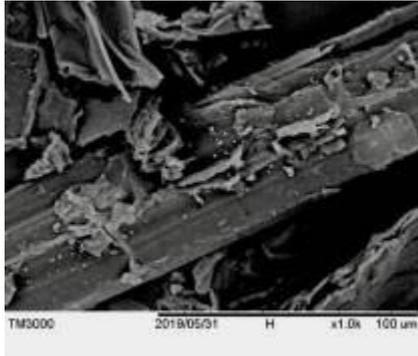


Figure 6 香蕉莖稈 SEM 圖

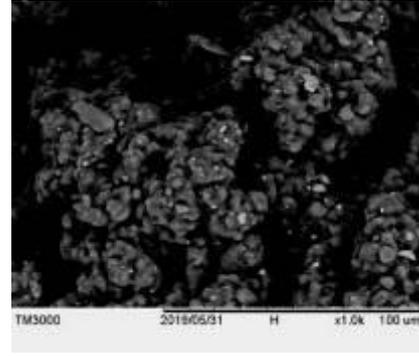


Figure 7 廢輪胎 SEM 圖

3-2 原料分別單獨次臨界水熱碳化

因照先前研究成果所獲得之最佳化條件 250 °C (Shie et al., 2021)，原料單獨個別碳化條件呈列於 Table 4 所示。廢輪胎與香蕉莖稈個別水熱碳化下之固體產物廢輪胎產率為 94.4 wt.%，香蕉莖稈產率則為 2.2 wt.%，由此可知廢輪胎在次臨界水熱狀況下固體產率較高，轉化率不高，代表不容易被液化；而香蕉莖稈為生質物，經在次臨界水熱反應後從固體產率來推斷，大部分原料被液化或氣化。廢輪胎之固體產物近似分析顯示幾乎無水份，固定碳則高達 63.01 wt.%，與原料相比提高 17.31 倍，由此可以推斷水熱碳化反應將輪胎橡膠原料轉化為碳黑或是石墨所導致。揮發份為 35.05 wt.%，下降非常明顯，但灰份含量為 1.94 wt.%，提高 21.56 倍，顯示無機物被濃縮。香蕉莖稈次臨界水熱反應後固體近似分析結果顯示，揮發份為 94.84 wt.%，灰份為 0.88 wt.%，固定炭為 4.28 wt.%，顯示碳黑或是石墨含量很低，因脫水碳化，揮發份大幅提高。與 Table 2 乾基香蕉莖稈三成分比較，均差異不大，顯示單獨香蕉莖稈水熱碳化反應主要以脫水為主。

從 Tables 2、4 及 Figure 8 可以得知，實驗前與實驗後廢輪胎與香蕉莖稈各別之熱值及碘值相關性。廢輪胎經碳化後熱值及碘值些微下降，根據推測有可能是因為水熱碳化將輪胎內少部分高熱值揮發物物質液化，且因水熱反應將輪胎內原本表面孔洞聚合縮減所導致，這特性顯示其固體產品可做為活性碳或是固體回收燃料(solid recovered fuel, SRF)使用。香蕉莖稈之熱值與碘值則明顯提升，熱值從 3,822.1 kcal/kg 提升至 8,585.3 kcal/kg，碘值從 360.4 mg/g 提升至 558.4 mg/g，其熱值提升原因推測為將大部分的水分完全脫出，碘值提升則可以歸因水在次臨界狀態下產生離子化，除可協助脫水外，同時亦可催化及碳化產生孔洞效果，提升孔隙率。這特性顯示其固體產品可做為生物炭使用。而同時從 Figure 8 及 Table 4 亦顯示，此兩物質水熱碳化可以使其碘值與熱值互相趨近，具有特徵均勻化的效果。

Table 4 原料各別在次臨界水熱碳化後固體產物特性分析。

Sample	Temperature °C	Solid yield t. %	Proximate analysis			HHV kcal/kg	Iodine value mg/g
			S y v	V M	F C		
TRM	250	9	3	6	8,9	6	
		4.4	5.05	3.01	.94	78.9	81.5
BSRM		2	9	4	8,5	5	
		.2	4.84	.28	.88	85.3	58.4

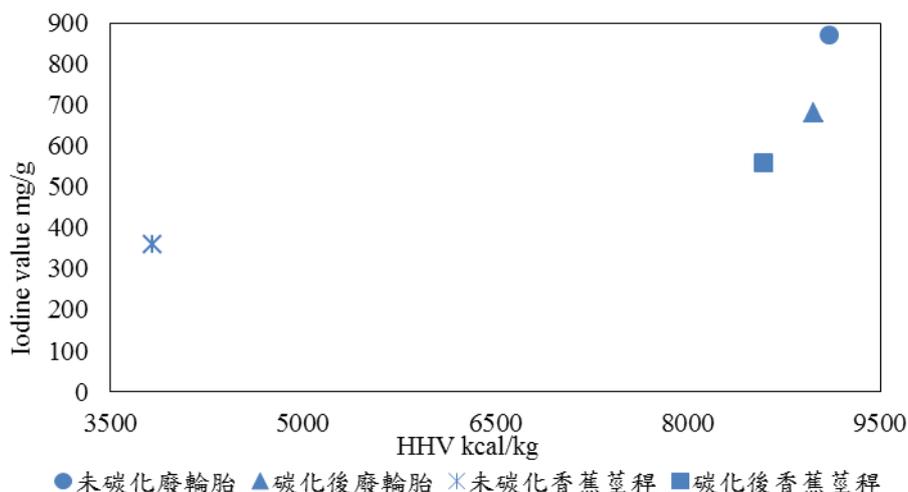


Figure 8 原料各別碳化前後熱值及碘值相關性比較

3-2 次臨界水熱共碳化溫度對碳化產品之影響

Table 5 顯示為不同溫度下廢輪胎與香蕉莖稈水熱共碳化產品之特性分析結果。在廢輪胎與香蕉莖稈比例為 1:1 時，三種不同溫度下水熱共碳化固體產物近似分析顯示具有高揮發份(97.13 - 99.23 wt.%)及低灰份(0.40 - 2.27 wt.%)特性，固體產率範圍在於 43.4 - 49.4 wt.%之間，隨溫度上升而產率下降，此可能因更多揮發分裂解所導致。同時其三成成分特徵隨反應溫度有一致性變化趨勢，除揮發分隨溫度上升而下降外，固定碳、及灰分均隨溫度上升而上升，顯示溫度愈高，脫水碳化效果越明顯。

Figure 9 可以得知三種不同溫度廢輪胎與香蕉莖稈水熱共碳化後產物熱值及碘值之相關性。在 200 °C 下熱值 6,097.9 kcal/kg、碘值 516.1 mg/g；在 250 °C 下熱值 8,973.1 kcal/kg、碘值 621.4 mg/g；在 300 °C 下熱值 10,848.4 kcal/kg、碘值 519.9 mg/g。不同溫度下實驗之固體產物熱值皆已達煙煤熱值等級(6,080 kcal/kg)，最高值是在 300 °C 下的 10,848.4 kcal/kg，如以製作 SRF 觀點來看，300 °C 是最佳條件。但如果從碘值來看，只

有在 250 °C 下固體產物有達到最低商業活性碳標準(600 mg/g)，因此以建立活性碳或生物碳實廠考量而言，250 °C 為最佳溫度操作條件，後續挑選 250 °C 為實驗之最佳溫度。

Table 5 不同溫度次臨界水熱共碳化後固體產物特性分析

Sample	Temperature	Solid yield	Proximate analysis				HHV	Iodine value
			M	VM	FC	A		
	°C	wt. %	wt. %				kcal/kg	mg/g
1 : 1	200	49.4	-	99.23	0.37	0.40	6,097.9	516.1
	250	45.1	-	98.58	0.81	0.61	8,973.1	621.4
	300	43.4	-	97.13	0.6	2.27	10,848.4	519.9

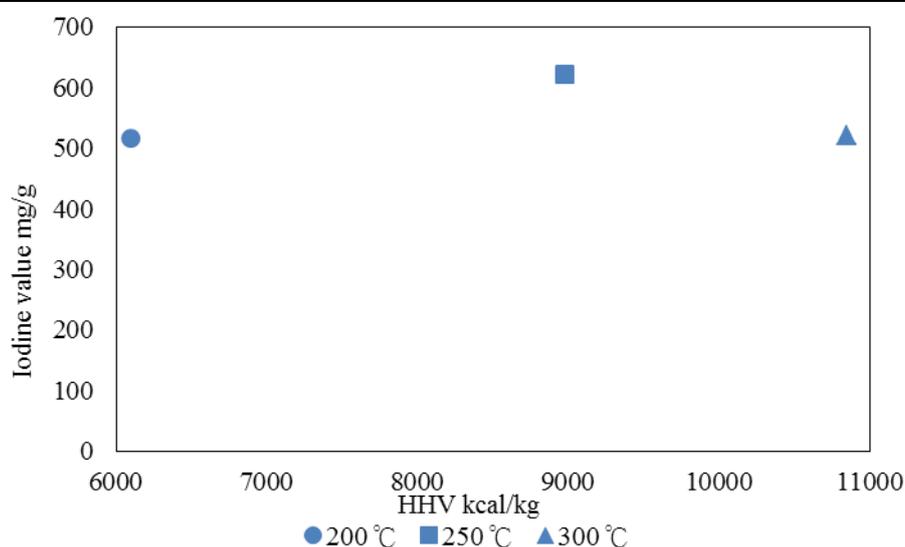


Figure 9 不同溫度次臨界水熱共碳化後熱值及碘值關係圖

3-3 不同配比對次臨界水熱共碳化實驗之影響

由上節獲得 250 °C 為最佳溫度，因此以此溫度進行後續水熱共碳化實驗。由 Table 6 顯示不同參配比之固體產物特性分析。可以看出固體產率，廢輪胎：香蕉莖稈參配比 1 : 1 之產率為 45.1 wt.%，參配比 1 : 9 之產率為 11.9 wt.%，這結果與原料各別次臨界水熱碳化相似，香蕉莖稈被脫水及液化導致固體產率較少，這可以推測固體產物來源大部分來自於廢輪胎。而近似分析之結果亦顯示其屬於高揮發份(98.85 wt.% - 99.52 .%)且低灰份(0.15 wt.% - 0.61 wt.%)，此特性極為適合做為 SRF 燃料碳。

Figure 10 顯示不同參配比下碘值與熱值關係圖。參配比 1 : 1 之熱值為 8,973.1 kcal/kg、碘值 621.4 mg/g;而參配比 1 : 9 之熱值為 5,538.9 kcal/kg、碘值 490.7 mg/g，這可以推測大部分熱值提供來自於廢輪胎，且碘值未達商業用活性碳標準，也可以推測大

部分之碘值提供也來自於廢輪胎。參配比 1:1 之熱值已經高於無煙煤(7,100 kcal/kg)，且達商業用活性碳標準(600 mg/g)，故此參配比為最佳參配比，也是為解決農業廢棄物與事業廢棄物方案之一。

Table 7 為 1:1 參配比之元素分析數據，氮(N)含量為 0.37 wt.%、碳(C)含量為 85.79 wt.%、硫(S)含量為 1.53 wt.%、氫(H)含量為 6.69 wt.%及氧(O)含量為 5.61 wt.%。碳(C)含量高且氧(O)含量低，這特性用於 SRF 燃料碳，如能再活化，製作高級活性碳也是非常具有潛力，但硫(S)含量高可能作為燃料會造成硫氧化物的污染問題，但與原料 1.77 wt.% 相比已有降低，顯示與生質物共碳化可以降低固體硫含量，含硫活性碳亦可以運用於煙道重金屬 Hg 排放的控制，以形成 HgS 去除。從 O/C(0.05)及 H/C(0.94)來看，脫氧脫氫的效率極高，故可以證明次臨界水熱共碳化對於廢輪胎與香蕉莖稈共碳化效果優良。

Table 6 不同參配比之次臨界水熱共碳化固體產物特性分析。

Sample	Temperature	Solid yield	Proximate analysis				HHV	Iodine value
			M	VM	FC	A		
	°C	wt. %	wt. %				kcal/kg	mg/g
1:1	250	45.1	-	98.85	0.81	0.61	8,973.1	621.4
1:9		11.9	-	99.52	0.33	0.15	5,538.9	490.7

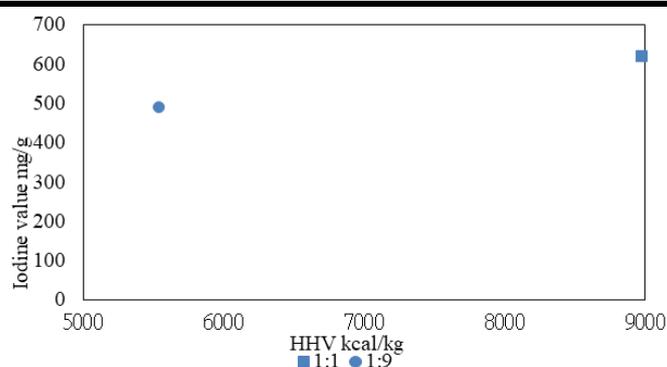


Figure 10 不同參配比次臨界水熱共碳化後固體產物熱值及碘值關係圖

Table 7 配比 1:1 之次臨界水熱共碳化固體產物元素分析。

Sample	N	C	S	H	O	O/C	H/C
	wt. %					Atomic ratio	
1:1	0.37	85.79	1.53	6.69	5.61	0.05	0.94

參、結論

- 一、香蕉莖稈進行次臨界水熱碳化得知，固體產物產率低，其原因在 250 °C 可能是進行脫水液化反應而非碳化，但固體產物熱值仍高達 8,585.3 kcal/kg，已經明顯高於無煙煤等級(7,100 kcal/kg)，其碘值亦有 558.4 mg/g，已經接近商業用活性碳之標準(600 mg/g)。
- 二、廢輪胎進行次臨界水熱碳化得知，固體產率高，顯示在 250 °C 溫度下是進行碳化反應為主。固體產物熱值較香蕉莖稈熱值高，達 8,978.9 kcal/kg，亦高於無煙煤等級。其碘值有 681.5 mg/g，顯示已經達到商業用活性碳之標準(600 mg/g)。
- 三、在 250 °C 及參配比 1:1 水熱共碳化後結果得知，其熱值為 8,973.1 kcal/kg、碘值 621.4 mg/g，熱值及碘值雖然均比廢輪胎單獨碳化低，但與生質物共碳化可以降低固體產物硫含量，且含硫活性碳亦可以運用於煙道重金屬 Hg 排放的控制，以形成 HgS 去除，因此共碳化可以提高其經濟價值，亦可解決事業廢棄物與農業廢棄物之無處處境困境，並達循環經濟功效。

伍、參考文獻

- 一、Bhushan, S., Rana, M.S., Mamta., Nandan, N., Prajapati, S.K., “Energy harnessing from banana plant wastes: A review,” *Bioresource Technology Reports*, 7 100-212 (2019).
- 二、Chen B.H., Zheng D.H., Xu R.N., Leng S., Han L., Zhang Q.Q., Liu N., Dai C.N., Wu B., Yu G.Q., Cheng J., “Disposal methods for used passenger car tires : One of the fastest growing solid wastes in China,” *Green Energy and Environment*, in Press (2021).
- 三、Fu, S., Yang, j., Shi, M., Wei, D., Yin, H., Sun, J.S., He, J., “Re-express hydrothermal liquefaction bio-crude in petroleum way,” *Fuel*, 191, 164–169 (2017).
- 四、upta K.K., Rehman A., Sarviya R.M., “Bio-fuels for the gas turbine: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2496-2955 (2010).
- 五、Onwudili, J.A., and Williams, P.T., “Hydrothermal gasification and oxidation as effective flameless conversion technologies for organic wastes,” *Journal of the Energy Institute*, 81,102-109 (2008).
- 六、Shie, J.L., Yang, W.S., Liau, Y.R., Liau, T.H., Yang, H.R. “Subcritical hydrothermal co-liquefaction of process rejects at a wastepaper-based paper mill with waste soybean oil,” *Energies*, 14, 2442, 2021.
- 七、Tekin, K., and Karagöz, S., “Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass,” *Research on Chemical Intermediates*, 39, 485-498 (2013).
- 八、Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., “Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies,” *Energy*, 36, 5, 2328-2342 (2011).
- 九、周孟源，「次/超臨界醇熱碳化技術處理稻殼及生廚餘廢棄物」，國立宜蘭大學環境工程學系，碩士論文，2020。
- 十、游智婷，「廢電木板水熱及醇熱兩階段合成碳化矽再利用之研究」，國立宜蘭大學環境工程學系，碩士論文，2020。

使用甘蔗渣碳改性的石墨電極對土黴素進行電化學檢測之研究 Electrochemical Detection of Oxytetracycline using Sugarcane Carbon modified Graphite Electrode

江亞萱¹ Aishwarya Rani² 張章堂^{3*}
Ya-Xuan Jiang¹ Aishwarya Rani² Chang-Tang Chang³

1 國立宜蘭大學環境工程學系 大學生

Student, Department of Environmental Engineering, National Ilan University

2 國立宜蘭大學環境工程學系 研究助理

Research Assistant, 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: ctchang@niu.edu.tw

摘要

土黴素(oxytetracycline, OTC)是抗生素中的一種，也是新出現的令人關注的污染物。最近，抗生素的濫用導致了抗生素耐藥性和藥物殘留，進而對人類健康產生嚴重影響。因此，有必要開發一種簡單、快速、敏感和低成本的檢測技術來檢測環境中的 OTC，而電化學傳感器具有這些優勢。本研究使用 CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon 和 CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon/MWCNT 兩種複合材料改性石墨電極，製備出一種具有高靈敏度的電化學傳感器。為了評估其性能，進行 FT-IR、CV、DPV 和 EIS 等儀器分析。結果表明，使用 CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon/MWCNT 改性電極用於檢測 OTC 具有優異的性能，其線性校準範圍為 1.007×10^{-8} M 至 2.04×10^{-7} M (即 0.005 - 0.1 ppm) 和 1.007×10^{-6} M 至 1.209×10^{-4} M (即 0.5 - 60 ppm)。檢測限(DL)和定量限(QL)分別為 0.61 ppb (1.23 nM) 和 2.03 ppb (4.09 nM) (S/N = 3)。該方法為製備電化學傳感器用於檢測 OTC 提供了一種新途徑。

關鍵詞：土黴素、電化學檢測、甘蔗渣碳、石墨電極。

壹、前言

土黴素(OTC)為最常見的四環素類抗生素之一，具有良好抗菌作用，可應用於許多領域，如畜牧業和水產養殖業的預防和治療劑。OTC 的化學結構如圖 1 所示。然而，濫用抗生素易導致抗生素耐藥性和藥物殘留，進而對人類健康產生嚴重影響。因此，開發一種簡單、快速、敏感和低成本的檢測技術，用以檢測環境中的 OTC 頗重要。

目前已經開發許多檢測 OTC 的方法，如高效液相色譜法(high-performance liquid chromatography, HPLC)(Han 等人, 2020)^[1]、比色誘導劑(Birader 等人, 2021)^[2]和液相色譜質譜法(liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS)(Gajda 等人, 2017)^[3]。儘管這些檢測方法具有較高的靈敏度和良好的穩定性，但它們仍然耗時、複雜且成本高。相比之下，電化學傳感器具有高靈敏度、便攜性、快速檢測、操作簡單和成本低等優點，受到越來越多的關注。

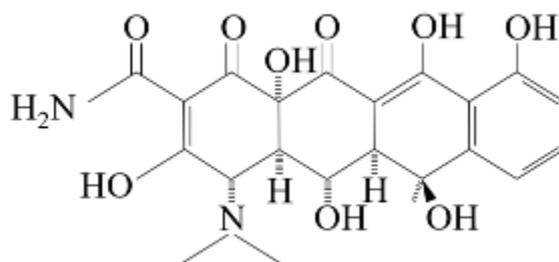


圖 1. 土黴素的結構

Wang 等人(2021)^[4]開發一種模擬靶標/金奈米粒子修飾的玻璃碳電極(glassy carbon electrode, GCE)生物傳感器，用於自來水中的 OTC 檢測，線性校準範圍(linear calibration range, LCR)為 0.1 nM 至 100 nM，檢測極限(detection limit, DL)為 0.089 nM。Liu 等人(2017)^[5]製備牛血清白蛋白/OTC 抗體/石墨烯/3D-Au/GCE 無極射線傳感器，用於檢測蜂蜜樣品中 OTC，LCR 為 1.09×10^{-3} 至 4347.83 nM，DL 為 1.08×10^{-3} nM。Yang 等人(2020)^[6]製作 aptamer/act/4-carboxyphenyl anchored GCE (apt/act/4-CP/GCE) aptasensor，用於牛奶樣品中 OTC 檢測，LCR 為 2.17 至 2.17×10^5 nM，DL 為 0.5 nM。Yang 等人(2021)^[7]研發磁性金屬有機框架@分子印跡聚合物(mMOFs@MIP)分子印跡電化學傳感器(MIECS)，用於牛奶樣品中 OTC 檢測，LCR 為 2.17 至 2.17×10^5 nM，DL 為 0.89 nM。

石墨的主要優點包括製造和表面變化的簡單性、最小的費用，以及作為可支配材料使用的能力(Wong 等人, 2021 年)^[8]。石墨提供低基礎電流，以及作為一個體面的電極材料的巨大潛力窗口。(Buleandă 等人, 2021)^[9]。多層壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)在水溶液和非水溶液中都具有低電荷轉移阻力、高強度、化學惰性和高活性表面積。因此，多壁碳奈米管通過在藥物、藥理學、食品業務、犯罪學和自然領域的應用，推動電化學傳感器的另一個時代。這項工作的特點是 MWCNT 重要的電化學特性構建電化學傳感器，以利進行低濃度與連續 OTC 量測。

本研究旨在製備一種電化學傳感器，用於水樣中 OTC 的電化學檢測。為此，用 MWCNT、甘蔗渣碳、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 修飾石墨電極。傅立葉變換紅外光譜(FT-IR)被用來確認石墨電極改性表面上的官能團。並計算改性電極的電化學表面積、DL、QL 和 LCR，以利進行電化學特性分析與最佳化 OTC 檢測。

貳、材料和方法

2.1 材料

六水硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 96%)購自 Nihon Shiyaku Reagent。氫氧化銨($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 35%)購自 Fisher Scientific International, Inc.。六水硝酸鈾($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)購自 Acros Organics。乙醇(99.8%)購自漢威聯合。磷酸二氫鉀(99%)和磷酸氫二鉀(98%)均購自 Sigma-Aldrich。鹽酸(HCl , 36.5 - 38.0%)購自 Avantor Performance Materials Taiwan Co., Ltd。甘蔗渣購自神農甘蔗店。

2.2 甘蔗渣碳的製備

首先，將甘蔗渣在 105°C 的烤箱中乾燥 24 小時，如圖 2(a)。接著，將乙醇和超純水混合(1:1 vol%)，並通過滴加鹽酸將 pH 值(pH 計購自 Jenco 公司)調整到 2.0。將處理過的甘蔗渣在上述溶液中浸泡 48 小時。之後，將甘蔗渣取出，用超純水($18.2 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, 21°C)清洗幾次。然後將洗過的甘蔗渣放入烘箱(Dengyng Instruments Co., Ltd)中進行乾燥。之後，將乾燥的甘蔗渣取出，放在管式爐中，在氮氣環境下，在 1000°C 下碳化 12 小時。最後，甘蔗渣碳在室溫下自然冷卻，如圖 2(b)所示。

2.3 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 的製備

首先，將 1.52 g 的 $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.02 g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 50 mL 蒸餾水中，再加入 0.1 g 的甘蔗渣碳粉。之後，將溶液放置在電磁攪拌器上，攪拌 24 小時。然後，加入氫氧化銨將溶液的 pH 值調整至 10.0。配好溶液後，將它放進水熱釜中，在 180°C 下進行 24 小時。最後，放入真空乾燥箱中烘乾，如圖 2(c)。

2.4 石墨電極的預處理

將石墨電極在 0.5 M 的 HCl 溶液中，使用超音波震盪器清洗 2 分鐘，然後用去離水清洗幾次。再放入丙酮中超音波震盪 2 分鐘，並用去離子水清洗幾次，幫助去除雜質。最後，將石墨電極放入 90°C 的烘箱中乾燥 2 小時，如圖 2(d)所示。

2.5 石墨電極的改性

將甘蔗渣碳和 MWCNT 超聲波分散在 Nafion 溶液和二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMA)的混和溶液中 30 分鐘，以獲得穩定的懸浮液。之後，將預處理後的石墨電極滴上製備好的懸浮液體，再放入烘箱中乾燥，此步驟重複四次，獲得均勻地塗層，如圖 2(e)所示。為進行比較，以相同步驟製備沒添加 MWCNT 的改性石墨電極。



圖 2. 電極製作流程 (a)甘蔗渣的製備

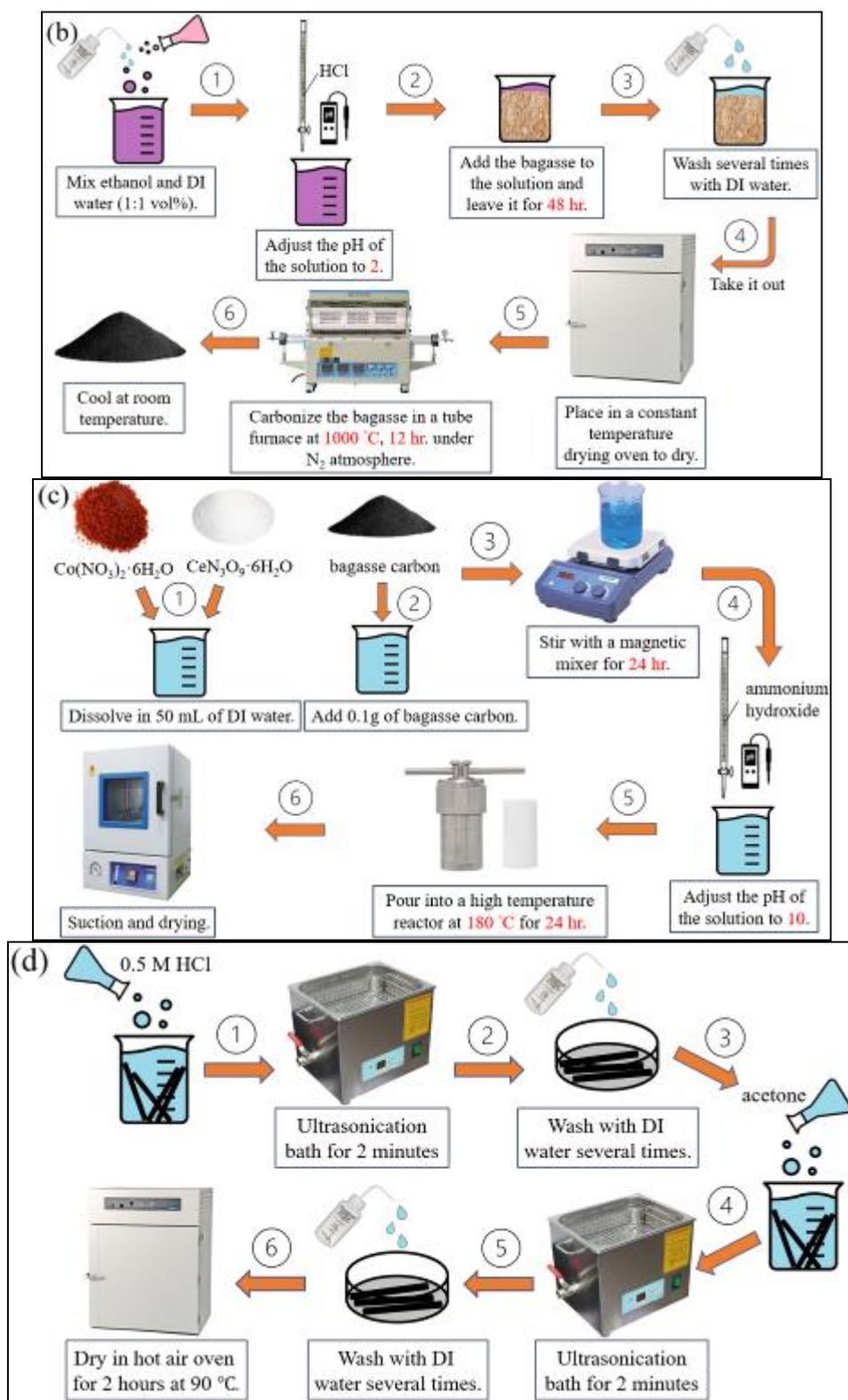


圖 2. 電極製作流程 (b)甘蔗渣碳前處理, (c) CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon 製備和 (d) 石墨電極前處理

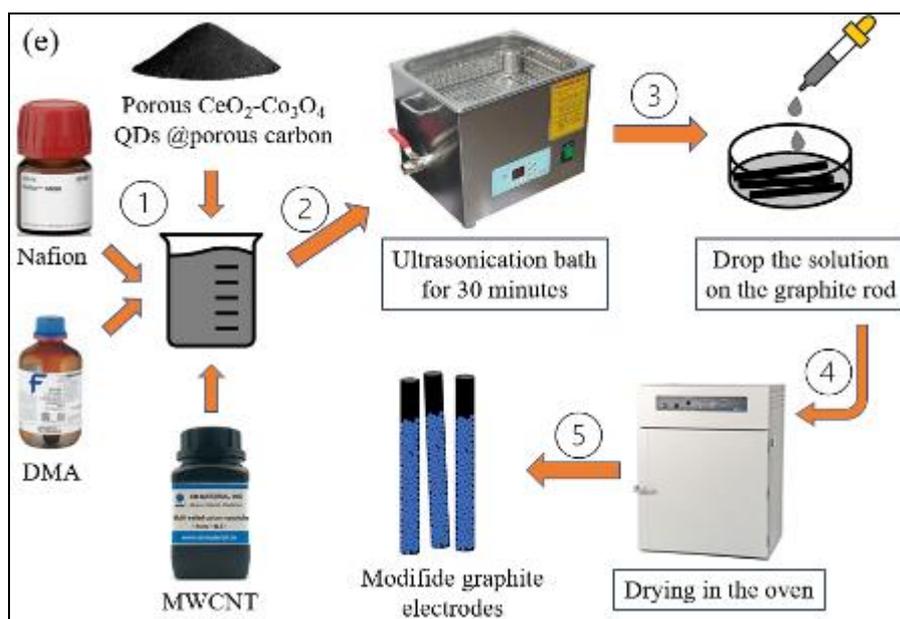


圖 2. 電極製作流程 (e) 石墨電極的改性

2.6 材料表徵

使用傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) (Thermo Fisher Co., Ltd.) 來識別甘蔗渣、甘蔗渣碳和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 的官能團。在電化學工作站 (CHI5153E, CH Instruments Co., Ltd.) 上對改性電極進行電化學表徵。採用三電極系統，改性石墨電極作為工作電極，飽和甘汞電極作為參比電極，鉑電極作為輔助電極。電化學測量的具體步驟含將適量的 OTC 溶液加入 0.1M 的 PBS (pH=7.2) 中，然後採用循環伏安圖 (cyclic voltammograms, CV)、差分脈衝伏安圖 (differential pulse voltammograms, DPV) 和電化學阻抗圖 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 進行測量。CV 圖紀錄在掃描電位為 -1.0 至 1.0 V，掃描速率為 50 mV/s。DPV 圖是在掃描電位為 0.4 至 2.0 V，增量電位為 0.004 V，脈衝幅度為 0.05 V，脈衝寬度為 0.05 s，樣品寬度為 0.0167 s，脈衝週期為 0.05 s，安靜時間為 2 s 的情況下進行測量。且於 1 M KCl 的 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 中進行 EIS 分析，振幅為 0.005 V，頻率範圍為 100 至 100 kHz。

參、結果與討論

3.1 特性結果分析

3.1.1 FT-IR

使用 FT-IR 來識別官能團，其原理為紅外線光源經過分光鏡分光後的兩道紅外線光束分別射向固定鏡與移動鏡，經過反射後再結合成單一紅外光線，由於移動鏡所形成的光程差，以建立紅外光線光譜，藉由破壞性與建設性干涉，形成不同能量的紅外線光束。當這個光束與樣品接觸 (穿透、反射) 之後，在偵測器上形成不同的干涉圖，再經過傅立葉轉換之後，即可得到紅外線吸收光譜。

圖 3 中顯示甘蔗渣、甘蔗渣碳和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 的 FT-IR 圖。在甘蔗渣中， 3346 cm^{-1} (N-H 拉伸)、 2894 cm^{-1} (O-H 拉伸) 和 1033 cm^{-1} (C-H 拉伸) 的特徵帶，顯示甘蔗渣所具有的官能團。而在甘蔗渣碳中只觀察到在 1037 cm^{-1} (C-F 拉伸) 一個官能團，可能是因為在製備過程中，使用管式爐在 1000°C 高溫下，碳化 12 個小時，導致官能團大部分都被破壞。最後在 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 中，觀察到 3230 cm^{-1} (O-H 拉伸)、 3039 cm^{-1} (C-H 拉伸)、 1753 cm^{-1} (C-H 彎曲)、 1629 cm^{-1} (N-H 彎曲)、 1294 cm^{-1}

(C-N 拉伸)以及 1039 cm^{-1} (C-F 拉伸)和 827 cm^{-1} (C=C 彎曲) 的特徵帶。

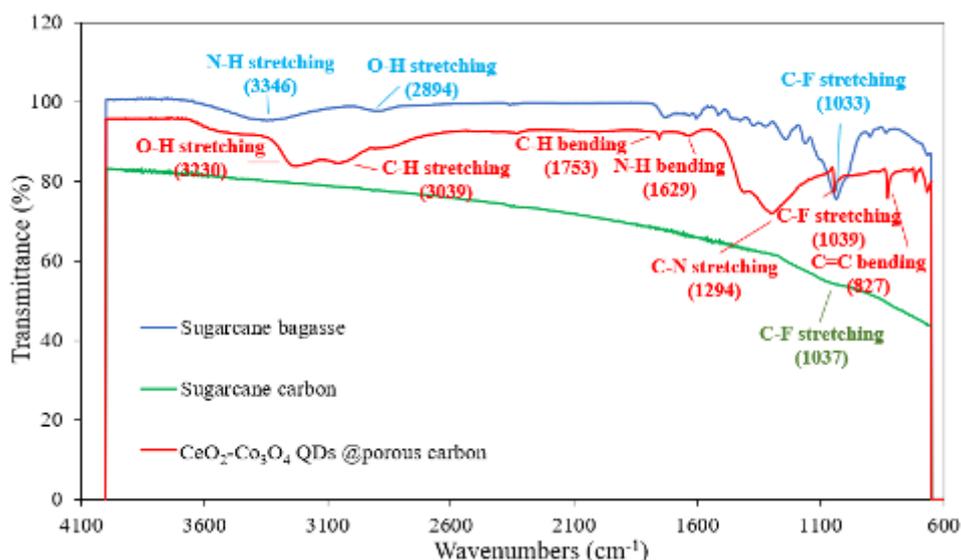


圖 3. 甘蔗渣、甘蔗渣碳和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon FT-IR 圖譜

3.1.2 比較 CV

CV 原理為施加一循環電位的方式來進行，從一起始電位以固定速率施加到一終點電位，再以相同速率改變回起始電位，此為一個循環，可繪製一可逆氧化反應物分析所得的 CV 圖譜，當從低電位往高電位掃瞄時，會使分析物產生一氧化電流的氧化峰(anodic peak)，可幫助判斷在何種電位時會發生氧化反應。

圖 4 顯示在 0.1 M PBS 中的 0.1 ppm OTC 在電位範圍從 -1.0 到 1.0 V 的各種電極上獲得的 CV 圖譜。從圖中可以看出裸石墨電極(藍)沒有氧化峰，但在 -0.496 V 處有弱還原峰，其峰值電流為 1.68×10^{-4} A。在由 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 改性的石墨電極(綠)上，可以發現還原峰(-0.496 V)的峰值電流增強為 2.59×10^{-4} A。由 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 改性的石墨電極(橘)上，出現氧化峰(0.622 V)，其峰值電流為 5.7×10^{-4} A，在 0.722 V、0.556 V 和 -0.306 V 的地方，存在還原峰，其電流分別為 4.1×10^{-5} A、 9.5×10^{-5} A 和 6.13×10^{-4} A。結果得知，經過 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 改性後的石墨電極可以有效提高石墨電極的導電性。

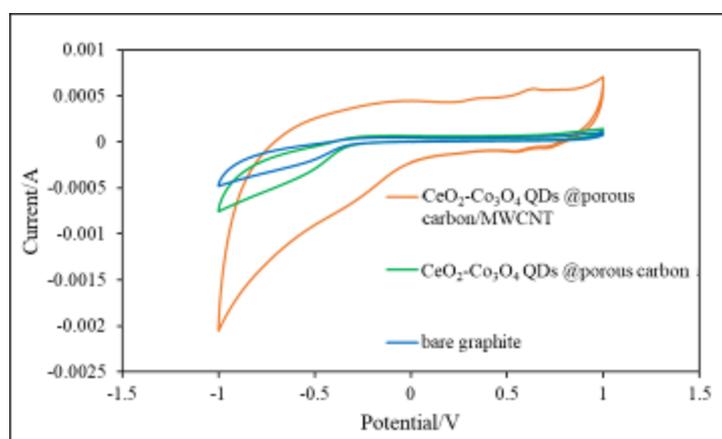


圖 4. 各種電極之 CV 比較圖

(0.1 ppm OTC, 0.1 M PBS pH 7.2, 電壓為 -1.0 至 1.0 V, 掃描速率 0.05 Vs^{-1})

3.1.3 比較 DPV

DPV 電勢波形為線性增加的電壓與恆定振幅的矩形脈衝的疊加。脈衝波形，脈衝高度是固定的。脈衝寬度比其周期要短得多。在對體系施加脈衝前 20ms 和脈衝期後 20ms 測量電流，將兩次電流相減，並輸出這個周期中的電解電流 Δi 。隨著電勢增加，連續測得多個周期電解電流 Δi ，並用 Δi 對電勢 E 作圖，即得差分脈衝曲線。

圖 5 為裸石墨電極、 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 修飾的石墨電極，在 0.1 ppm OTC(0.1 M PBS pH 7.2) 中，電壓範圍為 0.4 至 2.0 V 的 DPV 比較圖。可得知裸石墨電極(藍)在 1.3 V 處之峰值電流為 1.76×10^{-4} A。在 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon(綠)的 1.38 V 處的峰值電流為 5.09×10^{-4} A，表示加入 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 改性材料使電流增強，電壓向右偏移。而在 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT(橘)的 1.3 V 處的峰值電流為 5.27×10^{-4} A。結果得知，加入 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 改性材料後，可以使電流增強，且向左偏移至與裸石墨電極的相同電壓處。

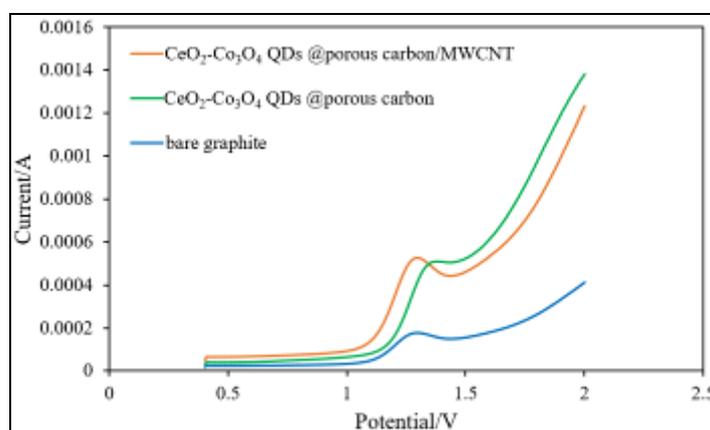


圖 5. 各種電極之 DPV 比較圖
(0.1 ppm OTC, (0.1 M PBS pH 7.2), 電壓為 0.4 至 2.0 V)

3.1.4 EIS 圖

EIS 圖為修飾電極的電子傳輸特性的有效方法，原理為給電化學系統施加一個頻率不同的小振幅的交流信號，測量交流信號電壓與電流的比值(此比值即為系統的阻抗)隨正弦波頻率 ω 的變化，或者是阻抗的相位角 Φ 隨 ω 的變化。進而分析電極過程動力學、雙電層和擴散等，研究電極材料、固體電解質、導電高分子以及腐蝕防護等機理。

圖 6 為裸石墨電極、 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 的 EIS 圖，用於比較不同電極表面之間的電子轉移效率。該實驗在含有 5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 1M KCl 溶液中進行，頻率範圍為 100 Hz 至 100 kHz。可以得知裸石墨電極(藍)延伸後，具有較大的電化學阻抗值。而由 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon(綠)和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT(橘)改性的石墨電極幾乎呈線性關係，可得知 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 具有良好的電子轉移效率。

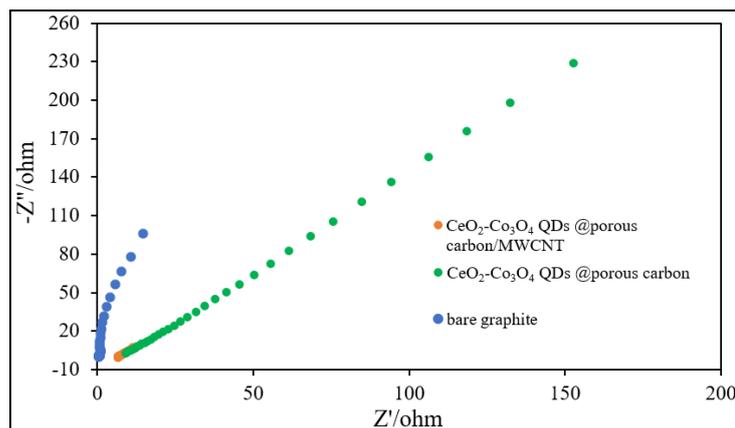


圖 6. 各種電極之 EIS 圖

(5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 1 M KCl (1:1) 頻率介於 100 Hz 至 100 kHz 之間, 振幅為 0.005 V)

3.1.5 電化學表面積

由於 $i_{pa} / i_{pc} \approx 1$, 在每個被測電極中出現的氧化還原峰是一對準可逆峰。在裸石墨電極(藍)處, 電流 i_{pa} / i_{pc} 為 0.159/0.092 mA。加入 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon 後(綠)的氧化還原峰值上升, i_{pa} / i_{pc} 為 0.925/0.7029 mA。 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 的 i_{pa} / i_{pc} 為 1.276/0.706 mA。最大的氧化還原峰值電流($i_{pa} / i_{pc} = 1.276/0.706$ mA) 出現在 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 上。結果得知 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 比表面積大, 顯著提高電化學性能。為進一步研究, 可以通過方程計算出各種電極的有效電活性面積。

$$i_{pc} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} AC \quad (1)$$

其中 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的還原峰值電流為 i_{pc} ; 氧化還原過程中轉移的電子數用 n 表示; 電化學活性面積(cm^2)表示為 A ; $K_3[Fe(CN)_6]$ 的擴散係數表示為 D ($=7.6 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$) (Magesa et al., 2020)^[10]; $K_3[Fe(CN)_6]$ 濃度($mol \cdot cm^{-3}$)表示為 C ; 掃描速率($V \cdot s^{-1}$)表示為 v 。裸石墨電極、 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon 和 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 的有效電活性面積分別為 $0.079 cm^2$ 、 $0.599 cm^2$ 和 $0.602 cm^2$ 。結果顯示出由 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 改性的石墨電極, 其電化學活性面積幾乎是裸石墨電極的七倍, 說明 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 複合改性材料, 可以使有效電活性面積擴大, 促進土黴素在電極表面的吸附, 從而促進土黴素的氧化還原過程。

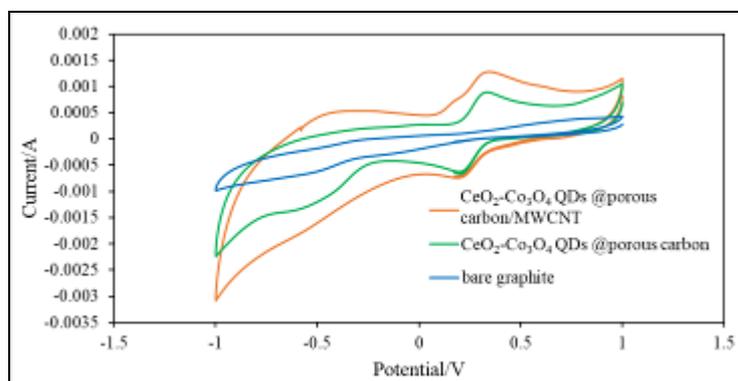


圖 7. 各種電極之 CV 比較圖

(5mM $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 1 M KCl(1:1)，掃描範圍為-1.0 至+1.0 V，掃描速率為 $0.1V s^{-1}$)

3.2. pH 值的影響

為研究溶液 pH 值的影響，使用 DPV 研究 0.1 ppm OTC 在 0.1M PBS，pH 值介於 6.0 – 8.0 中對 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 的電化學反應，如圖 8 所示。可以觀察到峰值電流(I_p)隨著 pH 值的變化而變化。OTC 的峰值電流在 pH=7.2 時達到最大值，為 11.6×10^{-4} A，其電化學行為和 Lin et al. (2021)^[11]相似。

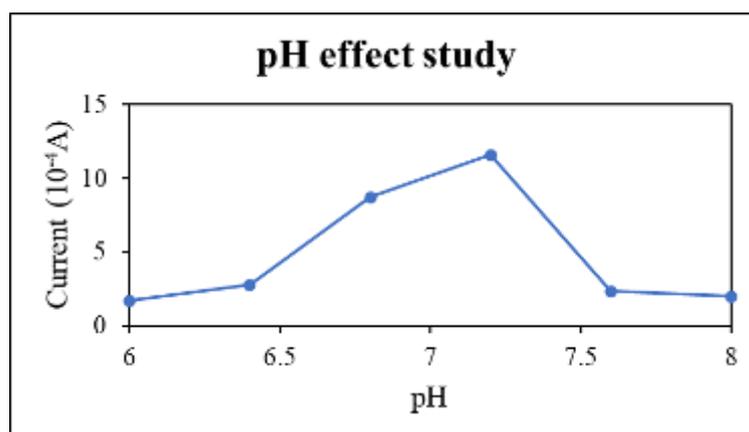


圖 8. $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 受 pH 之影響 (0.1 M PBS，pH 範圍為 6.0 到 8.0)

3.3 電動研究

掃描速率的影響有助於理解反應機理、過程性質(擴散或吸附控制)。在 0.1 ppm OTC (0.1 M PBS pH 7.2)，電壓介於-1.0 至 1.0 V 中，不同掃描速率(5 – 300 mV/s)對使用改性和裸石墨電極循環伏安圖的影響，圖 9(a)為 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon 的影響。可以從圖中看出，隨著掃描速率的增加，電流也隨之增加。線性迴歸方程式如圖 9(b)，斜率為 1.115，大於吸附控制過程的理論值 1.0。因此，OTC 的電氧化過程受吸附而不是擴散控制(Öztürk et al., 2011)^[12]。而圖 9(c)為 $CeO_2-Co_3O_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 的影響。可以從圖中看出，隨著掃描速率的增加，電流也隨之增加。線性迴歸方程式如圖 9(d)，斜率為 0.547，介於擴散控制過程的理論值(0.5)和吸附控制過程的理論值(1.0)之間。因此，OTC 的電氧化過程受擴散(更明顯)和吸附的混和控制(Öztürk et al., 2011)^[12]。

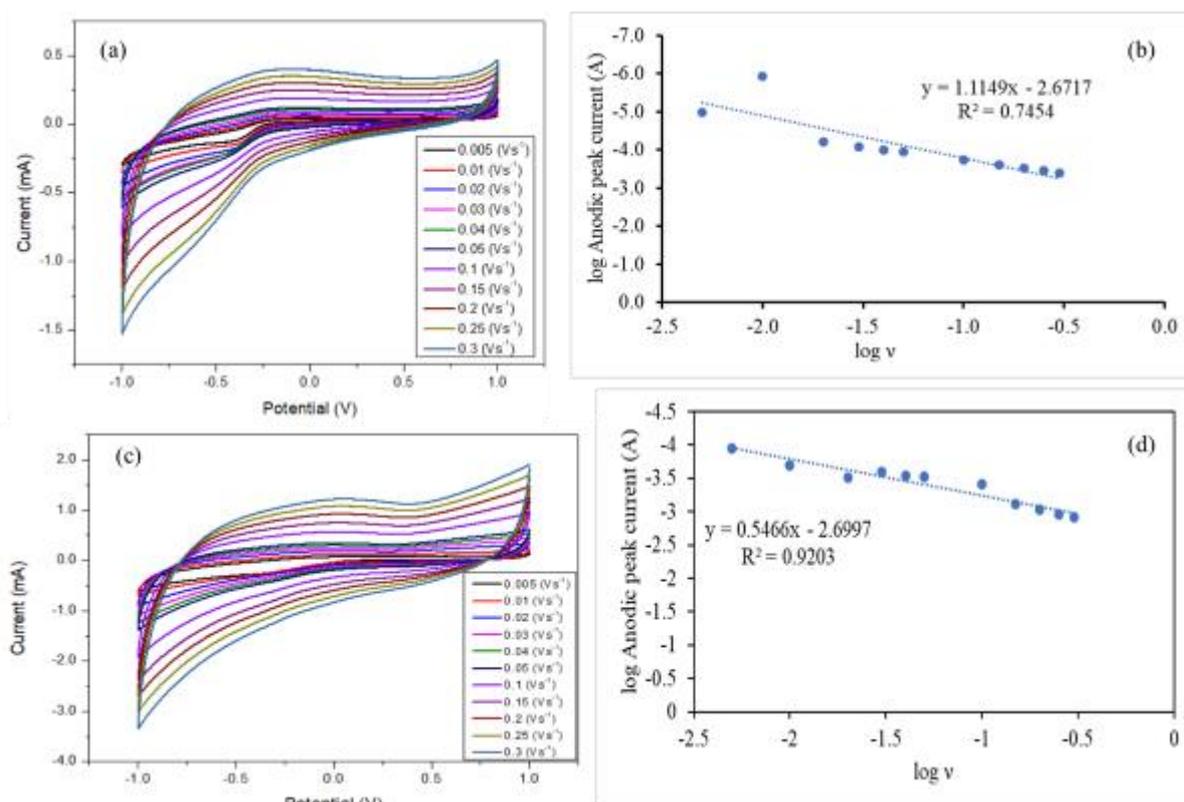


圖 9. 不同速率對 (a)CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon 影響 (b)CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon 線性回歸方程式 (c)CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon/MWCNNT 影響和(d) CeO₂-Co₃O₄ QDs@porous carbon/MWCNNT 線性回歸方程式 (0.1 ppm OTC, 0.1 M PBS pH 7.2, 電位介於-1.0 至 1.0 V)

3.4 OTC 的檢測

圖 10 顯示在 1.007×10^{-8} M 至 2.04×10^{-7} M (即 0.005 - 0.1 ppm) 和 1.007×10^{-6} M 至 1.209×10^{-4} M (即 0.5 - 60 ppm) 的範圍內獲得了出色的峰值電流(I_p)與 OTC 濃度的線性關係。線性回歸方程表示為 $I_p = 154.99C + 1.28$ ($R^2 = 0.9867$) 和 $I_p = 0.173C + 0.92$ ($R^2 = 0.971$)。

$$\text{LOD} = 3.3 \times \frac{\sigma}{b}$$

(2)

$$\text{LOQ} = 10 \times \frac{\sigma}{b}$$

(3)

σ = 標準差

b = 斜率

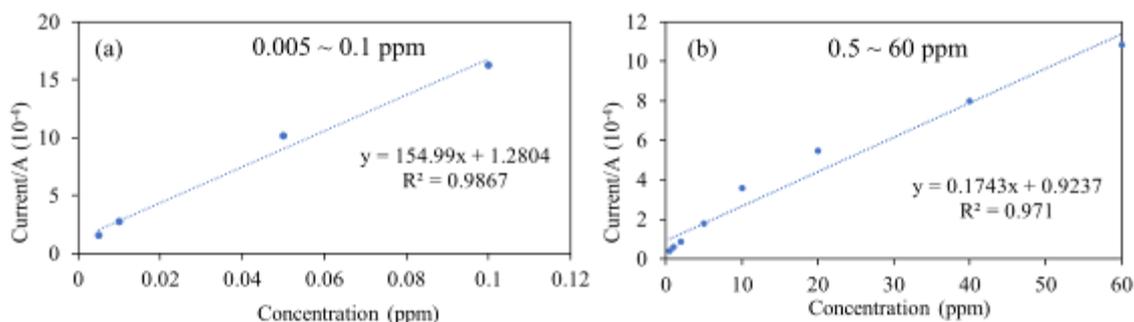


圖 10. $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNNT 在 OTC 上的線性校準範圍

OTC 在 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNNT 上的 LOD 和 LOQ 分別為 0.61 ppb (1.23 nM) 和 2.03 ppb (4.09 nM) ($S/N = 3$)，分別使用公式(2)和(3)計算。

肆、結論

本研究使用 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon 和 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNT 兩種複合材料改性石墨電極，製備出一種具有高靈敏度的電化學傳感器。而 $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ QDs@porous carbon/MWCNNT 改性石墨電極對於檢測 OTC 具有高靈敏度，線性校準範圍為 1.007×10^{-8} M 至 2.04×10^{-7} M (即 0.005 - 0.1 ppm) 和 1.007×10^{-6} M 至 1.209×10^{-4} M (即 0.5 - 60 ppm)。檢測極限(LOD)和定量極限(LOQ)分別為 0.61 ppb (1.23 nM) 和 2.03 ppb (4.09 nM) ($S/N = 3$)。結果表明，開發的電化學傳感器成功地用於檢測 OTC。本研究所提出的傳感器顯示了一些優勢，包括電極製備的簡易性和低成本，該方法為製備電化學傳感器用於檢測 OTC 提供了一種新途徑。

參考文獻

1. Han, J., Jiang, D., Chen, T., Jin, W., Wu, Z., & Cui, F. (2020). Simultaneous determination of olaquinox, oxytetracycline and chlorotetracycline in feeds by high performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection adopting online synchronous derivation and separation. *Journal of Chromatography B*, 1152, 122253. doi: 10.1016/j.jchromb.2020.122253
2. Birader, K., Kumar, P., Tammineni, Y., Barla, J. A., Reddy, S., & Suman, P. (2021). Colorimetric aptasensor for on-site detection of oxytetracycline antibiotic in milk. *Food Chemistry*, 356, 129659. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.129659
3. Gajda, A., Jablonski, A., Bladek, T., & Posyniak, A. (2017). Oral fluid as a biological material for antemortem detection of Oxytetracycline in Pigs by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 65(2), 494-500. doi: 10.1021/acs.jafc.6b05205
4. Wang, W., Zhang, C., Guo, J., Li, G., Ye, B., & Zou, L. (2021). Sensitive electrochemical detection of oxytetracycline based on target triggered CHA and poly adenine assisted probe immobilization. *Analytica Chimica Acta*, 1181, 338895. doi: 10.1016/j.aca.2021.338895
5. Liu, S., Wang, Y., Xu, W., Leng, X., Wang, H., Guo, Y., & Huang, J. (2017). A novel sandwich-type electrochemical aptasensor based on GR-3D Au and aptamer-AuNPs-HRP for sensitive detection of oxytetracycline. *Biosensors and Bioelectronics*, 88, 181-187. doi: 10.1016/j.bios.2016.08.019
6. Yang, Y., Yan, W., Guo, Y., Wang, X., Zhang, F., Yu, L., ... & Fang, G. (2020). Sensitive and selective electrochemical aptasensor via diazonium-coupling reaction for label-free determination of oxytetracycline in milk samples. *Sensors and Actuators Reports*, 2(1),

100009. doi: 10.1016/j.snr.2020.100009
7. Yang, Y., Shi, Z., Chang, Y., Wang, X., Yu, L., Guo, C., ... & Fan, S. (2021). Surface molecularly imprinted magnetic MOFs: A novel platform coupled with magneto electrode for high throughput electrochemical sensing analysis of oxytetracycline in foods. *Food Chemistry*, 363, 130337-130337. doi:10.1016/j.foodchem.2021.130337
 8. Wong, A., Santos, A. M., da Fonseca Alves, R., Vicentini, F. C., Fatibello-Filho, O., & Sotomayor, M. D. P. T. (2021). Simultaneous determination of direct yellow 50, tryptophan, carbendazim, and caffeine in environmental and biological fluid samples using graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles. *Talanta*, 222, 121539. doi: 10.1016/j.talanta.2020.121539
 9. Buleandră, M., Popa, D. E., David, I. G., & Ciucu, A. A. (2021). A simple and efficient cyclic square wave voltammetric method for simultaneous determination of epinephrine and norepinephrine using an activated pencil graphite electrode. *Microchemical Journal*, 160, 105621. doi: 10.1016/j.microc.2020.105621
 10. Magesa, F., Wu, Y., Dong, S., Tian, Y., Li, G., Vianney, J. M., ... & He, Q. (2020). Electrochemical sensing fabricated with Ta2O5 nanoparticle-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposite for the detection of oxytetracycline. *Biomolecules*, 10(1), 110. doi: 10.3390/biom10010110
 11. Lin, J., Qian, J., Wang, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Chen, J., ... & Chen, Z. (2021). Quantum dots@ porous carbon platform for the electrochemical sensing of oxytetracycline. *Microchemical Journal*, 167, 106341. doi: 10.1016/j.microc.2021.106341
 12. Taşdemir, İ. H., Erdoğan, D. A., Erk, N., & Kılıç, E. (2011). A New Voltammetric Method for the Determination of Lercanidipine in Biological Samples. *Acta Chimica Slovenica*, 58(4). Available at:
<https://eds.s.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=0&sid=0dee8851-2cb5-4a0d-97d2702ed0dd316a%40redis&bdata=JnNpdGU9ZWRzLWxpdmU%3d#db=afh&AN=70504076>

Session I-2

(10:50~12:00 , B204)

回收再利用廢瓷磚調質廢矽藻土製備功能型保水性多孔陶瓷磚之特性研究 Preparation of Functional Water-Retaining Porous Ceramic by Recycling and Reusing Waste Diatomite and Waste Ceramics Tile

劉晏君¹黃佳瑩¹張煒晴¹林玫妤¹林凱隆²

Yan-Jun Liu¹Jia-Ying Huang¹ Wei-Qing Zhang¹ Mei-Yu Lin¹
Kae-Long Lin²

1 國立宜蘭大學環境工程系 專題生

1.Undergraduate Students, Department of Environmental Engineering, National IILan University

2 國立宜蘭大學環境工程系 教授

2.Professor, Department of Environmental Engineering, National IILan University

* Corresponding author: kllin@niu.edu.tw

摘要

本研究係再利用廢矽藻土做為基材，廢陶瓷以不同比例(0-40%)取代廢矽藻土，將粉體加壓製坯，於不同燒結溫度(1000-1200°C)，燒製保水性多孔陶瓷，以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 及 FTIR 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 溶出值皆符合法規標準。當燒結溫度上升至 1200°C 時，廢陶瓷取代量為 0-40%之燒結體，其體積收縮率分別為 3.67%、4.60%、6.06%、8.22%及 9.77%；其孔隙率分別為 62.25%、58.07%、52.26%、39.22%及 29.67%；抗壓強度分析顯示，燒結溫度達 1200°C 時，其燒結體之抗壓強度較其他燒結溫度為高。XRD 圖譜分析結果顯示，各燒結溫度之取代量為 0-40%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減少，範圍介於 4.1-17.3 小時，具緩慢之脫水性。本研究之最佳操作條件為：以廢陶瓷取代量為 40%於燒結溫度為 1200°C 之燒結體，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 g/m²)，故廢矽藻土及廢陶瓷具資源化再利用作為保水性多孔陶瓷之潛力

關鍵詞：廢矽藻土；廢陶瓷；多孔陶瓷；燒結；保水性能

壹、前言

台灣屬季風型海島性氣候，受鋒面雨、地形雨及颱風等影響，降雨量十分充沛。且地處於歐亞大陸及太平洋之間，而北回歸線 (23.5°N) 經過台灣中部，故台灣南部屬熱帶季風、北部則屬副熱帶季風氣候區，全年平均氣溫在 20°C 以上，形成高溫且多雨的氣候。此外，在地理位置上處於地震頻繁之太平洋斷層帶，基於安全住宅考量下，會採用鋼筋混凝土為都市建築物的主體。而鋼筋混凝土建築物內部環境封閉導致溫度及濕度相對提升，尤其在夏季氣溫及降雨量的影響下，易引起悶熱不適感且造成室內黴菌急速繁殖，致使居住環境品質更加惡劣，更進一步影響居住者之身心健康。另外，土地的水分涵養能力因城市建築增加、樹木及裸地的減少，使地面不透水化、降雨無法滲透而減弱；而大樓及柏油對太陽光的蓄熱和城市內部林立的大樓中的空調設備排出的熱空氣，導致「都市熱島效應」發生^[1]，而具有保水效果的建材，可吸收部分降雨與地面水氣，經蒸發散後得以舒緩氣候高溫化現象並促進水循環。因此，越優良之保水材料能更有效控制環境氣候溫度。而利用保水性多孔陶瓷的吸水及孔隙間保水特性可促進大地之水循環能力、調節氣候及緩和氣候高溫化現象，進而降低室內氣溫並減少冷氣機的使用，預防都市熱島效應，減緩全球暖化速度，以達成環境永續發展。

矽藻類 (Bacillariophyta, Diatom) 矽藻為單細胞，單獨或成群體。群體的形狀有許多種，常連接成絲狀或扇形，亦有包於瓊膠質中者。其細胞壁由上下兩殼兩半相嵌而成，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。矽藻土 (Diatomaceous earth) 由矽藻的遺骸沉積所形成，它的外殼在化石化後成為多孔質的土壤。而矽藻土的獨特性能吸收水中的游離矽形成其骨骸，當其生命結束後沉積，在一定的地質條件下形成矽藻土礦床，便為現今從乾湖中所開採出的矽藻土。其獨特性在於：多孔性、較低的濃度、較大的比表面積、相對的不可壓縮性及化學穩定性等，是熱、聲和電的不良導體，因此可作絕緣、隔音材料^[2]。據美國 USGS 資料顯示，經開採後的矽藻土，須進行一系列之乾燥、破碎、過篩及煅燒等處理程序，並 2019 年全世界總產量為 290 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，109 年度廢矽藻土申報重量為 3,250 公噸^[3]，而根據經濟部資料顯示，每年回收再利用量不超過 1200 公噸，其餘成為事業廢棄物以掩埋處置為主，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、傳統催化劑及薄膜等技術等^[3]。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、篩分及阻留等特點，因此具有良好的吸附能力。

陶瓷是一種人類生產和生活中不可或缺的材料和製品，傳統上陶瓷的概念是指所有以黏土為主要原料與其他天然礦物原料經過適當的配比、粉碎及成型，並在高溫燒結的情況下形成的機械強度良好的燒結體，如我們常見的日用陶瓷製品、建築陶瓷和電瓷等，亦稱為傳統陶瓷。隨著科學技術的發展，社會對陶瓷製品的要求越來越高，廣義的陶瓷概念已變成是用陶瓷生產方法製造的無機非金屬固體材料和製品。陶瓷材料內部具多孔性、比重小，且形態成分較為均一，強度及硬度的特性優異，具有輕質、耐腐蝕、保溫、隔熱、隔音、防潮、抗震及良好的隔絕性等特質，可在化工、建築及半導體等領域上廣泛運用。然而，陶瓷在被大量運用的情況下，廢陶瓷量也隨著大幅提升。廢陶瓷自於營建廢棄物又稱之為營建混合物。依照內政部營建署統計資料顯示，全國一般營建混合物產量每年 3973 萬公噸，其中廢陶瓷每年產量 200 萬公噸，占總比例的 0.19%。

廢陶瓷如果能夠有效地回收再利用，對於環境保護以及資源永續利用之效率具有巨大的幫助。目前已有許多回收後應用於瀝青混凝土、環保地磚、工藝品及再生綠建材等之案例。

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，致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，此過程即稱為燒結^[4]。依照以往觀念，當粉體經煨燒、研磨、成形、燒結後即可稱陶瓷^[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。故本研究主要利用廢陶瓷取代部分廢砂藻土，以加壓成形法，於燒結溫度為 1000–1200°C 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，探討廢陶瓷取代部分廢砂藻土燒結體作保水性多孔陶瓷之適性。

貳、實驗方法

本研究係回收再利用台灣北部某營建工地所丟棄的廢棄陶瓷，簡稱廢陶瓷。以及使用台灣北部某食品製造公司所產生的廢砂藻土。再以環檢所公告之 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。且本研究分別運用 NIEA R208.03C 來分析廢陶瓷及廢砂藻土，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。

本研究使用廢陶瓷以 0%–40% 等四種取代廢砂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 1000°C、1050°C、1100°C 及 1200°C 等四種溫度，升溫速率為 5°C/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，將測定吸水率控制為 23°C 浸泡於水中經過 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°C 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^[6]。

參、結果與討論

表 1 為本研究所採用的材料之基本物理特性。由表 1 得知，廢砂藻土的 pH 值為 6.25、水份為 2.06%、灼燒減量為 2.29% 和比重為 1.61。而廢陶瓷的 pH 值為 9.88、水份為 0.50%、灼燒減量為 0.34% 和比重為 2.8。

表 1 材料之基本特性

	pH (1 : 10)	Density (g/cm ³)	Specific Gravity	Moisture (%)	Loss on Ignition (%)
Waste Diatomite	6.25	1.21	1.61	2.06	2.29
Waste Ceramics	9.88	2.1	2.8	0.50	0.34

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 297–590 μm，占 66.90%；而廢陶瓷之粒徑分佈主要分布於 177–297 μm 之間，占 64.35%。

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。廢陶瓷主要成分為 SiO₂ 及 Al₂O₃，分別為 95.30% 及 2.39%，而 Fe₂O₃、CaO、MgO、SO₃、K₂O、TiO、V₂O₅ 及 MnO 則占 1.08%、0.48%、0.11%、0.08%、0.41%、0.17%、0.01% 及 0.01%；在化學成分中，CaO、MgO 及 K₂O 常扮演著助熔劑的角色，係由於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 SiO₂ 組成，佔 95.30%，其他成分為 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、SO₃、K₂O 及 TiO 等。綜合上述顯示，若添加廢陶瓷，因其化學組成之影響，預計可製備出具有高強度，兼具保水能力之保水多孔陶瓷。

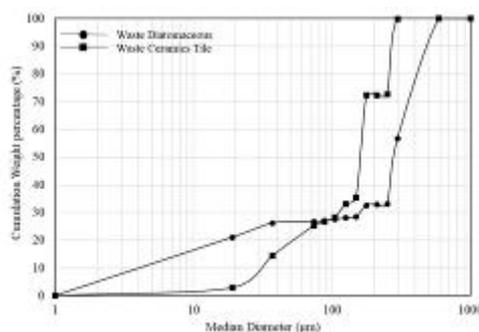


圖 1 廢矽藻土與廢陶瓷之粒徑分佈分析

表 2 材料之粒徑分佈

Mesh	μm	Waste Diatomite (%)	Waste Ceramics Tile(%)
30	590	10.14	0.19
50	297	56.76	27.06
60	250	0.23	0.32
70	210	0.25	0
80	177	4.05	36.97
100	149	0.5	2.41
140	105	0.42	1.49
170	88	0.47	1.5
200	74	0.41	10.9
400	37	5.17	11.55
>400	19	21.08	2.84

表 3 材料之化學組成分析

Chemical Composition	Waste Diatomite	Waste Ceramics Tile(%)
SiO ₂ (%)	95.30	95.30
Al ₂ O ₃ (%)	2.39	2.39
Fe ₂ O ₃ (%)	1.08	1.08
CaO (%)	0.48	0.48
MgO (%)	N.D.	0.11
SO ₃ (%)	0.08	0.08
K ₂ O (%)	0.41	0.41
TiO (%)	0.17	0.17
V ₂ O ₅ (%)	0.01	0.01
MnO (%)	0.01	0.01

3-2 材料之重金屬總量及 TCLP 試驗

TCLP 溶出試驗係針對廢陶瓷及廢矽藻土對環境是否造成危害。故本研究進行廢陶瓷及廢矽藻土資源化材料評估前，須先了解廢陶瓷及廢矽藻土中重金屬含量，並藉以評估廢陶瓷對環境安全之影響。

本研究根據環檢所 NIEA R317.10C 之微波輔助酸消化法，將廢陶瓷及廢矽藻土進行微波消化後，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；廢陶瓷的銅總量為 0.01mg/kg，其餘重金屬總量均未檢出。

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，廢陶瓷廢矽藻土之溶出皆符合法規標準，具資源化再利用潛力。

表 4 原料之重金屬總量

Total	Waste Ceramics Tile	Waste Diatomite
Pb	N.D.	N.D.
Cr	N.D.	N.D.
Cu	0.01	N.D.
Zn	N.D.	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 Ceramics Tile	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.	-

N.D. : Pb < 0.015 ; Cr < 0.009 ; Cd < 0.021 ; Zn < 0.074 ;
Cu < 0.089 ; Ni < 0.112

Unit : mg/L

3-3 燒結體之機械特性

圖 2 為廢陶瓷取代廢矽藻土燒結體之孔隙率變化。由圖 2 中得知，當燒結溫度為 1000 °C 時，廢陶瓷取代量為 0% 及 40% 的燒結體之孔隙率分別為 66.56% 及 57.26%；當燒結溫度提升至 1200 °C 時，廢陶瓷取代量為 0-40% 燒結體之孔隙率分別為 62.25%、58.07%、52.26%、39.22% 及 29.67%，可見其孔隙率隨廢陶瓷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，故廢陶瓷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陶瓷取代量的增加和燒結溫度的上升有下降的趨勢。

圖 3 為廢陶瓷取代廢矽藻土燒結體之吸水率變化。由圖 3 中得知，當燒結溫度為 1000 °C 時，廢陶瓷取代量為 0% 及 40% 的燒結體之吸水率分別為 96.23% 及 59.54%；當燒結溫度提升至 1200 °C 時，廢陶瓷取代量為 0% 及 40% 燒結體之吸水率分別為 79.94% 和 20.69%，可見其吸水率隨廢陶瓷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，廢矽藻土經廢瓷磚取代後，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 為廢陶瓷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 1000 °C 時，廢陶瓷取代量為 0%-40% 的燒結體之體積收縮率介於 1.56%-2.89%；而當燒結溫度提升至 1200 °C 時，廢陶瓷取代量為 0%-40% 燒結體之體積收縮率分別為 3.67%、4.60%、6.06%、8.22% 及 9.77%，可見其體積收縮率隨廢陶瓷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 SiO₂ (Christobalite)，於燒結過程中會阻礙燒結機制的發展，但廢陶瓷含有適量的 Al₂O₃、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 為廢陶瓷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 1000 °C 時，廢陶瓷取代量為 10%-40% 的燒結體之抗壓強度分別為 0.98 MPa、1.27 MPa、1.32 MPa 及 1.69 MPa；而當燒結溫度提升至 1200 °C 時，廢陶瓷取代量為 10%-40% 燒結體之抗壓強度分別為 2.45 MPa、4.13 MPa、8.67 MPa 及 12.27 MPa，可見其抗壓強度隨廢陶瓷燒結溫度與取代量的提高而增加；結果顯示，顯示添加廢陶瓷有助於燒結體之緻密化，這是由於廢陶瓷的組成中 Al₂O₃、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陶瓷取代量增加而隨之增加。

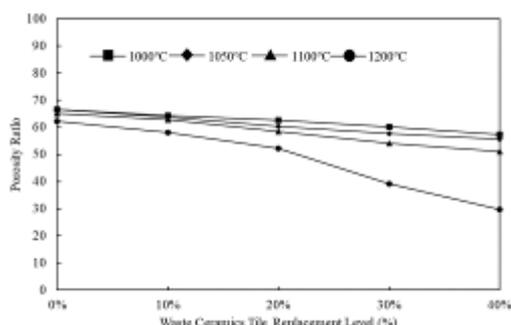


圖 2 燒結體之孔隙率

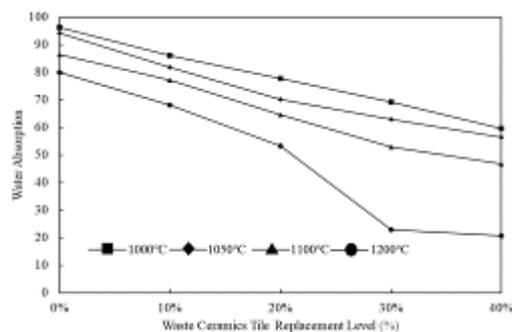


圖 3 燒結體之吸水率

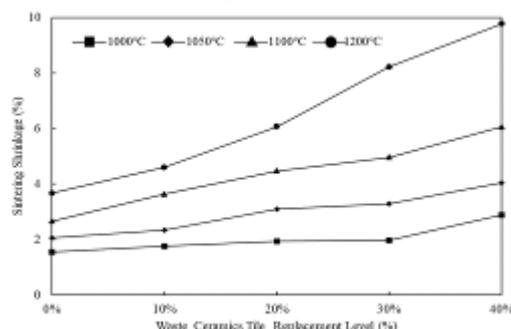


圖 4 燒結體之體積收縮率

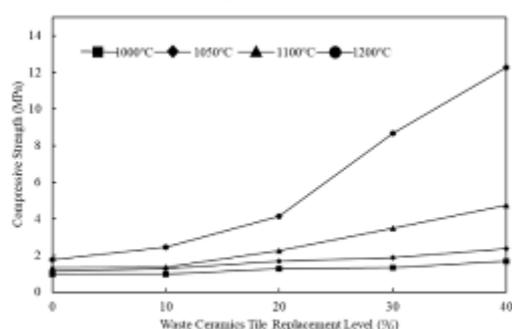


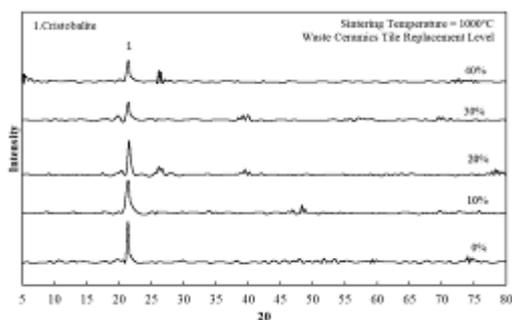
圖 5 燒結體之抗壓強度

3-4 燒結體之晶相分析

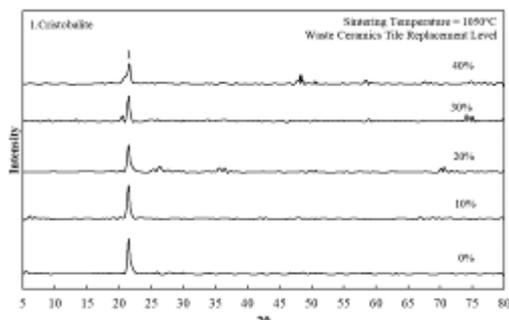
圖 6 為廢陶瓷取代廢砂藻土燒結體於不同燒結溫度之 XRD 圖譜。由圖 8 所示，於燒結溫度為 1000–1200°C 時，廢陶瓷取代廢砂藻土之燒結體晶相物種變化於 2θ 角度為 (21.6) 時為方英石之特徵峰，顯示方英石為主要晶相，而燒結體之方英石特徵峰強度隨廢陶瓷取代量的增加而有明顯減弱的趨勢，這係由於廢砂藻土原料之晶相物種為方英石晶相；另外，廢陶瓷含有大量的矽酸鹽類逐漸轉變為非結晶玻璃相物質，故無明顯之特徵峰出現。結果顯示，隨燒結溫度提高，而導致粉體間之頸部成長，使燒結體緻密化並提高機械特性外，另外，經由擴散機制使成份產生質能轉移，亦會形成不同晶相物種，而造成燒結體之機械特性改變。而本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。

表 6 廢陶瓷取代廢砂藻土燒結體之保水量

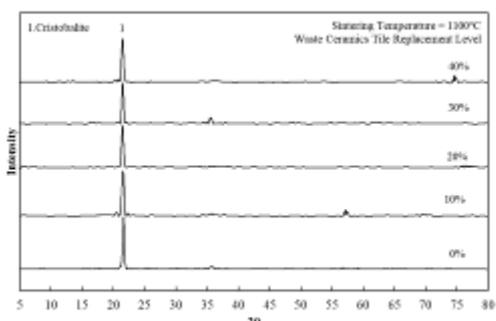
保水量 (g/cm ²)	0%	10%	20%	30%	40%
1000°C	0.83	0.81	0.79	0.75	0.73
1050°C	0.85	0.80	0.75	0.71	0.61
1100°C	0.80	0.80	0.76	0.67	0.64
1200°C	0.77	0.72	0.67	0.51	0.38



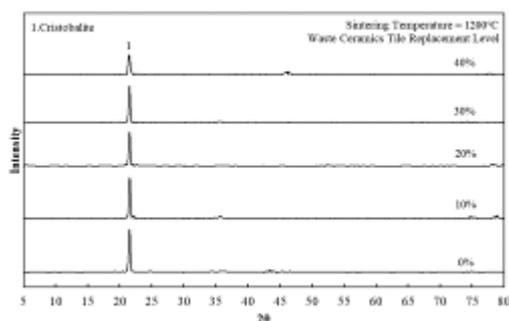
(a) 燒結溫度為 1000°C



(b) 燒結溫度為 1050°C



(c) 燒結溫度為 1100°C

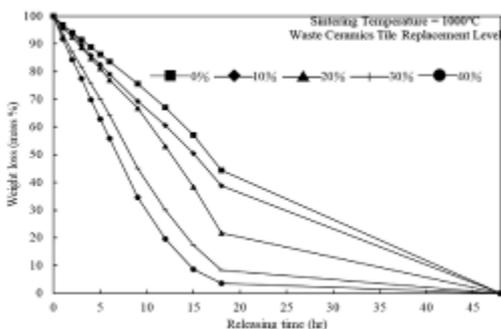


(d) 燒結溫度為 1200°C

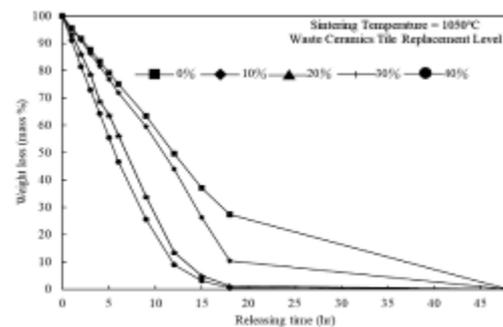
圖 6 燒結體於不同燒結溫度之 XRD 圖譜

3-5 燒結體之保水性能分析

圖 7 為廢陶瓷取代廢砂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 1000°C 時，廢陶瓷取代量為 0% 其 $t_{1/2}$ 值約為 17.3 小時，隨著取代量增加至 40%，其燒結體之 $t_{1/2}$ 值減少至 16.5 小時，可得知燒結體之 $t_{1/2}$ 值隨廢陶瓷取代量增加而降低，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 1200°C 時，廢陶瓷取代量為 0% 的 $t_{1/2}$ 值約為 8.7 小時，隨著取代量的增加至 40%，燒結體之 $t_{1/2}$ 值下降至 4.1 小時，而燒結體保水量由 0.77g/cm² 降低至 0.38 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)。



(a) 燒結溫度為 1000°C



(b) 燒結溫度為 1050°C

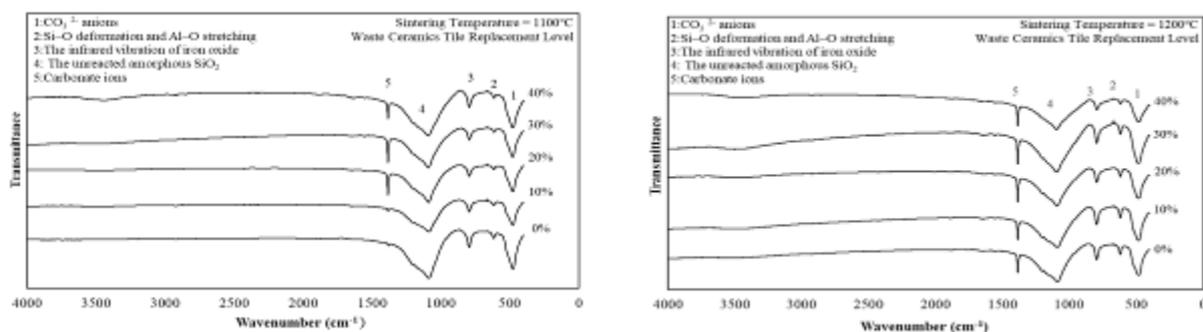
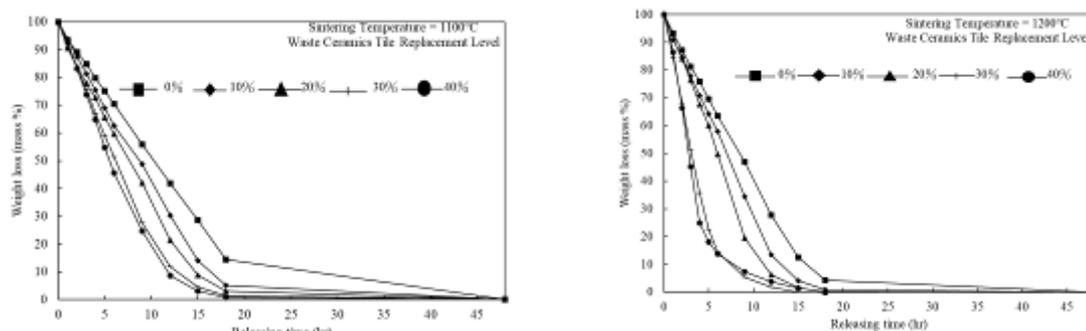


圖 8 廢陶瓷取代廢砂藻土燒結體於不同燒結溫度之 FTIR 光譜



(c) 燒結溫度為 1100°C

(d) 燒結溫度為 1200°C

圖 7 燒結體之吸收水重量損失曲線

3-6 燒結體之 FTIR 鍵結分析

圖 8 為廢陶瓷取代廢砂藻土燒結體於不同燒結溫度之 FTIR 光譜。由圖 8 中可見，當燒結溫度為 1200°C 時，隨廢陶瓷取代量的增加，於 472-486 cm^{-1} 位置出現 Si-O-(Si, Al) 之對稱伸縮振動隨之減少。當廢陶瓷取代量為 40% 時，於 623 cm^{-1} 位置出現之 Si-O-(Si, Al) 鍵結，為鋁矽酸鹽中之 Si-O-(Si, Al) 官能基，於 800 cm^{-1} 位置出現 Si-O-Si 之彎曲振動；而在 1103 cm^{-1} 出現 Si-O-Si 的非對稱伸縮振動，1382 cm^{-1} 位置則出現 CO_3^{2-} anions 碳酸根離子。在 1103 cm^{-1} 出現 Si-O-Si 的非對稱伸縮振動為各圖譜中最明顯者，顯示燒結體經燒結前後之表面官能基以 Si-O-Si 形式存在，因此，也間接證實了燒結體的主要成分為 SiO_2 。

肆、結論

本研究利用廢陶瓷取代部分廢砂藻土以不同取代比例及燒結溫度燒製保水性多孔陶瓷，評估合成保水性多孔陶瓷之適性，並建立燒結體之巨微觀材料分析。本研究之結果歸納如下：

1. 廢陶瓷主要成分為 SiO_2 及 Al_2O_3 ，分別為 95.30% 及 2.39%，而廢砂藻土之主要成分為 SiO_2 組成，佔 95.30%。
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陶瓷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，致使燒結體在燒結溫度為 1100°C 和 1200°C 且高取代量 (30-40%) 時，其燒結體趨於緻密化致使孔隙率及吸水率明顯降低。

4. 廢陶瓷具有 Al_2O_3 、 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，故廢陶瓷於取代量為 30–40% 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陶瓷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 Al_2O_3 、 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 ($> 0.15 \text{ g/m}^2$)。
7. 經由 FTIR 分析，主要為層狀矽酸鹽的矽四面體層鍵結的矽氧烷表面(Si-O-Si)非對稱性伸展(Asymmetric Stretching)所造成，顯示燒結體經燒結後之表面官能基以 Si-O-Si 形式存在。

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] Pimraksa, K., Chindaprasirt, P. (2009). Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceram. int.*, 35(1), 471–478. ; 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.
- [3] 行政院環保署 (2020)：「109 年全國事業廢棄物申報統計」，臺北。
- [4] 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。
- [5] 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。
- [6] 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.
- [7] 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
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 吳俊德(2011)：「廢棄陶瓷粉塵資源回收再利用高強度環保地磚」。
- [11] Univ novi sad, Fac Technology, Bul Cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia, 21000,(2007), Processing And Application Of Ceramics 1820-6131 / 2406-1034
- [12] Taylor & Francis LTD, 2-4 Park Square, Milton Park, Abingdon, England, Oxon, OX14 4RN, (2013), *Journal Of Asian Ceramic Societies*, 2187-0764
- [13] Amer Ceramic SOC, 600 N Cleveland Ave, Westerville, USA, OH, 43082 ,(1922), *American Ceramic Society Bulletin*, 0002-7812 / 1945-2705
- [14] Eramic SOC Japan-Nippon Seramikkusu Kyokai , 22-17, Hyakunin-CHO 2-CHOME, Shinjuku-Ku, Tokyo, Japan, 169-0073,(1995), *Journal Of The Ceramic Society Of Japan*,1882-0743 / 1348-6535

廢棄砂輪應用於無機聚合冷壓磚之可行性研究 The Feasibility Study on Geopolymeric Cold-pressing Bricks by Wasted Grinding Wheel

謝宜哲^{1*} 李崧銘² 李韋皞³ 鄭大偉⁴ 何嘉哲⁵ 陳思涵⁶

Yi-Che Hsieh¹ Song-Ming Lee² Wei-Hao Lee³ Ta-Wui Cheng⁴ Chia-Che Ho⁵
Si-Han Chen⁶

1 國立臺北科技大學 材料及資源工程系 大學生

Undergraduate Student, Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

2 國立臺北科技大學 資源工程研究所 研究生

Master student, 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 助理教授

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

4 國立臺北科技大學 資源工程研究所 特聘教授

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

5 中國砂輪企業股份有限公司 協理

Senior manager, Kinik Company

6 中國砂輪企業股份有限公司 研發部高級工程師

Senior R&D Engineer, Kinik Company

* Corresponding author: v2vvv222@gmail.com.tw

摘要

砂輪係目前最常應用於工業上的加工材料之一，能夠進行研磨、切割、拋光等各種用途；然而，使用砂輪的同時，將製造出大量的廢棄砂輪，因此其成為急需資源化的廢棄物。無機聚合材料相較於傳統卜特蘭水泥，其製程碳排放較低，且具良好之機械性質、耐火性、耐候性及耐久性，為環境友善之新興工程材料。全球暖化為近幾年全球關注之重要議題，特別在發展中國家，為了追求良好的生活品質下，能源消耗上升，同時產生大量溫室氣體，形成惡性循環。故本研究係以低碳排放之無機聚合技術為基礎，將砂輪廢棄物及水淬高爐爐石粉等工業副產品，利用壓力機製成冷壓型無機聚合磚，探討其機械性質、微觀結構及使用評估，並期望應用於道路鋪面與建築用途。根據實驗結果顯示，利用氧化鋁廢棄砂輪製備無機聚合冷壓磚，其抗壓強度結果於不同養護齡期皆符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準，抗壓強度最高可達 56.1MPa；在 30 次凍融循環下，抗壓強度為 43.24 MPa，強度損失僅 14.5%，儘管強度些微的下降，仍符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準。於毒性特性溶出程序(TCLP)下，試體中重金屬濃度，均低於 USEPS method 1311 標準，為一種環境友善且具耐久性的建築材料。

關鍵詞：無機聚合材料、冷壓磚、廢棄砂輪

壹、前言

現今工業化、機械化的世代，人們追求更好的生活同時也伴隨著龐大的環境問題，像是溫室效應、廢水汙染等。因此環境保護的問題在近年來成為最火紅的議題，亦是我們最需去關注、去解決的問題。

在工業製程上，砂輪係目前最常應用的加工材料之一，但屬於消耗型材料。以台灣地區為例，每年產出約 4000 公噸的砂輪類廢棄物 [1]，資源化處理卻僅佔 51.3 % [2]，且多以無經濟效益的安定化固化掩埋處理為主。傳統處理砂輪廢棄物的方式為低附加價值的安定固化掩埋處理為主，處理時會消耗大量能源，排放大量的二氧化碳，且目前合法的廢棄物處理場地不易取得，進而造成不法業者非法棄置並危害環境。

無機聚合物係由法國科學家 Joseph Davidovits 於 1979 年提出，屬於一種非晶質或半晶質之三維架狀結構。其結構為矽氧四面體與鋁氧四面體共用氧原子之鍵結型態並將其命名 Geopolymer [3]。無機聚合物主要的特性為高抗壓強度、低收縮率、抗腐蝕能力佳、耐久性及可固化或穩定化有害廢棄物等[4]。相較於傳統水泥製程，無機聚合物製程及設備相對簡單，並能大量降低耗能與 CO₂ 排放量[5]，且反應原料是富含矽、鋁元素之礦物及工業副產品等。對於強調資源再生的世代，無機聚合物毫無疑問為一種極具發展潛力之新興環保材料。

在過去的文獻中，已有使用無機聚合技術製程無機聚合磚，如：Huynh(2016)等人[6]；Diop(2008)等人[7]；Apithanyasai(2020)等人[8]。根據以上之文獻結果可得知，無機聚合技術有許多特性，如能於常溫製程、良好之機械性質和耐久性能並能節能減碳。此外，無機聚合磚所利用之粒料及膠結材皆為廢棄材料或工業副產品，不僅能減少天然砂石之使用量，同時，其常溫製程之特性，可達到低碳排放及資源再利用之效果，故本研究希望將無機聚合技術及砂輪廢棄物應用於冷壓磚，期望能將其資源化，並應用於建築行業上。

貳、實驗方法

本研究以不同成份之廢棄砂輪作為細粒料，水淬高爐爐石粉為膠結粉體，鹼性溶液則是使用矽酸鈉溶液及氫氧化鈉溶液，並探討不同參數對無機聚合磚之抗壓強度、物理性質等影響。

2-1 實驗材料

本試驗研究之廢棄砂輪破碎流程如圖 1 所示。將廢棄砂輪置入大型顎式碎礦機進行粗碎、小型顎式碎礦機行中碎及轉輪碎礦機細碎，破碎至 1 公分以下之廢棄砂輪使用 4 mesh 篩網進行過篩，未能通過篩網之篩上物，會再次進行破碎，直到能通過 4 mesh 篩網，其破碎前後之外貌如圖 2 所示。破碎後之廢棄砂輪其粒徑分佈如圖 3 所示，其中位徑(d₅₀)約為 1.30mm。

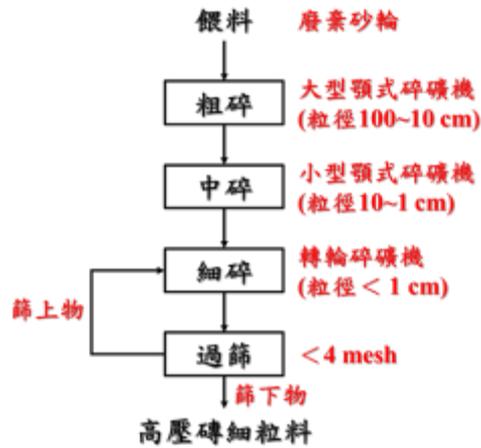


圖 1 廢棄砂輪破碎流程圖



圖 2 氧化鋁廢棄砂輪破碎前後圖

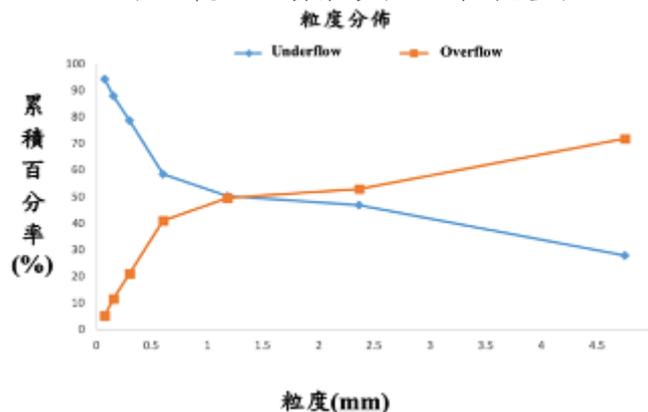


圖 3 破碎後之廢棄砂輪粒徑分佈

本研究共使用 3 種不同類型之廢棄砂輪，分別為氧化鋁廢棄砂輪、碳化矽廢棄砂輪以及含硫氧化鋁廢棄砂輪。各種廢棄砂輪之化學組成，經 X 光螢光分析儀分析後，如表 1 所示。

此外，本研究使用水淬高爐爐石粉做為主要膠結材料，其係由中聯資源股份有限公司所提供。由於水淬高爐爐石粉為非晶質相之材料，因此其具高活性及反應性，故為良好之反應膠結材料。水淬高爐爐石粉經 X 光螢光分析儀分析後，結果如圖 4 所示；其粒徑分佈由雷射測定儀進行檢測後，水淬高爐爐石粉之中位徑(d_{50})約為 $12.02\mu\text{m}$ 。

表 1 本研究各原物料之化學組成分析

成份(wt.%)	CaO	S ₂ O	V ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Others
氧化鋁廢棄砂輪	2.1	0	0	32.0	0	63.4	0.7	1.2
碳化矽廢棄砂輪	10.6	0	0	38.4	4.7	13.6	31.4	1.3
含硫氧化鋁廢棄砂輪	0	11.0	9.7	25.1	12.2	39.4	0	2.6
水淬高爐爐石粉	57.4	0	0	27.3	1.1	10.8	0	3.1

2-2. 實驗流程

本研究之實驗流程如圖 4 所示；本研究係先將破碎後之廢棄砂輪與鹼性溶液混拌一分鐘後，再加入水淬高爐爐石粉混拌一分鐘，製成無機聚合砂漿，接著將砂漿注模於 200*100*60mm 之磚模，並利用冷壓技術，參照規範 CNS13295(高壓混凝土磚)製成無機聚合冷壓磚。成形後之冷壓磚於常溫養護 7、14 及 28 天後，進行鑽心取樣，檢測其抗壓強度與物理性質。本研究將探討其不同製磚壓力、不同灰砂比與氫氧化鈉濃度，以及不同廢棄砂輪成份，對冷壓磚之機械性質和微結構之影響。(鹼性溶液之 SiO₂/Na₂O 莫爾比固定為 1.28；液固比為 0.12)



圖 4 無機聚合冷壓磚之流程圖

叁、結果與討論

本研究將分為 4 個階段進行實驗結果探討，分別為不同製磚壓力、氫氧化鈉濃度與灰砂比及不同成份廢棄砂輪；研究結果將分別針對無機聚合冷壓磚之抗壓強度、微觀現象及使用評估進行探討。

3-1. 不同製磚壓力

不同製磚壓力對於氧化鋁廢棄砂輪無機聚合冷壓磚之抗壓強度如圖 5 所示。根據試驗結果得知，不論以 70 或 100 kgf/cm² 之壓力製磚，其抗壓強度皆會隨養護齡期增加而增強；當製磚壓力為 70kgf/cm²，試體於養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 27.2MPa，符合 CNS13295 B 級磚(>24MPa)之標準；當製磚壓力為 100kgf/cm²，試體於養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 50.6MPa，符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準。由上述結果可得知製磚壓力對於冷壓磚有著巨大的影響；歸因於 Zhou (2014) 等人[9]、Bouchima

(2017)等人[10]及 Peng (2020)等人[11]的研究，得知當製磚之壓力越高，試體會形成更緻密之結構，其抗壓強度會隨之升高，雖然製磚壓力為 100kgf/cm^2 所消耗之能量較大，但其抗壓強度遠大於 CNS13295 A 級磚 ($>32\text{MPa}$) 之標準。為考量後續實驗之穩定性，因此製磚壓力選用 100kgf/cm^2 作為後續實驗之製磚壓力。

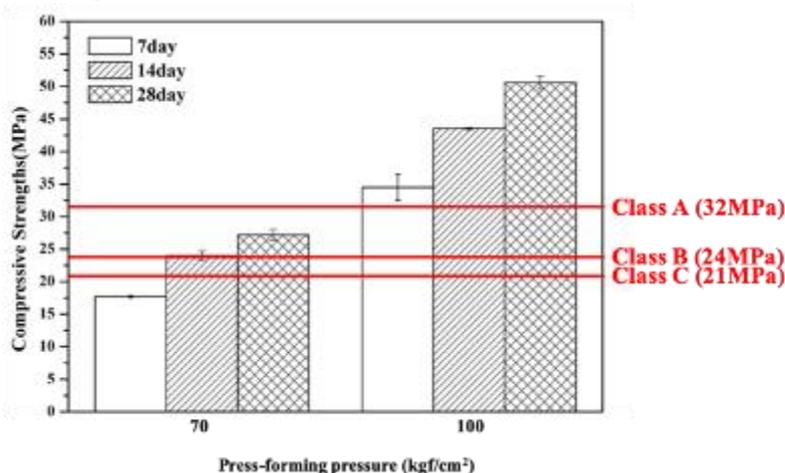


圖 5 不同製磚壓力製備氧化鋁廢棄砂輪無機聚合冷壓磚之抗壓強度

3-2.不同氫氧化鈉濃度及灰砂比

不同氫氧化鈉濃度製備氧化鋁廢棄砂輪無機聚合冷壓磚之抗壓強度如圖 6 所示。根據試驗結果得知，不論使用 2M 或 4M 之氫氧化鈉濃度，抗壓強度皆隨養護齡期增加而增強；當氫氧化鈉濃度為 2M，養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 30.2MPa ，符合 CNS13295 B 級磚 ($>24\text{MPa}$) 之標準；當氫氧化鈉濃度為 4M，養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 50.6MPa ，符合 CNS13295 A 級磚 ($>32\text{MPa}$) 之標準。

由上述結果得知鹼性溶液濃度越高，其反應越佳，所需之反應時間較短，加速聚合之反應，快速提升試體強度 [12；13；14]，但為考量後續實驗之穩定性，因此選用氫氧化鈉濃度 4M 作為後續實驗氫氧化鈉濃度之參數。

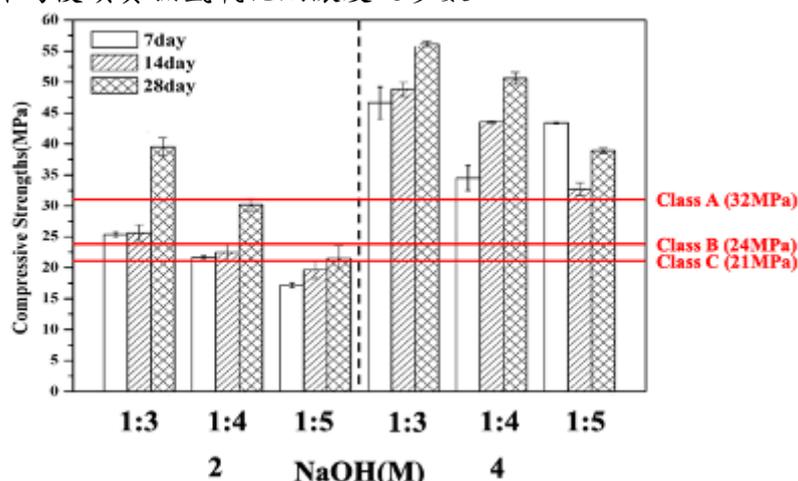


圖 6 不同灰砂比製備氧化鋁廢棄砂輪無機聚合冷壓磚之抗壓強度

灰砂比之部分，根據試驗結果得知，不論是氫氧化鈉濃度為 2M 或 4M 時，其抗壓強度均隨著廢棄砂輪的比例增加而降低，可推測為水淬高爐爐石粉含量越少導致無機聚合高壓磚之漿體含量不足，進而影響其抗壓強度。另外，當粒料添加量超過 70% 時，強度會隨之降低 [15；16]；試體中膠結材的比例越高，結構越緻密，因為粒料之間的孔洞

可以被完全填充[17]，因此由於無機聚合高壓磚中缺乏漿體，最終影響了抗壓強度。

綜合此部分之實驗結果顯示，當氫氧化鈉濃度為 4M、灰砂比 1：4 時，試體於養護齡期 28 天後，其抗壓強度可達 50.6MPa，符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準。因此為考量廢棄砂輪再利用之使用量及後續實驗其穩定性，因此選用氫氧化鈉濃度 4M 及灰砂比 1：4 作為後續實驗參數。

3-3.不同種類之廢棄砂輪

不同種類廢棄砂輪製成之無機聚合冷壓磚，其外觀如圖 7 所示；不同種類廢棄砂輪製成之無機聚合冷壓磚，其抗壓強度如圖 8 所示。根據試驗結果得知，固定製磚強度、氫氧化鈉濃度及灰砂比時；使用氧化鋁廢棄砂輪製成其試體於養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 50.6MPa，符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準；使用含硫氧化鋁廢棄砂輪製成其試體於養護齡期 28 天時，抗壓強度僅達 5.3MPa，未達 CNS13295 之規範標準；使用碳化矽廢棄砂輪製成其試體於養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 32.4MPa，符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準。

碳化矽廢棄砂輪及含硫氧化鋁製備之廢棄砂輪無機聚合冷壓磚，其抗壓強度較低的原因，推測為碳化矽所含之氧化鋁成份較低，在形成無機聚合反應時，其 Al 含量銳減，導致其抗壓強度較低；含硫氧化鋁所含之硫元素易形成鈣鋁硫酸鹽類，使試體膨脹，體積增加，導致試體產生裂縫，逕而使強度下降[18；19]。



圖 7 不同種類之氧化鋁廢棄砂輪製備無機聚合冷壓磚之外觀圖，(a)含硫氧化鋁；(b)氧化鋁；(c)碳化矽

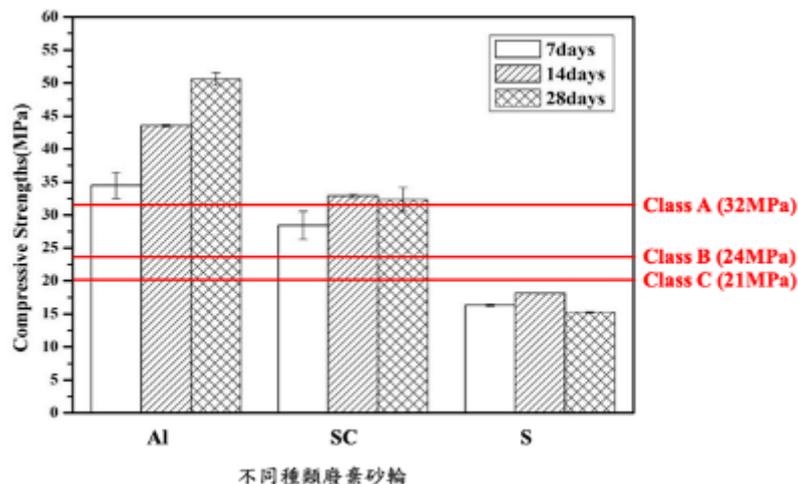


圖 8 不同種類之廢棄砂輪製備廢棄砂輪無機聚合冷壓磚之抗壓強度 (AL 為氧化鋁、SC 為碳化矽及 S 為含硫氧化鋁)

3-4.廢棄砂輪基無機聚合冷壓磚之微結構分析及使用評估

本階段係使用先前試驗得出之最佳配比，製磚壓力為 100 kgf/cm²；水淬高爐爐石粉與廢棄砂輪的比例為 1：4；使用之鹼性溶液配方為氫氧化鈉濃度 4M。試體於養護齡期 28 天時，抗壓強度可達 50.6MPa。對此試體進行微結構分析：掃描式電子顯微鏡、X 光繞射分析及傅立葉轉換紅外線光譜；使用評估：耐候性試驗及毒性特性溶出程序。

3-4-1. 微觀分析

本階段利用 SEM 觀察無機聚合冷壓磚於養護 28 天之表面情形，並透過 EDS 分析不同生成物之種類及百分比，結果如圖 9 所示，(a) 氧化鋁廢棄砂輪、(b) 無機聚合冷壓磚。根據圖 10(a) 氧化鋁廢棄砂輪呈現不規則且不均勻的結構，並且在 EDS 中主要由 Al 和 Si 元素及次要元素 Na 組成。另一方面，圖 9(b) 最佳配比無機聚合冷壓磚，在 EDS 中原先組成的 Al、Si 及 Na 元素百分比大幅提升，此外還具有 Ca 元素。

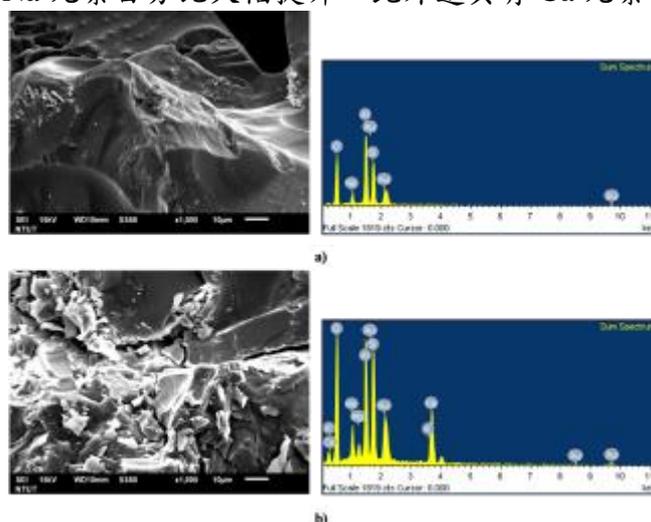


圖 9 (a) 氧化鋁廢棄砂輪 (b) 無機聚合冷壓磚之 SEM/EDS

3-4-2. 晶相分析

無機聚合冷壓磚之 XRD 分析，係使用養護 28 天後之樣品進行檢測，並探討最佳配比無機聚合冷壓磚與氧化鋁廢棄砂輪之差異，結果如圖 10 所示，(a) 氧化鋁廢棄砂輪、(b) 無機聚合冷壓磚。根據圖 10 之分析結果顯示，氧化鋁廢棄砂輪之主要晶相為剛玉。圖 10(b) 無機聚合冷壓磚與圖 10(a) 中的晶相相比，圖 10(b) 無機聚合冷壓磚之剛玉的峰值降低了大約一半的強度，該現象可能為非晶質之無機聚合物漿料覆蓋於氧化鋁廢棄砂輪顆粒外層，導致剛玉強度降低。此外，圖 10(b) 中顯示，在 $29.5^{\circ}2\theta$ 附近有新的合成相出現，推測為反應過程中，產生之鈣矽水合物(C-S-H)[20；21]。

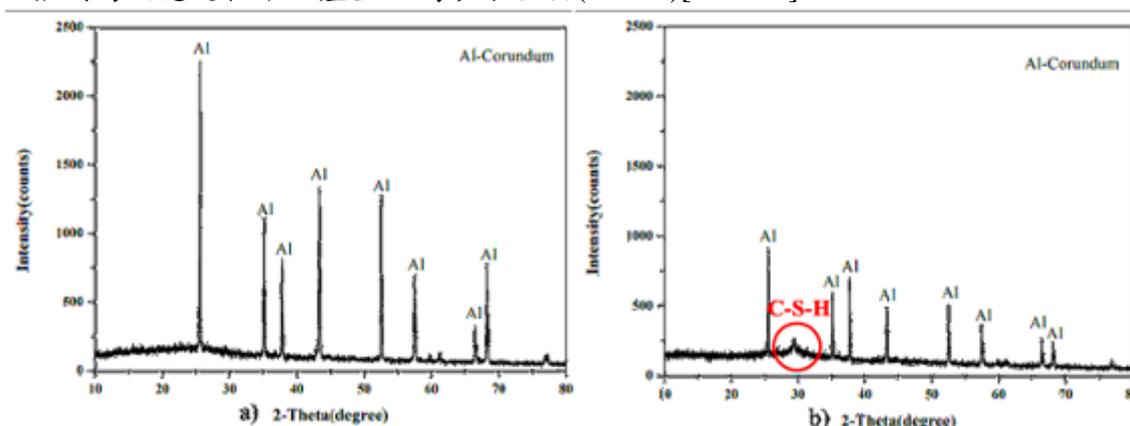


圖 10 (a) 氧化鋁廢棄砂輪 (b) 無機聚合冷壓磚之晶相分析

3-4-3. FT-IR 分析

本階段利用傅立葉紅外線光譜(FT-IR)，觀察無機聚合冷壓磚於養護 28 天後，其微

結構之變化，如圖 11 所示。在無機聚合冷壓磚中，於 $450-470\text{ cm}^{-1}$ 的峰值是源自於無機聚合膠體中的矽酸鹽和鋁酸鹽形成 Si-O-T 結構[22]； 1000 cm^{-1} 處的峰值偏移至 970 cm^{-1} 可能是 GGBFS 的峰值[23；24]； $1420-1490\text{ cm}^{-1}$ 偏移產生 C-O 鍵結歸因於 CaCO_3 的產生[25]，可以與 EDX 分析中有 Ca 元素產生作為呼應； $1700-3510\text{ cm}^{-1}$ 範圍內的拉伸和彎曲振動歸因於鹼性溶液中 O-H 和 H-O-H 的鍵結偏移[26；27]。

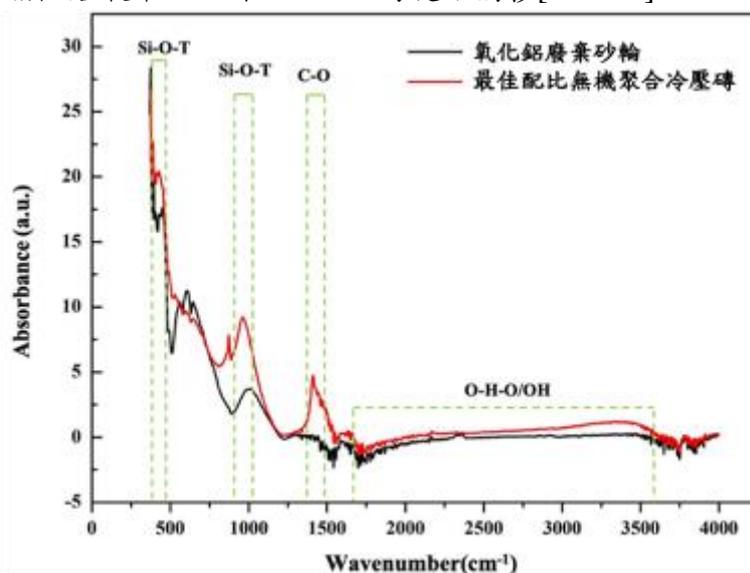


圖 11 氧化鋁廢棄砂輪及最佳配比無機聚合冷壓磚之 FT-IR 分析

3-4-4. 耐候性分析

本階段探討無機聚合冷壓磚之 30 次凍融循環，了解其耐候性的影響，並計算其抗壓強度損失。試體試驗前後之外觀，如圖 12 所示，在 30 次凍融循環後，其外觀沒有明顯變化。

抗壓強度損失結果如圖 13 所示，凍融循環後，GW-2M-1:4 的抗壓強度為 25.12 MPa，強度損失僅為 16.7%；無機聚合冷壓磚的抗壓強度為 43.24 MPa，強度損失僅為 14.5%，雖然其經過 30 次凍融循環後，抗壓強度有些微下降，但仍然符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準。

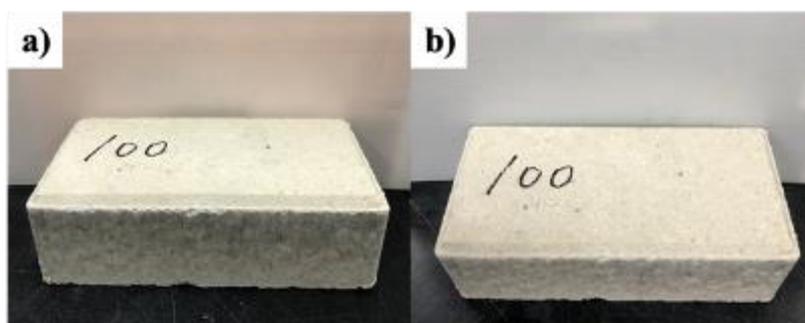


圖 12 無機聚合冷壓磚凍融試驗之外觀 a)試驗前 b)試驗後

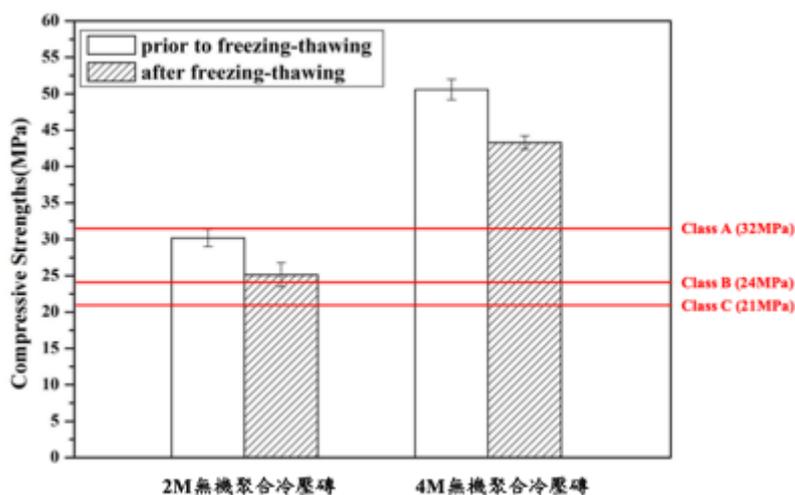


圖 13 a) 2M 無機聚合冷壓磚 b) 4M 無機聚合冷壓磚凍融試驗前後之抗壓強度

3-4-5. 毒性溶出試驗

為了解本研究之廢砂輪基無機聚合冷壓磚，是否有重金屬溶出之疑慮，故本研究將廢砂輪基無機聚合冷壓磚依照 USEPS method 1311 之檢測方法，進行重金屬溶出測試，測試結果如表 2 所示。根據分析結果顯示，廢砂輪基無機聚合冷壓磚經溶出測試後，並無重金屬溶出至萃取液中，符合 USEPS method 1311 之標準需求。

表 2 W-4M-1:4 對重金屬溶出濃度之影響

Analysis radicals	Concentration of toxic radicals (mg/l)	
	4M-1:4-100	EPA limit
Pb	N.D.	5
Cd	N.D.	1
Cr	N.D.	5
Cu	N.D.	15
Zn	N.D.	—
Ba	N.D.	100
As	N.D.	5
Hg	N.D.	0.02

註 1：N.D.= Not Detected

肆、結論

1. 利用氧化鋁廢棄砂輪製備無機聚合冷壓磚，當其磚製磚壓力為 100 kgf/cm^2 、灰砂比為 1:4、氫氧化鈉濃度為 4M 條件下時，製成之冷壓磚的抗壓強度於不同齡期下皆符合 CNS13295 A 級磚 ($>32 \text{ MPa}$) 之標準。其原料主要為工業副產品，在建築材料中係具有發展及應用之潛力，同時可達到資源再生之目的。
2. 利用氧化鋁、碳化矽含硫氧化鋁廢棄砂輪製備廢棄砂輪無機聚合冷壓磚，結果顯示氧化鋁及碳化矽廢棄砂輪無機聚合冷壓磚符合 CNS13295 A 級磚 ($>32 \text{ MPa}$) 之標準，然而，氧化鋁無機聚合冷壓磚之抗壓強度最為穩定，因此氧化鋁廢棄砂輪為製備無機聚合冷壓磚之最佳材料。

3. 經凍融循環試驗得知，最佳配比之無機聚合冷壓磚，其抗壓強度為 43.24 MPa，強度僅損失 14.5%，符合 CNS13295 A 級磚(>32MPa)之標準，遑論於低溫及高溫的環境下無太大變化。證明無機聚合冷壓型高壓磚可應用於各式極端氣候且耐久的建築材料，且毒性特性溶出中所有元素的濃度，均低於 USEPS method 1311 標準，為環境友善的材料，亦有利於商業化之製造。

參考文獻

- [1] 行政院環保署，<https://www.epa.gov.tw/>
- [2] 中國砂輪企業股份有限公司，<http://www.kinik.com.tw/zh-tw/>
- [3] Davidovits J., 1999, “Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology”, Proceeding of Geopolymer 99 Second International Conference, France, pp. 9-37.
- [4] Duxson P., Provis J. L., 2008, “Designing Precursors for Geopolymer Cements”, Journal of the American Ceramic Society, vol. 91, pp. 3864-3869.
- [5] Peteillo A., Cioffi R., De Felice F., Colangelo F., Borrelli C., 2016, “An environmental evaluation: A comparison between geopolymer and OPC concrete paving blocks manufacturing process Italy”, Environmental Progress Sustainable Energy, vol. 35(6), pp. 1699-1708.
- [6] Huynh T. P., Nguyen T. C., Do N. D., Hwang C. L., Bui L. A.T., 2019, “Strength and thermal properties of unfired four-hole hollow bricks manufactured from a mixture of cement, low-calcium fly ash and blended fine aggregates”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 625, pp. 12010.
- [7] Diop M. B., Grutzeck M. W., 2008, “Low temperature process to create brick”, Construction and Building Materials, vol. 22(6), pp. 1114-1121.
- [8] Apithanyasai S., Supakata N., Papong S., 2020, “The potential of industrial waste: using foundry sand with fly ash and electric arc furnace slag for geopolymer brick production”, Heliyon, vol. 6(3), pp. 3697.
- [9] Zhou J., Yu D., Shu Z., Li T., Chen Y., Wang Y., 2014, “A novel Two-step Hydration Process of preparing cement-free non-fired bricks from waste phosphogypsum”, Construction and Building Materials, vol. 73, pp. 222-228.
- [10] Bouchhima, L., Rouis, M. J., Choura, M., 2017, “A study of compaction pressure influence on properties of phosphogypsum-based bricks”, Romanian Journal of Materials, vol. 47, pp. 476-483.
- [11] Peng Y., Peng X., Yang M., Shi H., Wang W., Tang X., Wu Y., 2020, “The performances of the baking-free bricks of non-sintered wrap-shell lightweight aggregates from dredged sediments”, Construction and Building Materials, vol. 238, pp. 117587.
- [12] Rattanasak U., Chindaprasirt P., 2009, “Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer”, Minerals Engineering, vol. 22(12), pp. 1073-1078.
- [13] Rifaai Y., Yahia A., Mostafa A., Aggoun S., Kadri E. H., 2019, “Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration”, Construction and Building Materials, vol. 223, pp. 583-594.
- [14] Singh N. B., Saxena S. K., Kumar M., Rai S., 2019, “Geopolymer cement: Synthesis, Characterization, Properties and applications”, Materials Today: Proceedings, vol. 15, pp. 364-370.
- [15] Joseph, B., Mathew, G., 2012, “Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete”, Scientia Iranica, vol. 19(5), pp. 1188-1194.
- [16] Arellano-Aguilar R., Burciaga-Díaz O., Gorokhovskiy A., Escalante-García J. I., 2014, “Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate: binder ratio”, Construction and Building Materials, vol. 50, pp. 642-648.

- [17] Görhan G., Kürklü G., 2014, “The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures”, *Composites Part B Engineering*, vol. 58, pp. 371-377.
- [18] Yuan H., Dangla P., Chatellier P., Chaussadent T., 2013, “Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack”, *Cement and Concrete Research*, vol. 53, pp. 267-277.
- [19] Hashimoto S., Machino T., Ando K., Daiko Y., Honda S., Iwamoto Y., 2017, “Hot sulfuric acid-resistance of fly-ash-based geopolymer paste product due to the precipitation of natroalunite crystals. *Construction and Building Materials*”, vol. 151, pp. 714-719.
- [20] Richardson I. G., Brough A. R., Groves G. W., Dobson C. M., 1994, “The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase”, *Cement and Concrete Research*, vol. 24(5), pp. 813-829.
- [21] Ismail I., Bernal S. A., Provis J. L., SanNicolas R., Hamdan S., 2014, “Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, pp. 125-135.
- [22] Yang T., Yao X., Zhang Z., Wang H., 2012, “Mechanical property and structure of alkali-activated fly ash and slag blends”, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 1(4), pp. 167-178.
- [23] García Lodeiro I., Macphee D. E., Palomo A., Fernández-Jiménez A., 2009, “Effect of alkalis on fresh C-S-H gels, FTIR analysis”, *Cement and Concrete Research*, vol. 39(3), pp. 147-153.
- [24] Hajimohammadi A., Provis J. L., van Deventer J. S. J., 2010, “Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation”, *Chemistry of Materials*, vol. 22(18), pp. 5199-5208.
- [25] Puligilla S., Mondal P., 2013, “Microstructural changes responsible for hardening of fly ash-slag geopolymers studied through infrared spectroscopy”, In *Geopolymer Binder Systems*, ASTM International, pp. 21-33.
- [26] Abdollahnejad Z., Pacheco-Torgal F., Aguiar J. B., Jesus C., 2014, “Durability Performance of Fly Ash Based One-Part Geopolymer Mortars”, *Key Engineering Materials*, vol. 634, pp. 113-120.
- [27] Tuyan M., Andiç-Çakır Ö., Ramyar K., 2018, “Effect of alkali activator concentration and curing condition on strength and microstructure of waste clay brick powder-based geopolymer”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 135, pp. 242-252.

以廢鋁電解液製備 3D 列印用氧化鋁粉
Preparation of alumina powders using waste Aluminum electrolytic liquid for 3D printing

陳智成^{1*} 向性一² 吳俊毅³ 吳伶芳⁴

Chih-Cheng Chen^{1*} Hsing-I Hsiang² Jun-Yi Wu³ Lin-Fang Wu⁴

1 遠東科技大學 機械工程系 特聘教授

1 Professor, Department of Mechanical Engineering, Far East University

2 國立成功大學 資源工程系 教授

2 Professor, Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

3 遠東科技大學 機械工程系 副教授

3 Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, Far East University

4 輔英科技大學 應用外語系 助理教授

4 Assistant Professor, Department of Foreign Languages, Fooyin University

*Corresponding author: ccchen@mail.feu.edu.tw

摘要

本研究採用廢鋁電解液資材化的創新技術，製備高純度奈米氧化鋁粉，再以離心式噴霧造粒獲得符合 3D 列印需求之球狀氧化鋁粉。再將球狀氧化鋁粉表面改質，加入不同之壓克力單體(單官能基 PHEA、雙官能基 HDDA 或多官能基 TMPTA)，寡聚物(EA、PEA)，配製出固含量 40 vol%，分散性良好之 3D 列印漿料，再以陶瓷立體光刻 (ceramic stereo-lithography, CSLA) 製作出複雜形狀之氧化鋁胚體，燒結後密度可達 94.8% 且平均抗彎強度達 340 MPa。本研究除了替電解電容器產業解決廢水的環保問題，還可以讓垃圾變黃金，在成本及品質的雙重優勢下，在全球 3D 列印市場中處於競爭優勢。

關鍵詞：廢鋁電解液、3D 列印、高純度奈米氧化鋁粉、噴霧造粒

壹、前言

3D列印技術是製造領域中正在快速發展的一種新型製造技術。傳統的製造工序，需要進行模具的設計和加工製造，複雜模具的設計加工存在製造流程複雜、耗時長等問題，使得產品的研發和定型週期變長且成本提高。3D列印技術採用離散、堆積成型的原理，借助電腦輔助設計與製造，在無需任何模具的情況下，將粉末材料直接成形為三維實體零件，不受成型件複雜程度的影響，相比於傳統製造減少了模具的設計與製造，開發時間可縮短50%~80%，同時對於複雜元件的設計和製造有較高的自由度，在很大程度上簡化了製造流程，極大地提高了效率並降低生產成本，是當今具有工業革命意義的成型技術。使得3D列印快速成型技術有望在陶瓷製備領域得到廣泛應用。但是3D列印用的陶瓷粉品質要求甚高，要具有高純度及球狀外形，以使用量最大的3D列印氧化鋁粉為例，純度99.9%以上，球狀外形的氧化鋁粉，價格昂貴且供不應求。

根據原料和工藝的不同，快速成型技術主要分為立體光刻成型（Stereo-Lithography Apparatus, SLA）[1]、雷射選區燒結（Selective Laser Sintering, SLS）[2]、分層實體製造（Laminated Object Manufacturing, LOM）[3]、熔融沉積成型（Fused Deposition Manufacturing, FDM）[10]和噴墨列印（Inject Printing）[4]。

立體光刻成型(SLA)技術利用能被紫外光激發而固化反應的液態樹脂，由於不需要高溫作為能量源，光固化印表機的成本較低，加之製品精度高且表面品質好等優點，有良好的發展前景[1]。立體光刻成型技術是利用紫外光固化一種對紫外光非常敏感的液態樹脂材料的3D列印技術，最早由Charles Hull於1984年提出，隨後3D System公司將其想法轉化為實際，實現了SLA技術的商業化。SLA最初用於高分子材料成型，之後才用於陶瓷材料的成型。在製備陶瓷零件時，首先將陶瓷粉與光固化樹脂均勻混合，獲得高固相含量、低黏度的陶瓷漿料，然後控制紫外光選擇性照射漿料表面，使得含有陶瓷粉的漿料光聚合，形成高分子聚合體結合的陶瓷坯體，再經過脫脂與燒結，得到所需的陶瓷部件。1996年，Giffith等[5]首次利用SLA技術製造陶瓷部件，分別採用SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄三種陶瓷粉體與感光樹脂均勻混合，得到固相含量為40-50%的漿料，然後通過光固化的方式成型陶瓷坯體，氧化鋁陶瓷經600°C脫脂處理後，在1550°C高溫燒結，得到密度接近理論密度，平均晶粒尺寸約為1.5 μm，層間介面不明顯的陶瓷。Hinzewski等人[6]研究了分散劑和稀釋劑對陶瓷-光固化樹脂料漿流變性的影響，並獲得固含量為53wt%漿料，燒結後氧化鋁陶瓷部件的相對密度為90.5%。Zhou等[7]將感光性有機載體加入氧化鋁粉末和分散劑(PVP-15)球磨18h，之後進行攪拌、真空脫泡處理，得到列印漿料。利用SLA技術、溶劑乾燥和兩步脫脂工藝製備出相對密度為99.3%的氧化鋁刀具樣品。

SLA是一種濕式成型技術，與膠鑄成型相似，能夠直接使生坯形成複雜的形狀，具有較高的密度和較強的機械強度。首先通過混合陶瓷粉末，感光性壓克力樹脂和溶劑，然後加入光催化劑來製備漿料。其製程為將漿料倒入儲存容器中，由玻璃容器下方使用UV光源進行曝光使其硬化，再經由升降機構控制，使硬化後之生胚向上，再曝光硬化，反覆上述步驟，形成所需之生胚，製程之示意圖如圖1所示[8]。陶瓷立體光刻（Ceramic Stereo-Lithography apparatus, CSLA）是一種SLA的3D列印技術，SLA最初用於高分子材料成型，之後才用於陶瓷及金屬材料的成型。

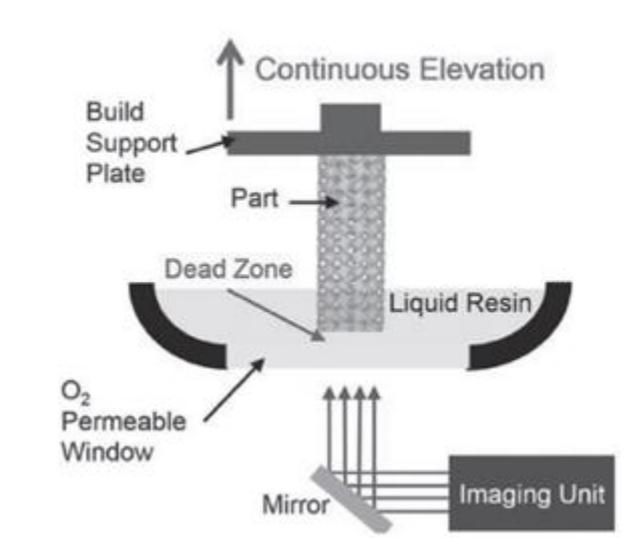


圖 1：SLA 製程的示意圖 [6]

本研究採用廢鋁電解液為原料，以超臨界水熱法製備高純度的微奈米氧化鋁粉末，再以離心式噴霧造粒獲得符合3D列印需求之球狀氧化鋁粉，並製備為分散性良好之3D列印漿料，再以陶瓷立體光刻（CSLA）製作出複雜形狀之氧化鋁胚體，經燒結為陶瓷體。

鋁電解電容是目前最廣泛應用的電容產品，主要應用於電腦電源供應器及主機板，且具高電容量、耐中高壓及低單價等特性。製程主要原料包括陽極化成鋁箔、浸泡電解液之電解紙、陰極鋁箔、導針及鋁殼等。其中，陽極及陰極鋁箔，為鋁電解電容的關鍵材料，分佔原物料成本約40%及8%。一般陽極鋁箔及陰極鋁箔製程為將高純度(>99.98%)的鋁箔透過電蝕或化學腐蝕方法，製成陽極電蝕鋁箔或陰極腐蝕鋁箔，經此步驟鋁箔表面積及相對電容量得以增加。由高純度鋁箔製程獲得的廢鋁電解液也具有高純度，是本研究的主要原料。

本研究的廢鋁電解液是來自於國內最大的鋁電解電容器製造廠-坤綸科技股份有限公司，屬於一般事業廢棄物，不僅要列管追蹤，且必須付費委託處理。目前廢鋁電解液是以一般廢棄物委託清運處理，不但造成業者成本負擔、浪費資源，且經初步分析廢鋁電解液中鋁純度高達99.98%以上，雜質僅約30ppm，且電解液中鋁濃度約12~15g/L，相當值得回收。本研究採用具選擇性的陰離子交換樹脂回收廢電解液中的鹽酸，不但可以回原製程再利用，且大幅降低後續處理藥劑的使用量。另外以樹脂回收後的氯化鋁，經由中和沉澱法，添加氨水與蒸氣回收技術等程序開發，不僅將廢鋁電解液回收鹽酸再利用，並將氯化鋁轉化為高純度一水軟鋁石($\text{AlO}(\text{OH})$)，再經水熱處理獲得高純度奈米氧化鋁粉，再以離心式噴霧造粒獲得之球狀氧化鋁粉，其性質符合符合3D列印之原料要求。本研究回收廢鋁電解液資材化為高純度氧化鋁粉為原料，製作3D列印用球狀氧化鋁粉，可以大幅降低成本，是一項高附加價值且環保之廢棄物處理技術，並可額外獲得委託清除處理費每噸5,000元的利潤，具有垃圾變黃金的潛力。

貳、實驗方法

2-1 廢鋁電解液資材化氧化鋁製程

首先廢鋁電解液以離子交換樹脂選擇性濃縮獲得高含鋁量的氯化鋁，再經濕法冶金製程獲得氧化鋁粉末，實驗步驟包括：緩慢添加氨水調整反應槽中溶液 pH 值為鹼性 (pH>8.5)，形成白色膠體沈澱物，攪拌速率>300rpm，陳化反應時間 180~240 分鐘內(3~4 小時)。經固液分離(重力)(離心)後，液體(濾液)透過蒸氣回收系統(加熱冷凝程序)，回收氨水，減少氨水添加量；固體物經至少 3 次洗滌(純水與無水酒精，每次攪拌至少 10 分鐘)，調整溶液 pH 值與去除過量的氯與氨離子，經 105°C 乾燥後形成一水軟鋁石 (α -AlO(OH)) 產物，純度>99.9%。再經 1,200°C 持溫 2 小時熱處理，得到氧化鋁 (α -Al₂O₃) 微粉，整個處理流程包含一水軟鋁石與氧化鋁粉末之製備，彙整如圖 1 所示。

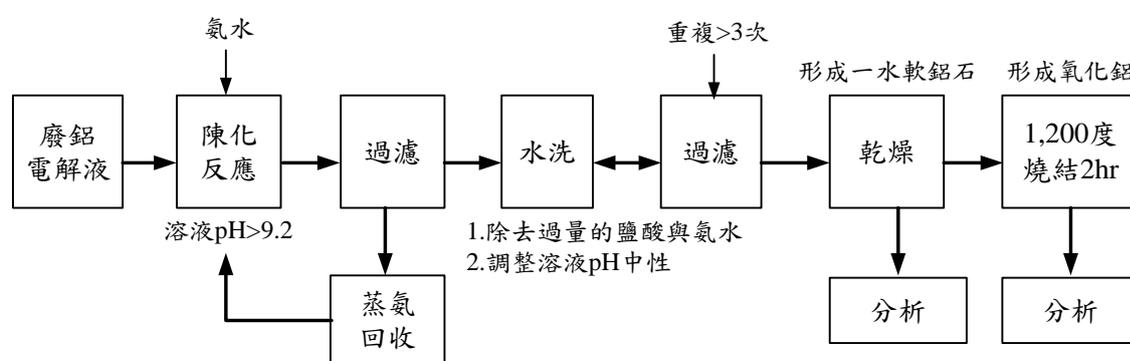


圖1 廢鋁電解液資材化高純度氧化鋁流程圖

2-3 氧化鋁粉之噴霧造粒製程

廢鋁電解液製備的高純度氧化鋁粉，經噴霧造粒製程(圖2)獲得3D列印用球狀氧化鋁粉，採用的設備是日本大川原的離心式噴霧造粒機(圖3)。球狀氧化鋁粉再經3D列印製程可以製作生醫組件或電子元件等精密零組件。

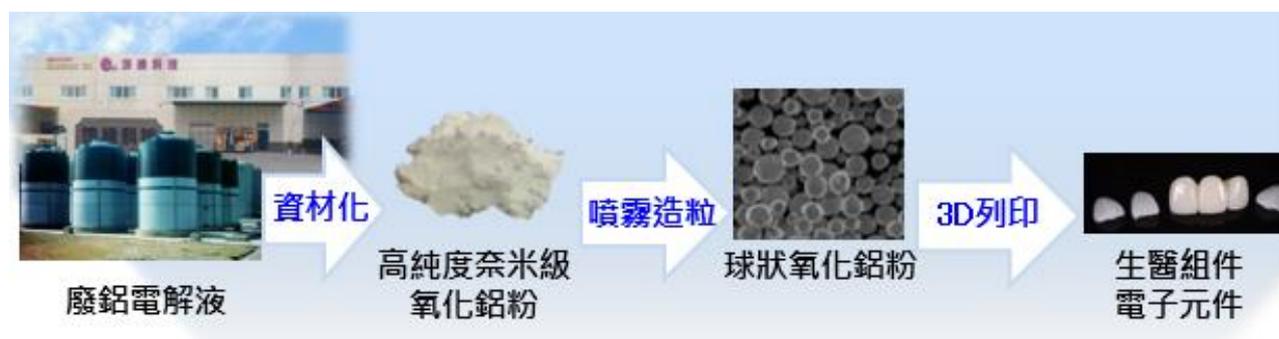


圖2 3D列印用氧化鋁粉之製程



圖3 採用日本大川原離心式噴霧造粒機之生產線

2-4 3D列印製作生胚

首先將氧化鋁粉末以不同之分散劑(OLA, OA, Byk)進行表面改質，加入不同量之壓克力單體(單官能基PHEA、雙官能基HDDA 或多官能基TMPTA)、寡聚物(EA, PEA)、利用奈米分散機分散，經減壓濃縮後，製作出不同固含量(30-40vol%)、分散性良好之漿料後，加入光起始劑。以本實驗室之3D-SLA 列印機(圖4)列印，利用405nm UV LED 做為燈源，藉由調整曝光時間及漿料厚度，製作出複雜形狀之樣品，透過燒結製作氧化鋁陶瓷元件。圖5 為之結構示意圖，以LED 作為光源，將感光性氧化鋁漿料倒入儲存容器中，由玻璃容器下方使用LED光源進行曝光使其硬化，再經由升降機構控制，使硬化後之生胚向上，再曝光硬化，反覆上述步驟，形成所需之生胚。

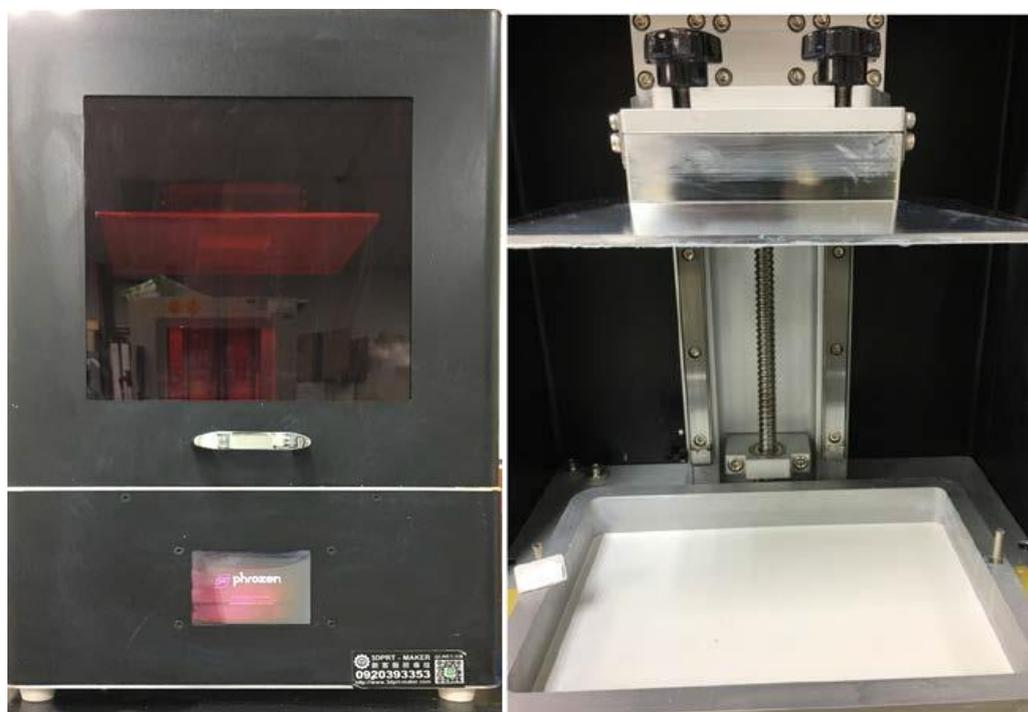


圖4 本研究採用之3D-SLA列印機(機型Phrozen Shuffle XL)

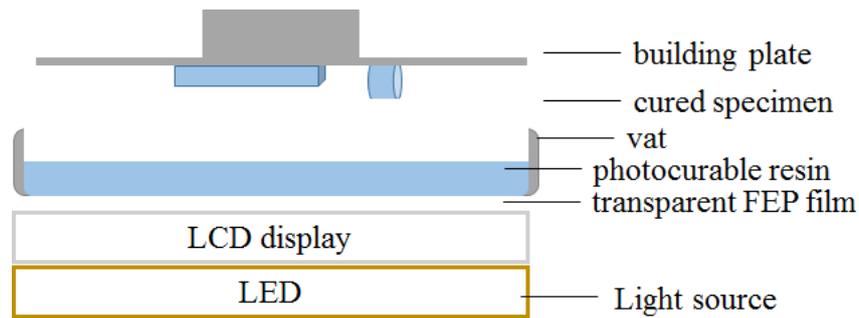


圖5 本研究採用之3D-SLA列印機之結構示意圖

2-5 燒結體製程

將3D列印完成之生胚，採用脫脂燒成連續爐(圖6)，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 500°C 並持溫兩小時脫酯，脫酯完的生坯在空氣氣氛下繼續以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升溫至 $1300\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ 持溫2-4 小時進行燒結。獲得的燒結體以阿基米得方法量測燒結體密度、以孔隙率分析儀分析燒結體之孔隙分佈、並以掃描式電子顯微鏡觀(SEM, HITACHI-SU1510)察燒結體之顯微結構、和比表面積分析儀(BET, ASAP2020)分析平均孔隙尺寸，維氏硬度計量測其硬度及破裂韌性(K_{IC})，並以萬能試驗機測量其三點抗彎強度。



圖6 脫脂燒成連續爐的爐頂有自動開關，可以設定在脫脂時開啟，燒成時關閉，並通入不同氣氛

參、結果與討論

3-1 蒸氣回收氨水

廢鋁電解液資材化為一水軟鋁石的合成過程中所添加的氨水，經初步濾紙過濾其雜質的廢氨液，以蒸氣程序回收氨水，操作程序包括：採用反應槽為 2L 的五口燒瓶，溶液中 pH 值範圍 8.72~9.38，蒸氣整體反應時間為 70~175 分鐘，控制加熱溫度 80~93°C，冷凝管控制自來水流量，保持氨水回收槽內冷凝溫度 <46°C，由於沒有進行減壓濃縮，目前最佳的實驗結果回收率約為 80% (表 1)。

表 1 蒸氣回收率

No.	廢氨液 pH	加熱溫度(°C)	反應時間(分鐘)	蒸氣回收率(%)
1	8.72	80	70	63
2	8.87	83	102	67
3	9.17	89	135	73
4	9.38	92	156	76
5	9.09	93	175	80

3-2 廢鋁電解液製備水鋁石及氧化鋁之礦物相

本研究採用化學沉澱法製備水鋁石，將廢鋁電解液添加氨水調整 pH 值 9 進行中和沉澱獲得水鋁石。合成的水鋁石膠體，經乾燥、粉碎、磨粉後，進行 XRD 分析(圖 7)，結果顯示為 pseudoboehmite 與 bayerite 混合礦物相。先前的研究也顯示 pH 值 9 的水鋁石膠體之混合礦物相可以抑制晶粒成長，獲得更微細的氧化鋁粉，因此本實驗均採用 pH 值 9 的水鋁石膠體。水鋁石膠體再經 1150~1200°C 的熱處理可以獲得氧化鋁粉，經 XRD 分析(圖 8)，結果顯示為 α 相的氧化鋁粉，這也是我們製作 3D 列印用球狀氧化鋁粉的原料。

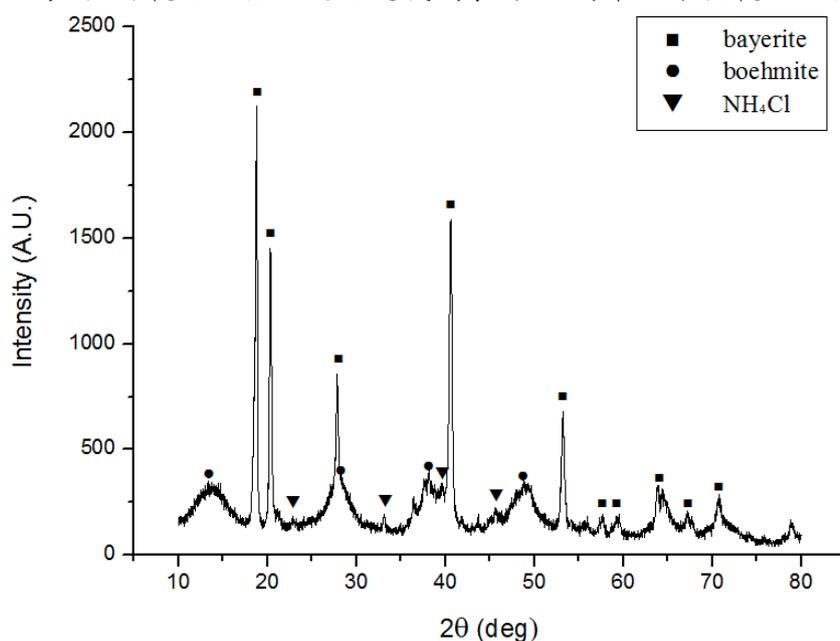


圖7 水鋁石之XRD礦物相分析

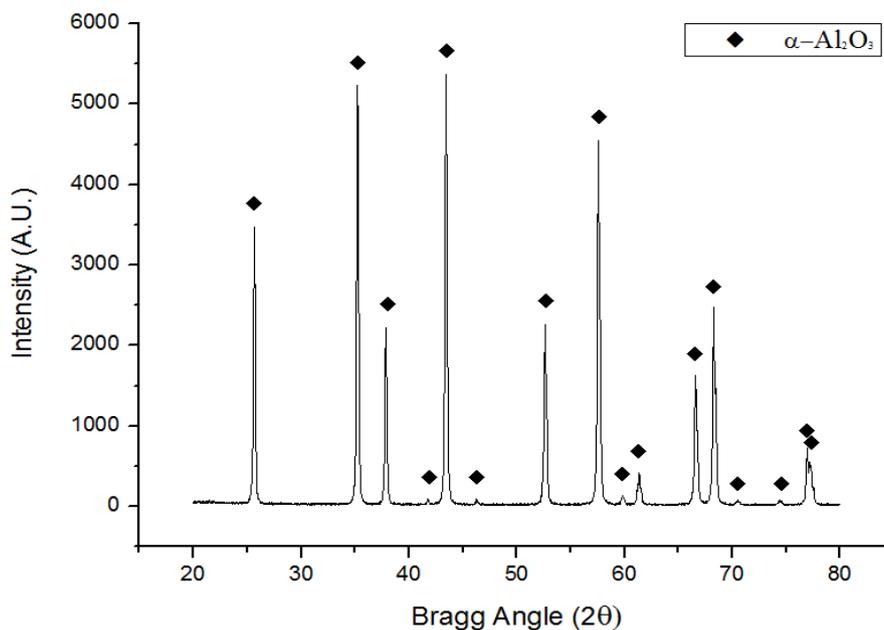


圖8 氧化鋁粉之XRD礦物相分析

3-3 氧化鋁粉之粒形與粒徑分析

廢鋁電解液製備的氧化鋁粉採用TEM觀測其粒形與粒徑(圖9)，結果顯示氧化鋁粉的粒徑約0.2 μm ，有團聚現象，因此採用珠磨機(Bead mill)研磨分散，獲得分散性良好之氧化鋁粉，經雷射粒徑分析儀測試結果顯示(圖9)，其粒徑分佈集中於0.1-0.2 μm ，是性質優良之奈米級氧化鋁粉。

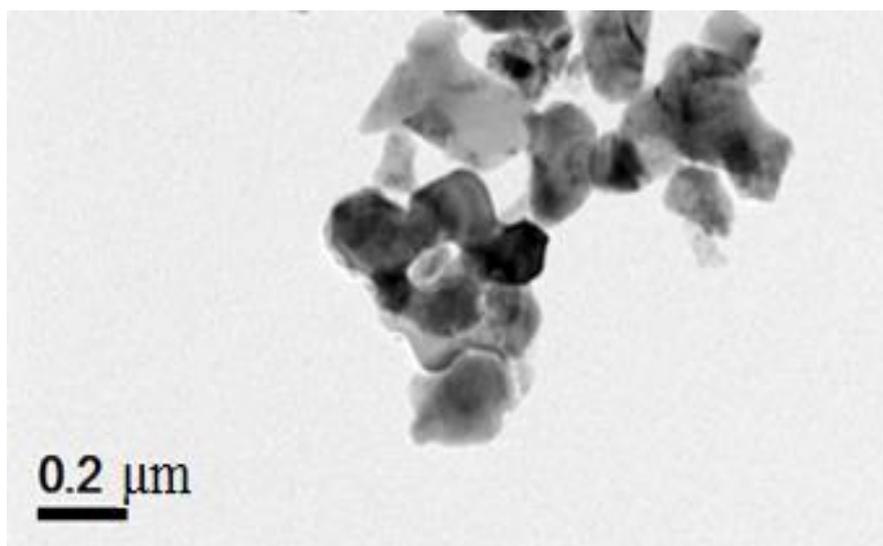


圖9 氧化鋁粉之TEM照片

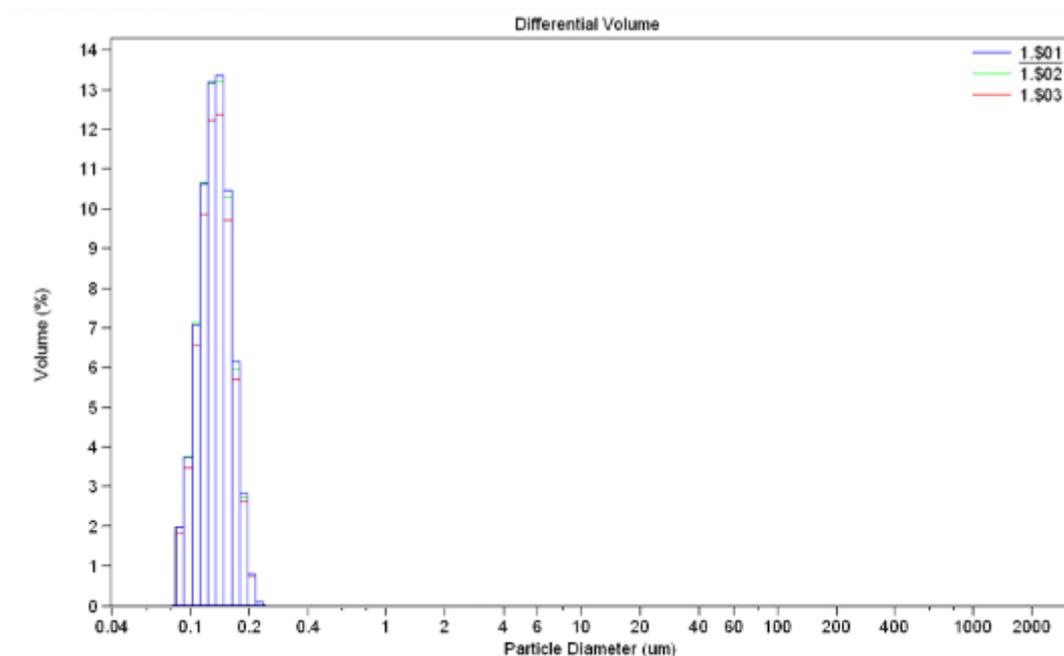


圖10 氧化鋁粉之粒徑分析

3-4 球狀氧化鋁造粒粉之製備與特性

3D列印需要採用流動性佳且填充密度高之球狀氧化鋁粉，本研究採用日本大川原之離心式噴霧造粒機，製作球狀氧化鋁造粒粉。首先將廢鋁電解液製備的氧化鋁粉配製為漿料，漿料的氧化鋁粉含量為40wt%，並添加 5% PVA黏結劑，經離心式噴霧造粒製程獲得氧化鋁造粒粉(圖11)，平均粒約80 μ m的球狀粉粒，具有優良之流動性。

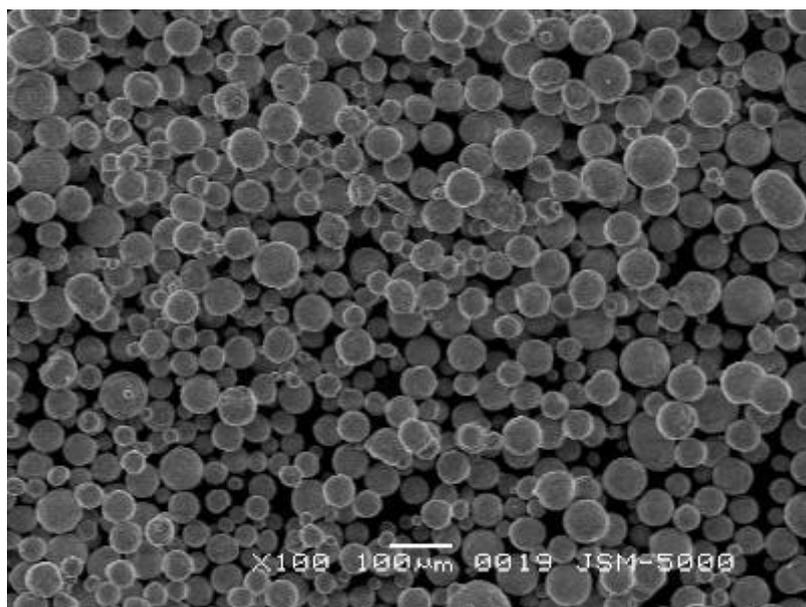


圖11 以離心式噴霧造粒機製作之球狀氧化鋁粉SEM照片

3-5 3D列印成型之胚體性質

本研究以磷酸酯分散劑(畢克化學, 簡稱BYK111)將氧化鋁粉分散於非水系感光樹脂中。感光樹脂由稀釋型單體HDDA(1,6-Hexanediol-diacrylate)和寡聚物EA(BisphenolA epoxy acrylate)以4:1的比例混合, 可塑劑(plasticizer)使用不參與光固化反應之PEG400, 配成相對於感光樹脂(binder)重量比(BP ratio)8:2, 利用行星式球磨球磨以轉速700 rpm 累計時間至兩小時進行分散。接著添加光起始劑TPO(diphenyl phosphine oxide), 混合並除泡完成以後, 倒入3D 列印機(Phrozen shuffle XL)進行成型, 如圖12所示, 可以製作複雜形狀之胚體。



圖12 3D列印成型之胚體

3-6 燒結體密度與微結構分析

漿料中感光樹脂的光固化速率越快或是陶瓷粉粒徑越細[9], 在DLP 聚合過程中所產生的收縮量就越大。輕微的收縮會造成疊層捲曲, 出現水平層裂。當收縮量大於固化後聚合物可承受之強度時, 則會產生疊層破裂, 在燒除高分子後留下垂直裂紋。添加不參與聚合反應的可塑劑PEG400 以後, 可降低聚合過程中的收縮量, 藉由測量固化後成品單層的曲率半徑可以將其捲曲的程度量化。根據前期研究結果可塑劑含量越高的試片在聚合過程中的形變量越少, 且列印後成品最接近橡膠態, 應具有最少的缺陷, 其中以BP比 8:2獲得的生胚性質最佳, 本研究也採用BP比 8:2條件製作之生胚, 經不同燒結溫度獲得燒結體, 燒結體密度如圖13所示, 在1600°C, 2h的條件下, 燒結體的理论密度就可達94.8%, 並且可以獲得微結構均勻之燒結體(圖14)。

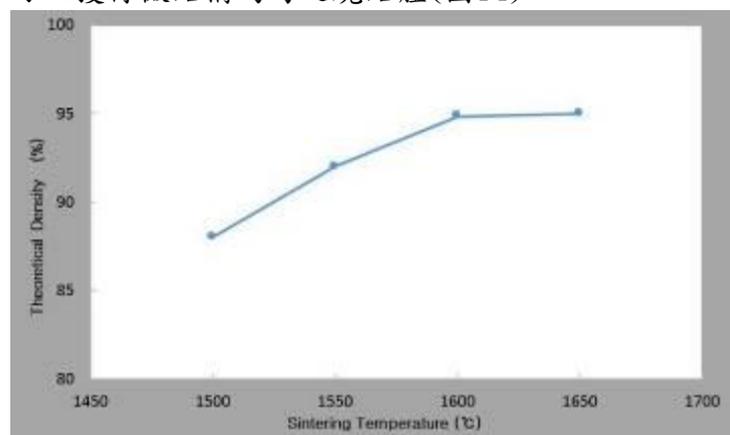


圖13 不同燒結溫度獲得之燒結體密度

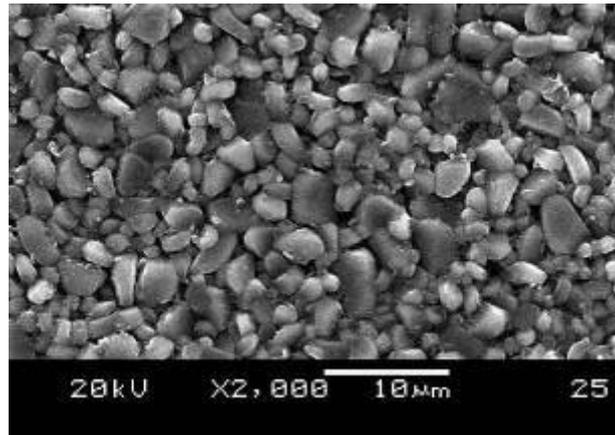


圖14 燒結體之微結構的SEM照片

肆、結論

1. 採用廢鋁電解液資材化的創新技術製備的高純度奈米氧化鋁粉，經噴霧造粒可以獲得符合3D列印需求之球狀氧化鋁粉。
2. 採用BP比 8：2條件可以配製出固含量40 vol%，分散性良好之3D列印漿料，再以陶瓷立體光刻成型製作出複雜形狀之氧化鋁胚體，經1600°C, 2h燒結後密度可達94.8%，且微結構均勻之燒結體。
3. 本研究除了替電解電容器產業解決廢水的環保問題，還可以讓垃圾變黃金，在成本及品質的雙重優勢下，在全球3D列印市場中處於競爭優勢。

誌謝

本研究感謝科技部經費贊助，計畫代號 (MOST109-2622-E-269-002-CC3)。

參考文獻

- [1] Kodama, H., Rev. Sci. Instrum. 52, 1770-1773 (1981).
- [2] Yap, C. Y., Chua, C. K., Dong, Z. L., Liu, Z. H., Zhang, D. Q., Loh, L. E., Sing, S. L. (2015). Applied Physics Reviews 2, 041101.
- [3] Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., Mülhaupt, R. (2017). Chem. Rev. 117, 10212–10290
- [4] Upadhyay, M., Sivarupan, T., Mansori, M. E., Manuf, J. (2017). Process. 29, 211–220.
- [5] Giffith, M. L., Halloran, J.W. (1996). J. Am. Ceram. Soc., 79, 2601-2608 (1996).
- [6] Hinzewski, C., Corbel, S., Chartier, T. (1998). Rapid Prototyping J. 4(3), 104-111.
- [7] Zhou, W., Li, D., Wang, H. (2010). Rapid Prototyping 16, 29–35.
- [8] Manapat, Z., Chen, Q., Ye, P., Advincula, R. C. (2017). Macromol. Mater. Eng. 302, 16006553.
- [9] Chen, Z., et al. (2019). Ceramics International, 2019. 45(15): p. 19257-19267
- [10] Deckers, J., Vleugels, J., Kruthl, J. P. (2014). Additive manufacturing of ceramics: A review. J Ceram Sci Tech. 5, 245–260.

以電混凝浮除法處理洗車廢水中之陰離子界面活性劑及油脂

薛創意¹、胡宜捷¹、言佳卉¹、吳盛忠²、羅仁鈞²、張莉珣²、孫維謙²、

胡景堯¹、官文惠³、吳容銘³

1 明志科技大學環境與安全衛生工程系

2 行政院環保署水質保護處

3 台北醫學大學公共衛生學系

摘要

洗車廢水中主要的污染物為懸浮固體、陰離子界面活性劑及油脂，若未經妥善處理就排放至雨水下水道中或其他水體中，會產生大量泡沫造成民眾的觀感不佳。現行法令規定有自動洗車設備，且廢水產生量一天達 20 噸以上之自動洗車業者，才需要申請排放許可證，這主要是因為小型洗車業者缺乏設置汙水處理設備的空間所致。若要對其排放之廢水加以規範，需先解決此一問題，電混凝浮除法(Electro-coagulation-floatation)是一種利用電反應產生氫氣與氫氧化物膠羽，同時進行混凝與浮除的高效的分離技術。其去除污染物的機制基本上等於混凝共沉澱法加上浮除法，但加藥與供氣方式是以電解反應進行，而在電解反應發生的同時，在兩極板及水溶液中同時會發生混凝、浮除、電泳、極化及電濃縮作用。該方法具有停留時間短、土地需求小及操作彈性高的特性，應可符合新興洗車廢水處理技術的需求。

由實驗結果可知在低污染濃度的情境下，電混凝浮除技術在大多數的操作參數的條件下可有效去除廢水中的油脂及陰離子界面活性劑，達到放流水標準的要求。在中污染濃度的情境下，電混凝浮除技術在大多數的操作參數的條件下可有效去除廢水中的油脂，但無法有效去除廢水中的陰離子界面活性劑。在進行高污染濃度情境實驗時，由於考量到須與旋濾技術結合，故提高了流量，將最小流量由 170 ml/min 左右提高至 500 ml/min 以上，最大流量則提高至 2.0 L/min，而從中污染濃度的實驗結果顯示流量提高後電流也必須提高，故將最小電流由 0.1A 調整至 0.5A，並增加 0.75A 的測試點。實驗結果顯示高污染濃度的情境與中污染濃度的情境類似，廢水中的油脂可被有效的去除，陰離子界面活性劑雖然也有不錯的去除效果，但是仍無法達到放流水標準。

關鍵字: 洗車廢水、陰離子界面活性劑、油脂、電混凝浮除法

壹、前言

隨著社會經濟發展，全球汽車數量不斷增長，洗車用水量也不斷增加。洗車用水污染嚴重，對汽車服務業的洗車廢水進行回用處理，已成為當前迫切需要解決的問題。汽車在行駛過程中車體和玻璃所粘附的污垢主要是塵埃、油煙及空氣中漂浮的各種微粒等，而其底盤和車輪粘附的污垢主要是泥沙，路面瀝青，煤焦油和燃燒油等。它們會形成粘附力很強的污垢，須以主要成分為烷基酚聚氧乙烯醚等非離子界面活性劑以及主要成分為烷基硫酸鈉和磷酸和醋酸鹽等的陰離子界面活性劑才能有效去除。洗車廢水中主要的污染物為乳化油脂、泥沙、陰界面活性劑及其他有機物(COD)等四大類，其中油脂及陰界面活性劑很難以傳統的污水處理方法快速處理。

目前，中小型洗車場所廢水處理較大型/連鎖洗車場所廢水處理相對滯後，現行法令規定有自動洗車設備，且廢水產生量一天達 20 噸以上之自動洗車業者，才需要申請排放許可證，這主要是因為小型洗車業者缺乏設置汙水處理設備的空間所致。若要對其排放之廢水加以規範，需先解決此一問題，電混凝浮除法(Electro-coagulation-floatation)是一種利用電反應產生氫氣與氫氧化物膠羽，同時進行混凝與浮除的高效的分離技術。其去除污染物的機制基本上等於混凝共沉澱法加上浮除法，但加藥與供氣方式是以電解反應進行，而在電解反應發生的同時，在兩極板及水溶液中同時會發生混凝、浮除、電泳、極化及電濃縮作用[1, 2]。該方法具有停留時間短、土地需求小及操作彈性高的特性，可能可以符合新興洗車廢水處理技術的需求[1, 3]。國內外已有多篇研究將電混凝浮除法應用於洗車廢水的處理上[4-7]，但是大多數的研究都只針對 COD 的去除作探討，較少對油脂及陰界面活性劑進行討論[4-7]，故本研究針對這兩種污染物進行探討。

貳、實驗方法

電混凝浮除設備如圖 1 所示，以 100 L 的採樣桶做為儲存槽，進流時會藉由攪拌設備將原水充分混合，以確保進流水之均質性。電極板外板的材質為 Pt/Ti 極板，內部的極板材質主要為鋁合金，極板尺寸為 30 cm × 15.5 cm × 0.1 cm，每組反應器有 9 片極板，極板間距為 1cm，內側流道寬度最大為 11 cm，並可藉由調整流道寬度改變反應器體積。實驗室規模的反應器體積約為 500 mL，模廠規模的反應器體積定為 2.5L。實驗室規模的電源供應器最大輸出電流為 1 A，型號為 GPR-30H10D，由 Good Will Instrument Co. Ltd. 製造，模廠規模的電源供應器最大輸出電流則會提升至 10A。實驗電流會以最大電流的 50% 進行操作，並測試 75% 及 25% 電流下的處理效果。反應後的放流水會流經浮除槽進行氣液分離，每種濃度、電流(氣體產生量)或流量實驗時都會在 3 倍的水力停留時間後採樣，每次採樣 5.0 L(每瓶 1L，共五瓶)以進行後續各項水質檢測。

本研究的目標污染物有油脂(Oil)、懸浮固體(SS)、陰界面活性劑(ABS)及生化需氧量(COD)等四大類，各項目標污染物的分析方法使用環檢所所公布的標準方法，其品保品管要求如表一所示。

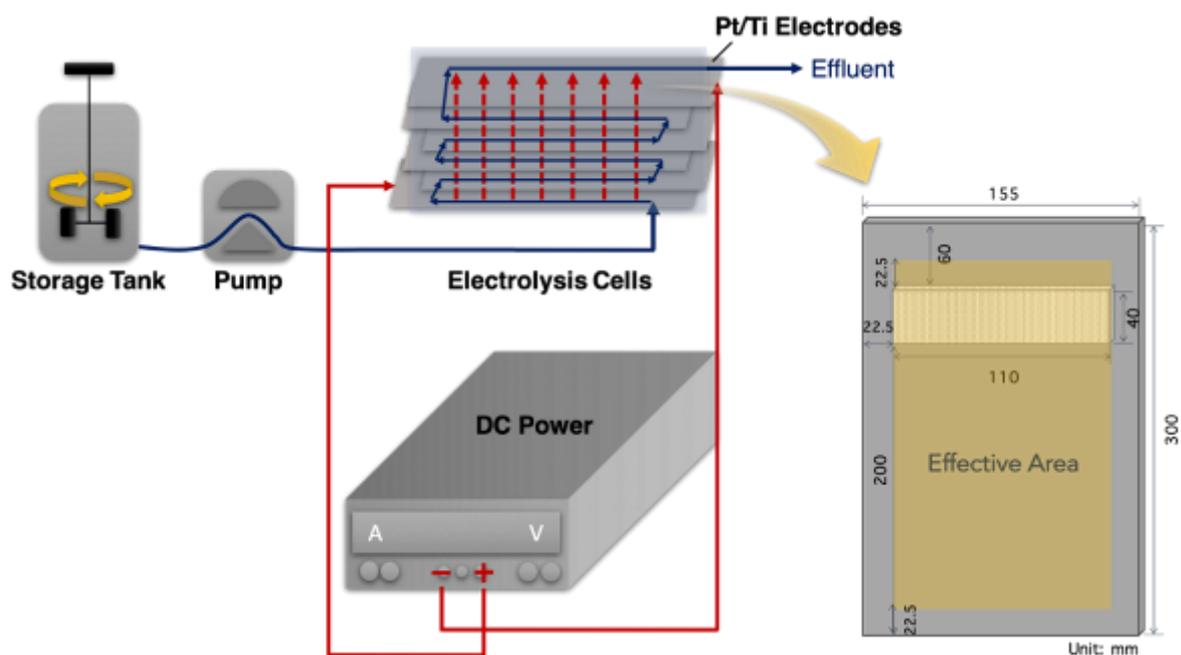


圖 1 電凝浮除設備圖

表一 各項目標污染物的分析方法

分析項目	分析方法	查核標準品 分析回收率 (準確度)(%)	樣品添加 分析回收率 (準確度)(%)	重複分析 差異百分比 (精密度)(%)	完整性
懸浮固體 (SS)	水中總溶解固體及 懸浮固體檢測方法 —103~105°C乾燥 (NIEA W210.58A)	-	-	0~10	95%
化學需氧量 (COD)	水中化學需氧量檢 測方法—密閉式重 鉻酸鉀迴流法 (NIEA W517.53B)	85~115	-	0~20	95%
陰離子界 面活性劑 (ABS)	水中陰離子界面活 性劑(甲烯藍活性 物質)檢測方法— 甲烯藍比色法 (NIEA W525.52A)	85~115	75~125	0~20	95%
油脂(Oil)	水中油脂檢測方法 —液相萃取重量法 (NIEA W506.23B)	78~114	-	0~20	95%

參、結果與討論

圖 2 及圖 3 為低污染物濃度情境下，流量及電流對兩種污染物去除效果之變化圖，由圖可知電流低時無法有效去除 ABS，電流高時會導致 Oil 增加。故在低污染物濃度情境下，電流應維持在 0.5A 左右才合適，換算為電荷負荷(charge loading, Q_e ，如下式[8])約在 500~1500(column/L)之間。

$$Q_e = \frac{nI}{Q_L}, \quad (1)$$

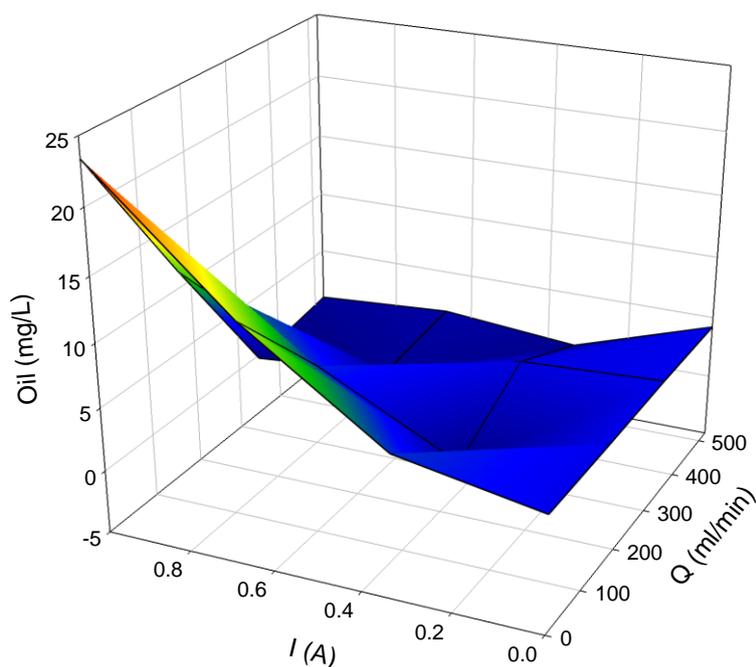


圖 2 低污染情境下流量及電流對油脂(Oil)去除效果之變化圖

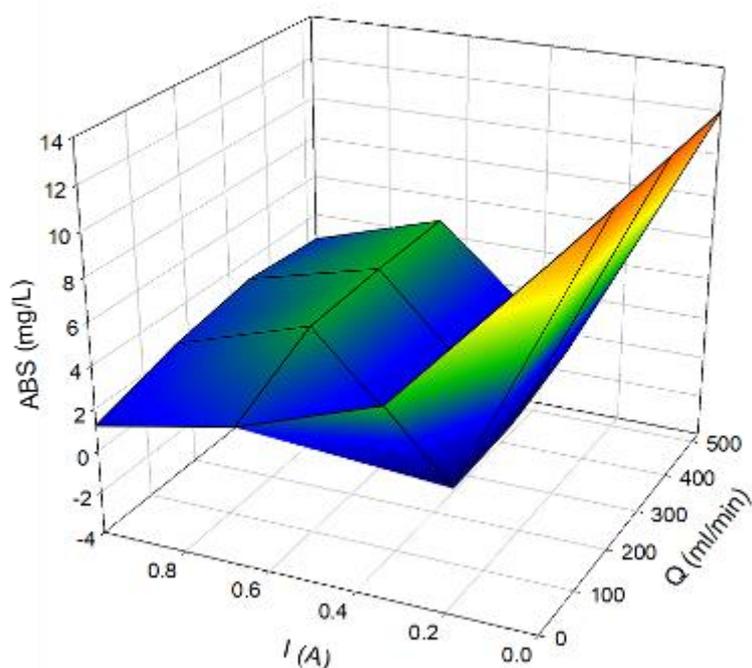


圖 3 低污染情境下流量及電流對陰離子界面活性劑(ABS)去除效果之變化圖

圖 4 及圖 5 為中污染物濃度情境下，流量及電流對兩種污染物去除效果之變化圖，由圖可知其去除效果之趨勢與低污染物濃度情境類似。值得注意的是由圖可發現，其最佳電流已經不在為 0.5A，可能會在 0.5A~1.0A 之間，另外流量提高對去除似乎有正面幫助，故在高污染物濃度情境的實驗中，本團隊將最小流量由 170 ml/min 左右提高至 500 ml/min 以上，最大流量則提高至 2.0 L/min，並增加 0.75A 的測試點，其結果如圖 6 及圖 7 所示。由圖可知流量提高至 2.0 L/min 後，由於電源供應器的電流無法提升，去除效果並不理想。值得注意的是 0.75A 的測試結果顯示其去除各種污染物效果較 0.5A 及 1.0A 佳，證實了本團隊之前的推論，這表示可能應該探討更多的電流條件以求得其最佳操作參數。

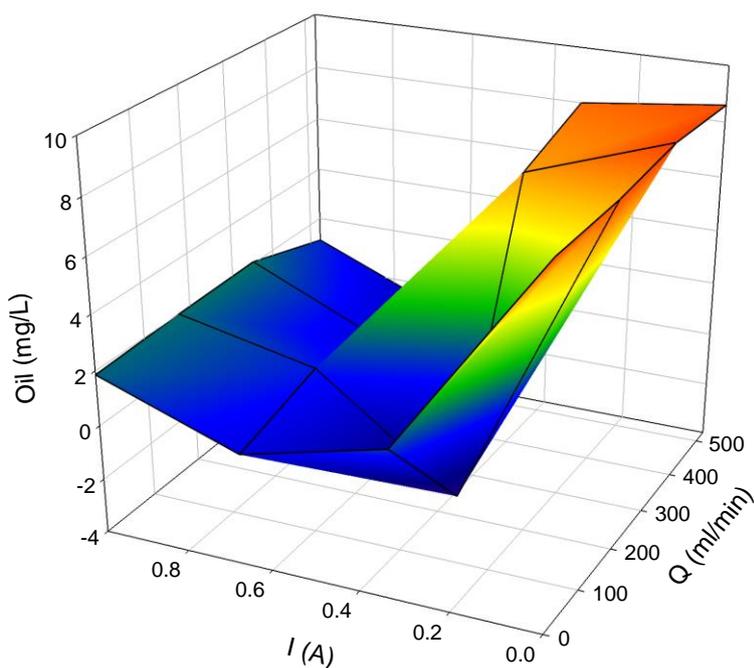


圖 4 中污染情境下流量及電流對油脂(Oil)去除效果之變化圖

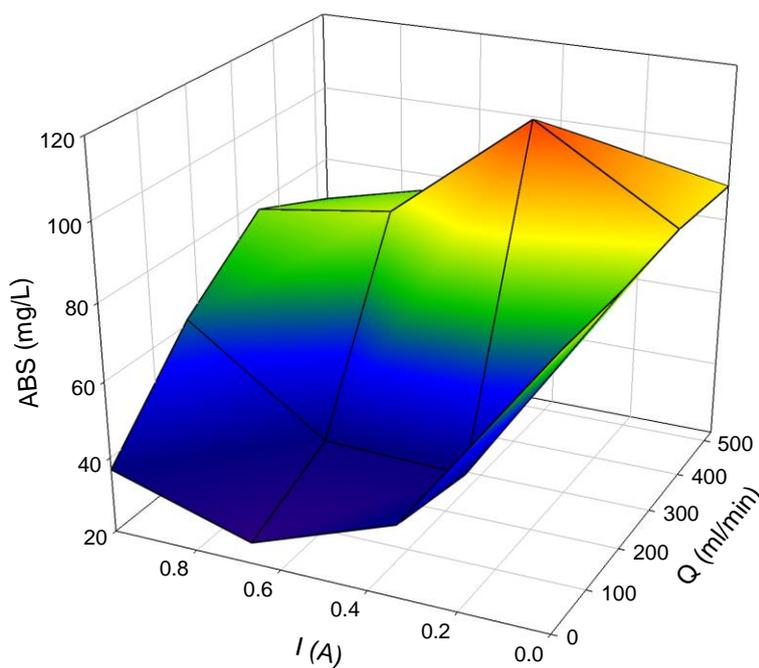


圖 5 中污染情境下流量及電流對陰離子界面活性劑(ABS)去除效果之變化圖

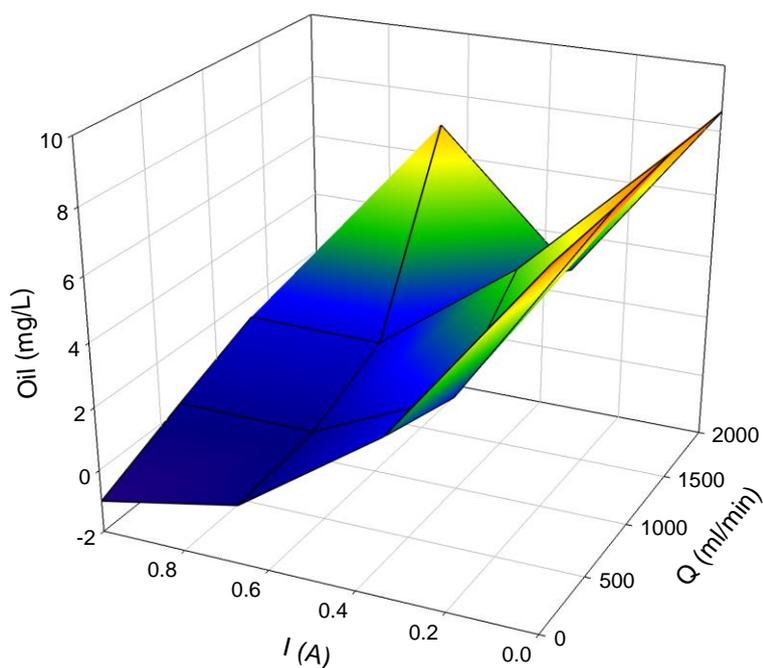


圖 6 高污染情境下流量及電流對油脂(Oil)去除效果之變化圖

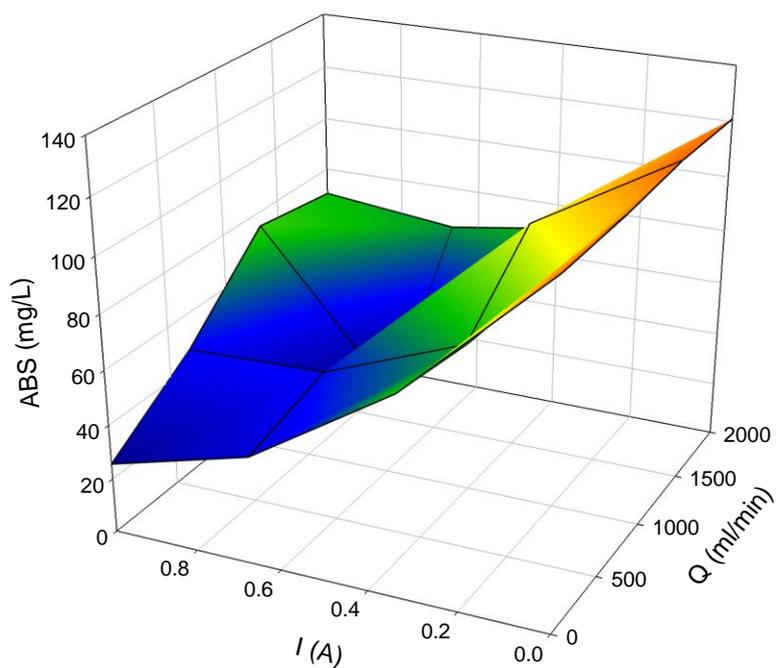


圖 7 高污染情境下流量及電流對陰離子界面活性劑(ABS)去除效果之變化圖

肆、結論

電流低時無法有效去除 ABS，電流高時會導致 Oil 增加。在低污染濃度的情境下，電凝浮除技術在大多數的操作參數的條件下可有效去除廢水中的油脂及陰離子界面活性劑，達到放流水標準的要求。在高污染濃度的情境與中污染濃度的情境類似，廢水中的油脂可被有效的去除，陰離子界面活性劑雖然也有不錯的去除效果，但是仍無法達到放流水標準。

誌謝

感謝中華民國行政院環境保護署計畫編號 109A339 為這項研究提供支持。

參考文獻

- [1] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) - science and applications, *J Hazard Mater*, 84 (2001) 29-41.
- [2] M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 1663-1679.
- [3] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Y.D. Lee, Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes, *Sep Purif Technol*, 60 (2008) 1-5.
- [4] Z.B. Gonder, G. Balcioglu, Y. Kaya, I. Vergili, Treatment of carwash wastewater by electrocoagulation using Ti electrode: optimization of the operating parameters, *Int J Environ Sci Te*, 16 (2019) 8041-8052.
- [5] Z.B. Gonder, G. Balcioglu, I. Vergili, Y. Kaya, An integrated electrocoagulation-nanofiltration process for carwash wastewater reuse, *Chemosphere*, 253 (2020).
- [6] M. Panizza, G. Cerisola, Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process, *J Electroanal Chem*, 638 (2010) 236-240.
- [7] H. Rubi-Juarez, C. Barrera-Diaz, I. Linares-Hernandez, C. Fall, B. Bilyeu, A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Process for Carwash Wastewater Reclamation, *Int J Electrochem Sc*, 10 (2015) 6754-6767.
- [8] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *J Hazard Mater*, 145 (2007) 180-185.

Session I-3

(10:50~12:00 , B219)

綠色環境教育旅遊聊天機器人(Chatbot)雲端應用系統佈署研究芻議
A preliminary case study to deploy a Cloud-based Chatbot Application System for benefiting the tourism plan with added value of Green and Environmental Education

張益誠^{1*} 黃暉涵² 余泰毅³ 李妍安^{2*} 張宸翔² 伍士右²

I-Chang Chang^{1*} Wei-Han Huang² Tai-Yi Yu³ Yan-an Li^{2*} Chen-Hsiang Chang² Shih-You Wu²

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 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; C0724012@ms.niu.edu.tw

摘要

近年來國內早已開始順應國際趨勢，逐漸導向為綠色、生態、環保、低碳的旅遊觀念，並企能於國內旅遊中融入區域利機營造、回饋及環境教育(Environmental Education)、生態保育的新思維，特別在後 COVID-19 疫情期間，國內日常休閒、遊憩旅遊，更逐漸列為國人進行短、長程旅行規劃意願之優先選項。

針對任何學習背景或屬性，環境教育推動之落實，除藉由典型教育方式外，若能在遊憩或旅遊過程、可親身感受、體驗式的實際場域中實施，已被實證將更能彰顯其深化成效，並且能從中實踐及傳承永續環境維護行動之個人或企業綠色責任。

爰此，本研究係依據前揭研究背景、動機，透過系統分析方法(System Analysis)，以及科學有序的方式，嘗試於所界定研究範疇內，導入聊天機器人(Chatbot)於國內進行生態或環境教育旅遊規劃之佈署暨應用契機。意旨本研究之目的功能性，一方面為企能藉此揭櫫國內綠色環境教育、責任之另一落實與啟發途徑；另一方面為企能藉本研究之拋磚，誘發後續如何將目前新穎資訊技術(例如 AI、Chatbot)，整合應用於環境管理或環境教育範疇等跨領域(Interdisciplinary)研究量能投入。

關鍵詞：永續綠色環境教育、環境教育設施場所(EEFFs)、旅遊(觀光)資源、目標導向、聊天機器人(Chatbot)

壹、前言

國內因工時、所得、生活品質改善，從事休閒旅遊或商務活動的頻率也逐漸增加，儼然已成為民眾平常或假日休閒生活中的重要活動環節，且隨著國人環境、生態意識提高以及綠色、永續發展觀念的形成，國內傳統觀光、遊憩或旅遊觀念與活動模式，已開始推動以永續資源為主的旅遊，且逐漸導向重視 Ecotourism、Low-carbon-oriented Tourism，並融入營造區域利機、回饋及環境教育(Environmental Education)之國際保育和永續資源發展新興思潮。

迄今國內針對 Ecotourism，雖已明確提示其廣義原則、面向等，惟針對共同的認知與定義似多頭馬車，仍無一套認定標準或規範，且常淪為旅遊產業行銷、包裝的工具，往往只是將旅遊活動冠上「Eco」、「Green」等字眼而已，而實際上則是悖離或無關 Ecotourism 其背後真正的綠色、環境教育與生態保育價值，而讓自然資源成為不恰當商業活動利得的祭品或受害者。因此，若能於國內多年積極推動綠色環境教育落實政策，且已將可親身感受、體驗式的實際環境場域中融入典型環境教育實施系統之際，「環境教育設施場所(EEFFs, Environmental education facilities and fields)」認證制度及內涵，應可將前述 Ecotourism 因不恰當商業行銷之潛在問題，透過「環境教育設施場所認證及管理辦法」認證管理制度加以收斂，進而將 EEFFs 納入國內兼具環境教育特色之建議綠色環教旅遊網絡中。

鑒於近代「資通訊技術(ICT, Information and communication technology)」之一日千里與應用普及化，已帶動包含雲端服務、大數據(Big data)、物聯網(Internet of things, IOT)、虛擬實境(Virtual Reality, VR)、工業 4.0/智慧製造(Industry 4.0)、人工智慧(AI, Artificial Intelligence)等相關產業鏈之蓬勃發展並導入各領域應用範疇中，例如無人超商、自駕車、人臉辨識、自動盤點系統，以及軟銀 Pepper、華碩 Zenbo 智慧機器人(AI-Robot)等等，早已揭櫫 AI 世代的來臨，以及將成為未來產官學界，在 IT 應用研究領域上之新顯學。而聊天平臺的興起(例如 Line 通訊軟體)，使得透過該類平臺進行聊天或信息交流，已成為日常生活中的一部分，使得全球興起一種新的機器人類別「聊天機器人(Chatrobot)」，但其角色定位並非一臺機器，可視為是虛擬智慧軟體，透過雲端與個人電腦(或手持式裝置)結合，和人類進行互動、互傳訊息，達到聊天功能。因此也使得智慧化、人性化 Chatbot 也成為當今將 AI 與人類語言交流結合之熱門 AI 應用研究範疇。

爰此，儘管針對 Chatbot 相關 AI 應用研究，在國內已累積部分量能與案例，但國內針對綠色、環境教育領域中之區域性生態旅遊資源檢索服務仍屬初發，因此本研究，將依據過去在綠色生態旅遊拓撲網絡之研究結論，嘗試導入 AI-Chatbot 之應用芻議契機，將環境教育與 Chatbot 人兩個截然不同領域相互結合。意旨本研究之目的功能性，一方面為企能藉此揭櫫國內綠色環境教育、責任之另一落實與啟發契機途徑；另一方面為企能藉本研究之拋磚，誘發後續攸關如何將 BD、AI 技術，整合應用於綠色、環境教育範疇，以及針對國內區域性觀光與環教資源間配套活動安排、公共設施佈署等研究量能投入、智慧友善服務效能升級及永續環境教育機會營造等多元目標。

貳、文獻探討與回顧

2.1 綠色環境教育旅遊之角色功能性

緣 Green Ecotourism 活動之參與具有環境教育內涵，確實可裨於提高環境生態保護的行動量能，如能積極將環境教育納入或整合其中，將有助於環境生態資源永續經營與保育 [1]。而 Green Ecotourism 主要在於透過遊憩過程或活動體驗自然、學習自然，並對當地對環境資源保育或保存的目的地與貢獻進行了解，因此必須透過知識性解說引領遊

客瞭解並欣賞當地特殊的自然與人文環境，提供綠色教育機會以增強遊客的環境意識，誘發自發性負責任的環境行動，並可將經濟利益回饋當地，同時兼顧保育工作及永續經營之推動。依據國內 2011 年「發展觀光條例」揭禁，國內觀光旅遊產業係以永續經營臺灣特有之自然生態與人文景觀資源，增進國民身心健康，加速國內經濟繁榮為立法宗旨；此外，為保存、維護及解說國內特有自然生態資源，應於自然、人文、生態景觀區，設置專業導覽人員，旅/遊客進入該地區，應申請專業導覽人員陪同進入，以提供旅/遊客詳盡之生態資源知識說明，減少破壞行為發生，並維護自然資源之永續發展。

而國內環境教育法(簡稱環教法)所提之「環境教育設施場所((EEFFs)」，其實與國際間已行之多年的自然中心概念極其吻合。根據周儒[2]指出所謂自然中心便是在一片具有綠色、環境教育資源特色的土地區域上，整合綠色、環境教育專業能力、專業課程方案與適當的生態教育資源，整體發揮其能量，提供環境教育專業服務給校園學生、一般社會民眾，以達成教育、研究、保育、文化、遊憩之多功能目標的環境教育專業設施。因此，環境教育設施場所((EEFFs)或自然中心的經營運作，都是為了搭起人與自然關係的平台，透過綠色、環境教育體驗的過程，鼓勵民眾發現自然，並藉由學習在地的風土民情，拉近人與土地、人與生活的連結。

行政院環保署(TEPA)依據環教法第十四條揭禁，應整合規劃國內具有特色之環境教育設施及資源，建立及提供完整環境教育服務、資訊與資源，且另訂「環境教育設施場所認證及管理辦法」，以俾彰顯其多元綠色、環境教育角色功能性。依該辦法第二、三、四條，指出環境教育設施資源為指整合綠色、環境教育專業人力、課程方案及經營管理，用以提供生態、環境教育專業服務之具有豐富自然或人文特色之空間、場域、裝置或設備等，且設施場所之設置應尊重生命並維護自然生態資源與特色，避免興建不必要之人工裝置、鋪設或設備，另應檢具並敘明其環境現況及自然或人文特色主題與內容、生態/環教專業人力配置、綠色、環境教育課程方案等。顯示國內認證環境教育設施場所(綠色環境教育資源)，係結合課程方案、教育專業人力及經營管理等要素，提供綠色環境教育專業服務予社會大眾，以達成教育、研究、保育、文化之多功能綠色環境教育教育場域。而 Green Ecotourism 活動的設計與進行時，最重要的基礎在於完善的生態環境資源解說(environmental interpretation)，使旅/遊客能瞭解、欣賞自然資源，進而建立保護生態及環境的意識行動，使資源所受到的衝擊減至最低的程度[3]。

爰此，本研究歸納永續綠色環教旅遊教育角色之操作型定義(operational definition)為「一種需藉由專業生態/環教人員陪同，配合綠色教育以 Green Ecotourism 活動模式，進行遊憩、商務活動或研究自然生態、人文史蹟的綠色、環境教育教與學場域，且於活動期間必須恪遵該場域之行為規範，透過知識解說、觀察與體驗的多元環境生態教育方式達到兼具教育性及有效性的學習過程，讓參與者透過親身體驗，進而深化維護、保育生態以及保護環境社會責任的行動、認知與態度，並能將利益共享、回饋給當地，永續經營共生共榮」。

2.2 社會網絡分析 (SNA, Social Network Analysis)

關係的基本含義為事物之間相互作用、相互影響的狀態；網絡(Network)簡單的定義係指，以圖示或描述一組節點(nodes)間的關係，而最簡單的網絡為兩個節點以及聯結兩者的關係(tie)，此連結關係有可能是有向(directed)或無向(undirected)聯結 [4]。社會網絡係為一組連接著一組個體(人、團體、事、物)的社會關係，在網絡分析圖形上，這些個體即為節點，這些關係用連接著節點的線來代表，簡單地說社會結構係由許多節點構成，節點可以指個人或組織，而社會網絡代表各種社會結構關係的串接；Lin et al. [5]則將社會網絡，界定為是由直接或是間接的方式來結合一群人，而進一步形成特定的人

群關係，如夫妻關係、親子關係、朋友關係、鄰居關係等。1954 年人類學家 J. A. Barnes 被視為是最早提出社會網絡概念的研究學者，透過研究人際關係之連結，分析挪威某漁村的社會結構，且 1960 年後普遍應用的社會科學研究中，並發展為剖析人群與人群、組織與組織、企業與企業間的關鍵技術(Wasserman & Faust,1994)，更延伸至諸如語言學研究、Web/Data Mining、Text Mining、電線配置、油管輸送、交通運輸、網頁連結、文獻引用、食物鏈、疾病感染、污染傳播、灌溉等其他學科領域已有相關應用案例 [6],[7],[8],[9]。

簡言之，SNA 方法論，為對複雜關係進行精確的量化處理與分析，從而揭櫫其結構，進而詮釋其現象一般係透過視覺圖像與定量測量等工具，研究各種社會關係對行動者間 (actors/nodes) 互動行為認知影響的社會計量方法，亦為基於 data-oriented 思維的一種巨量資料(Big data)分析技術。

2.3 AI 聊天機器人發展脈絡、類型與應用契機

迄今人工智慧 (AI) 仍是一個抽象的概念，並無較為具體明確的定義。例如維基百科將 AI 簡單定義為「由人製造出來的機器所表現出來的智慧」。因此，AI 可泛指藉機器(計算機、電腦)學習(ML)實現的智慧，亦可指研究此種系統是否能夠實現以及如何實現的一項科學研究與發展(R&D)。本研究歸納並認為，廣義 AI 意涵即是要讓系統運作的更 Smart，並在使用系統之軟、硬體服務時，能更人性、友善、即時、便捷。

Kai Lempinen [10] 則依據 Conversation capability 和 Response mechanism，將 Chatbot 分類為如圖 1 所示之四種應用類型。

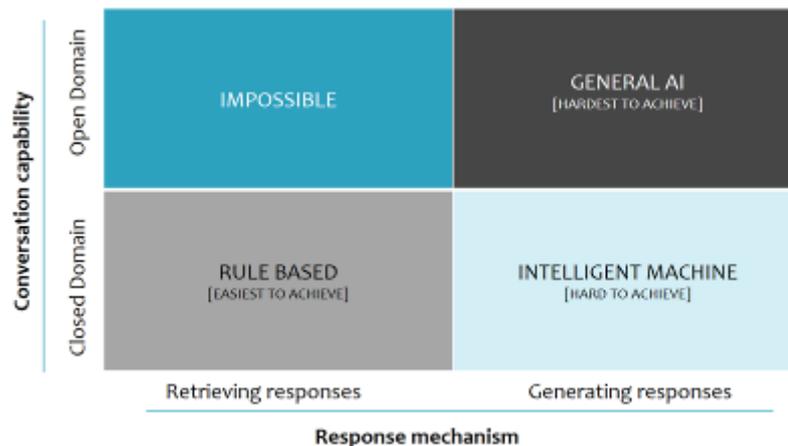


圖 1 Chatbot 應用類型 [10]

王傑民 [11] 認為 Chatbot 就領域/目標而言，一般可劃分為以下兩種應用類型：(1) Goal-driven (Closed/ Specified domain)：侷限在特定領域或目標，有明確的服務目標或服務對象，例如客服機器人、兒童教育機器人、能提供天氣/訂票/訂餐/股市等相關資訊服務的 Chatbot 或智能助理；(2) Non-goal -driven (Open/ General domain)：並非為特定領域服務目的而開發，使用者沒有一定的目的，且多為發散式的對話，比如純粹聊天或者出於娛樂聊天目的之虛擬人物閒聊式 Chatbot。而就技術而言，係可劃分為以下兩種回應類型：(1) 檢索式 (Retrieval-based)：使用預先定義的對話知識庫及演算法，Chatbot 再根據 Input 和 Context 選擇適當的 Response。而該演算法可以是規則模式 (Rule-based model)，亦可運用分類 ML 演算法來進行，且不會產生任何新的 Context (文本)，即從固定的集合(對話知識庫)中選擇一個 Response，即聊天系統接收到用戶輸入句子後，通過在對話庫中以搜索匹配的方式進行應答內容提取；(2) 生成式 (Generative)：係完全從零開始生成新的 Response，通常基於 Deeper ML 或 Deep Learning (深度學習) 技術，且需

要大量訓練資料與運算資源，即在接收到用戶輸入句子後，採用特定技術自動生成一句話作為應答，一般有訓練難度高、應答語句不通順、應答語法錯誤（特別是較長的句子）等缺點需進一步被克服，而此領域目前為學研界於 NLP(Natural Language Process)之研究顯學。

2.4 系統分析方法論 (SLCD)

系統發展生命週期(SDLC, System Development Life Cycle)，亦稱軟體(件)生命週期，主要運用於系統工程、資訊系統和軟體工程之資訊系統或軟體開發過程，為涉獵軟體或資訊系統從產生到停用的整個生命週期(LC)，一般涵蓋問題定義、可行性分析、總體描述、系統設計、編程(Programming)、調試和測試、驗收與運行、維護升級到停用等階段[12]。易言之，SDLC 係用於擘劃描述軟體或資訊系統，從規劃、建立、測試到最終完成部署的全過程的一種系統化開發思維或原則，其廣義思維在於系統開發過程，由一系列明確定義的不同工作階段組成，此有助於系統開發人員利用對系統的設計、構建、測試和交付進行有序擘劃，就像任何在生產裝配線上製造的東西一樣的。而系統分析與設計(SAD)，在於透過有效地使用所擁有包含硬體、軟體、資料、流程、和人力等資源，來完成系統開發目標，亦為開發高效資訊系統的一個重要過程。因此，SDLC 與 SAD 的共同思維邏輯一致，都在透過按部就班、逐步推進（其中包括時間和成本估計）過程中，提升軟體或資訊系統開發品質。因系統開發與管理要求之與時俱進與複雜化，典型瀑布式 (Waterfall) (如圖 2)或螺旋式(Spiral)等 SDLC 開發模型或方法，似已無法符合需求或不適用，因而被其他新創或優化模型、方法論所取代，例如敏捷軟體開發(Agile/Scrum)、瀑布式敏捷開發(Water-Scrum-Fall1)、安全軟體發展生命週期(SSDLC)模型等等。惟，本研究認為，不論使用何種軟體開發方法論或模型，廣義的 SDLC 概念仍然於 IT 領域中，被廣泛使用軟體或資訊系統開發上，其最終目的皆在根據使用者需求，提升軟體或資訊系統開發品質，以滿足或超越使用者期望的高品質的系統為目標，且沒有一種方法是完美的，因此調適運用適用模型來解決開發問題，以符合廣義 SDLC 精神，視為系統分析之成功關鍵。

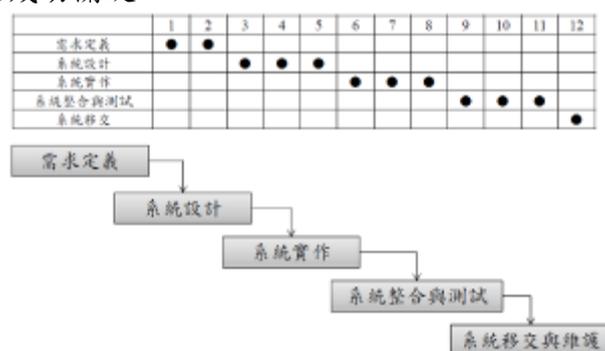


圖 2 傳統瀑布式(Waterfall Model)開發時程規劃範例 [13]

而本研究將廣義 SDLC 運行思維，劃分為以下 5 個 Phases，並調適運用於本研究系統開發過程中：(i) 規劃評估階段（問題定義及規劃）、(ii)需求分析階段、(iii) 設計開發與程式編碼(編程 Programming)階段、(iv)系統或模組程式碼測試驗證或稽核演練階段、(v)佈署運行維護階段(維護和變更管理)。而其對應步驟內容或策略歸納如下：(1)新系統功能評估，包含系統架構、系統輸入輸出和系統 interface、存取控制、加密選項，並設計安全功能等(i)、(2) 需求收集並確定新系統的使用者功能要求 (ii)、(3) 設計與編程開發新系統 (iii)、(4)系統測試檢測並且糾正程式撰寫問題(iv)、(5) 新系統投入使用，並進行維護，以及運行一段時間後，進行優化或升級評估 (v)

參、研究設計與方法流程

本研究之設計與方法流程步驟，如圖 3 所示，係肇劃為兩個研究時程(Phase)進行，其中，Phase-I 主要為企於所界定研究資料、對象、時、空範疇內，釐訂國內綠色環境教育旅遊資源之 SNA(Social Network Analysis)拓撲網路；而 Phase-II 為企基於前項研究結論，進一步導入 AI-Chatbot 之可能或可行應用契機。

惟，以下本文係依據本研究命題，針對圖 1 紅色框選區域中，涉獵 Phase-II 期程之主要研究設計、方法、流程步驟等具體實施內涵，分節歸納。意即，本研究係基於 Phase-I 期程，應用 BD-SNA 方法論，透過環境系統分析(Environmental System Analysis)之科學思維，所歸納綠色環教旅遊資源社會網絡拓撲圖(Sociogram)之初探性研究結論 [14]，於 Phase-II 期程中進行再歸納、回顧與釐定，以俾轉譯為本研究命題所需之資源檢索規則庫後，再導入 AI-Chatbot 之可行或可能應用契機，將綠色環境教育與 Chatbot 人兩個截然不同領域相互跨域(Interdisciplinary)結合，並在網路環境上進行佈署應用。



圖 3 研究設計與方法流程 (本研究整理)

3.1 釐訂與建立本研究命題資源檢索規則庫

(一) 研究範疇界定與研究限制

本研究係以北部行政地區環保署「認證環境教育設施場所(EEFFs)(綠色環教資源)」及交通部觀光局建議「熱門遊憩景點(觀光資源)」Opendata 資料庫存作為研究對象與資料範疇，且兩者於本研究系統中將定義為本研究 SNA 之「行動者/節點 (actors/nodes)」；此外，本研究係以一日內行程，作為旅遊時程規劃準則。

(二) 釐定區域性綠色教育資源與熱門觀光資源間之空間位向關係

若經驗法則，建議遊憩/旅遊路線拓撲網絡之有序位向，其規劃依序為 A→B→C→D→E，但其中 B、D、E 係為本研究界定之「行動者/節點(actors/nodes)」時，本研究係將簡化其遊憩/旅遊路線拓撲關係為 B→D→E。此外，因本研究旅遊時程規劃

為臺灣北部地區一日內行程，針對逾一日建議行程，例如跨兩日行程，則將第一日行程節點與第二天行程的節點集(node set)，視為不具有連結性，因此將盱衡排除第二日以後建議路線行程，或依據節點數或特性將第二日獨立為另一單日建議行程。

(三) 進行網絡中心性分析

應用 SNA 之中心性分析指標，再透過 SNA 技術、工具(例如 UCINET)，來掌握具有重要地位行動者/節點之特徵現象，包含程度中心性(degree centrality)、親近中心性(closeness centrality)，與中介中心性(betweenness centrality)。其中，在旅遊網絡中，程度中心性越大則代表此行動者越有影響力可被解釋為受歡迎的程度，具方向特徵；親近中心性為測量行動者/節點與其他行動者/節點的緊密程度，具方向特徵；中介中心性主要是衡量一 actor 作為媒介者的能力，即成為橋(bridge)的程度，因此通常代表旅遊網路的效率或是可以說具有避免受單一中介者控制的獨立性，在擴散的過程中，中介性的角色能控制資訊的流動，在交換的過程中，中介性的角色被定義為 broker，不具方向特徵。

而以上研究流程、方法，係作為如何轉譯為本研究命題(Phase-II 期程)，所需資源檢核規則庫之核心基礎工程。

3.2 進行 Cloud Browser-based AI-Chatbot 應用系統框佈署

本研究部分分析係基於前項核心(Kernel)基礎工程之產出(outcomes)結論，透過廣義軟體或資訊系統開發之系統分析(SDLC)方法論思維，將其轉譯為需求規則庫，再編程、測試、佈署為一以綠色環境教育旅遊資源檢核議題為主之 Cloud Browser-based Goal-driven AI-Chatbot，即任何使用者可透過個人電腦或手持式裝置(Android-based)，對本研究 AI-Chatbot 提出綠色環境教育旅遊資源相關問題檢核，例如鄰近綠色教育旅遊資源排程等。

而本研究部分依據如圖 3 揭櫫之流程步驟，應用後端(Back-end) .Net C# (@IIS Server)，與前端(Front-end) jQuery、Javascript、HTML5、CSS 等網路編程語言、Script 或工具，以及應用 Google speech synthesis (TTS) Open API (註：使用 https 網路傳輸安全協定)，進行本研究命題 Goal-driven Retrieval AI-Chatbot 應用系統框架之編程(Programming)、測試(Debug)、佈署(Deploy)作業流程。

惟，現階段本研究系統，係佈署維運於本研究團隊既有 IIS 伺服器主機，透過 HTTPs Cloud Browser-based 環境，實作(Implement)與實踐本研究命題之規劃佈署構想。

肆、結果與討論

以下本文擬依據研究設計與方法流程乙章節所揭櫫之分節研究內容，分別歸納本研究命題現階段之主要研究結果與討論，以及 Phase-I、Phase-II 兩研究期程間之起承轉合關係。

4.1 歸納綠色環境教育旅遊資源檢核規則庫

本研究系統界定研究對象與時間、空間範疇，係以 2018 年臺灣北部地區(北北基桃宜)之環保署「EEFFs(綠色環境教育資源)」及交通部觀光局建議「熱門遊憩景點(觀光資源)」，作為本研究 SNA 之 actors/nodes。如圖 4，顯示國內(臺灣本島)綠色環境教育資源熱區(半徑 10Km)與熱門觀光資源(年遊客總人次超過十萬人)間有一定之空間區位關聯性。緣考量季節、節慶等對交通部觀光局建議景點之熱門程度影響，因此本研究係以旅/遊客人數作為研究範疇內熱門觀光資源篩選與斟酌之參數依據(例如平均每個月逾

10,000 人次)；旅遊時程係規劃為一日內行程，而諸如交通(例如工具、方式等)因素、連續假期、節慶等外部因素，皆不納入本研究討論範疇內。

本研究系統，復依據前項研究條件，收集、斟酌公部門(例如交通部、縣(市)政府)建議遊憩/旅遊行程之經驗法則，由前述 SNA actors/nodes Set 中，進一步挑選符合本研究需求之遊憩/旅遊路線拓撲網絡，並將沒有包含行動者/節點集的旅遊路線剔除，以及依據其路線拓撲網絡之有序位向，定義行動者/節點集間之確認遊憩/旅遊路線拓撲關係，進而運用於釐定如圖 5 所示區域性綠色環境教育資源與鄰近熱門觀光資源間 ties 之有序空間位向關係。該圖示為本研究於 Phase-I 期程，歸納前述空間位向關係矩陣與進行 SNA 中心性分析後之對應 SNA 拓撲網絡圖(Sociogram)，一方面除作為於 Phase-I 研究期程掌握 SNA 網絡內 actors/nodes 之網絡結構特徵外，另一方將作為本研究命題(Phase-II 期程)釐訂與建立資源檢索規則庫之用。

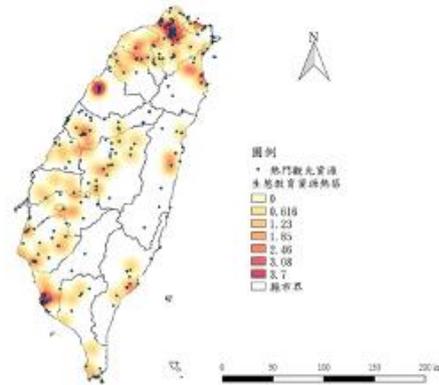


圖 4 臺灣綠色環教資源熱區與熱門觀光資源區位空間套疊分析 (本研究繪製)

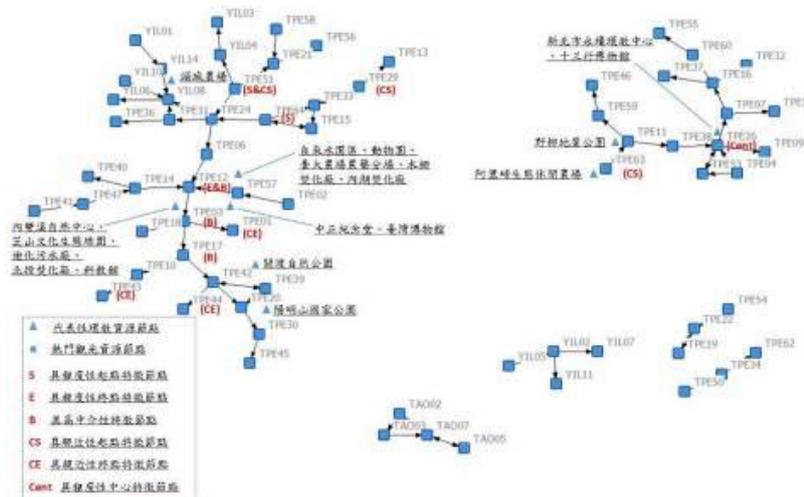


圖 5 北部綠色環教資源與熱門觀光資源之 SNA 拓撲網絡圖 (本研究繪製)

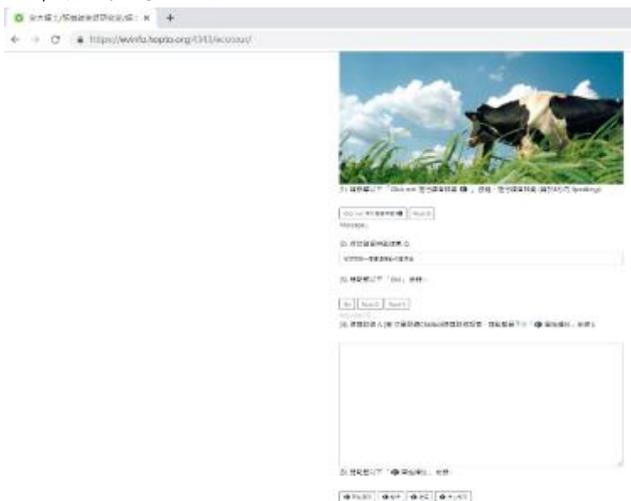
4.2 AI-Chatbot 編程、測試與佈署

本研究部分係基於前項研究成果，再於所界定研究命題與限制範疇內，佈署為 Cloud Browser-based Goal-driven Retrieval AI-Chatbot 應用系統框架。而針對本研究部分研究內容之結果與討論暨主要編程思維、限制與 UI 功能，依序摘錄敘明如下：

如圖 6(a)，本資訊系統係使用 https 網址 (<https://evinfo.hopto.org:4343/ecotour>)，一方面可禱 Google speech synthesis (TTS) 語音辨識 API 之介接，另一方面為禱於資安、SEO 關鍵字搜尋或是 Google pagespeed 測速。研究系統框架 UI 係採 RWD 網頁設計，使用

簡明 Top-down Step-by-Step 以及 Friendly Text & Voice Alert 方式 (例如適合銀髮族), 由上而下 UI 佈署為語音辨識查詢(如圖 6(b))、建議路線說明文字(如圖 6(c))、語音朗讀(如圖 6(d))等三個部分。

惟, 目前本系統適用於國內北部(北北基桃宜)地區, 且限制至多三個熱門觀光遊憩景點(popular tourism spots), 以俾符合本研究命題一日旅遊限制需求。另, 如圖 6(c), 檢索整合式建議旅遊路線(route processing mechanism), 其排程順序係依據本研究於 Phase-I 期程之 SAN 中心性分析研究結果(S, CS, D, CD, B, Cent., and others), 進行加權演算 (加權規則如圖 7), 而其鄰近環教設施資源(EEFFs), 為依據本研究 GIS 空間分析建立集群準則, 且以 5 Km 半徑界定可及性。



(a)



(b)



(c)



(d)

圖 6 Cloud Browser-based 綠色教育旅遊資源檢索 AI 聊天機器人佈署 UI 框架 (本研究系統截圖)

觀光景點順序規則					
編碼	新中文	Pro	節點性質	權重碼	Then 放置規則
TPE01	國立中正紀念堂	CE	終點	W1	必須放 THEN 最後一個
TPE03	國立故宮博物院	B	中間點	W5	必須放 THEN 第二或第三或第四個
TPE12	台北 101 觀景台	E&B	終點&中間點	W1 或 W5	必須放 THEN 最後一個或倒數第二個
TPE17	士林官邸公園(士林官邸)	B	中間點	W5	必須放 THEN 第二或第三或第四個
TPE26	淡水紅毛城	Cent	起點&終點	W1 或 W9	必須放 THEN 第一個 或放 THEN 最後一個
TPE29	猴硐煤礦博物園區	CS	起點	W9	必須放 THEN 第一個
TPE43	市立天文科學教育館	CE	終點	W1	必須放 THEN 最後一個
TPE44	龍鳳谷遊憩區	CE	終點	W1	必須放 THEN 最後一個
TPE51	舊草嶺隧道	S&CS	起點	W9	必須放 THEN 第一個
TPE63	朱銘美術館	CS	起點	W9	必須放 THEN 第一個
TPE64	鼻頭港服務區	S	起點	W9	必須放 THEN 第一個
其他				隨機指派 C4 或 C6	隨意放

圖 7 本研究熱門觀點景點(熱門遊憩觀光資源)順序加權規則庫 (本研究整理)

伍、結論與建議

迄今人工智慧 (AI)仍是一個抽象的概念，並無較為具體明確的定義。維基百科將 AI 簡單定義為「由人製造出來的機器所表現出來的智慧」。而本研究歸納並認為，廣義的 AI 認知，即是要讓系統運作的更 Smart，並在使用系統之軟、硬體服務時，能更人性、友善、即時、便捷。

本研究命題研究結論，係透過針對國內北部地區綠色環境教育資源以及鄰近主要熱門觀光資源兩者間之遊憩/旅遊屬性暨空間區向關係，進行科學分析、歸納、回顧與釐訂，進而轉譯為綠色環境教育資源檢索規則庫後，再進一步透過資訊系統開發編程、測試過程，佈署為本研究命題永續綠色教育旅遊資源檢索 Goal-driven Retrieval AI-Chatbot 應用框架芻議。而本研究結論之應用與貢獻功能性角色，可就落實綠色社會責任、拋磚研究量能兩個層面來加以歸納：(一)落實環境教育與綠色社會責任：落實國人在規劃旅遊、遊憩或商業活動行程時，能在進行活動或享受遊憩/旅遊樂趣過程之外，能額外增加對社會和環境所造成影響的考量，對自然生態與人文環境之正向關懷，使環境資源所受到的衝擊減至最低的程度，進行一種對環境友善，促進生態和文化的理解，並能維護當地社區永續性利益契機、福祉的負責任旅遊或商業活動，對綠色及環境保護行動，採取主動推行、參與，實踐、傳承企業或個人之永續綠色責任(green responsibility)；(二)拋磚研究量能：於國內積極推動環教法落實且已將可親身感受、體驗式的實際環境場域中融入典型綠色、環境教育實施系統之際，環教設施資源認證制度及內涵，應可將國內 Ecotourism 因不恰當商業行銷之潛在問題，藉認證管理機制加以收斂，再透過認證環境教育設施資源與鄰近遊憩觀光資源之協力夥伴關係，共同推動國內綠色環教教育之永續經營。此外，本研究可誘發後續攸關整合國內觀光資源及綠色環境教育資源間區域性配套活動、智慧友善公共設施服務效能升級佈署、永續綠色環境教育機會營造、AI-Chatbot 實務導向應用等各領域研究量能之投入。

致謝

We express our gratitude to the National Ilan University of Taiwan (NIU-108 -先期-工 005) for funding this study.

參考文獻

- [1] 黃慧子 (2002), 生態旅遊綠色(環境)教育對環境行動意圖之影響, 碩士論文, 中國文化大學觀光事業研究所。
- [2] 周儒 (2001), 尋找一個綠色(環境)教育的實踐場所-環境學習中心」的需求與概念, 「中華民國九十年綠色(環境)教育國際學術研討會」論文集 (頁 72-80), 臺北市。
- [3] 宋秉明 (1998), 從生態觀光的觀點論台灣賞鯨活動的規劃方向。第六屆鯨豚生態與保育研討會-地理分佈與賞鯨潛力, 146-152。
- [4] Kaudushin, C. (2000). A Short Introduction to Social Network: A Non-Technical Elementary Primer, Cerpe Workshop in May 21-26 <<http://construct.haifa.ac.il/~cerpe/papers/kadushin.html>>.
- [5] Lin, N., Ensel, W.M., and Vaughn, J.C. (1981). Social resources and strength of ties: Structural factors in occupational status attainment, *American Sociological Review*, 46, pp. 393-405.
- [6] I-Cheng Chang (2019). Identifying Leading Nodes of PM2.5 Monitoring Network in Taiwan with Big Data-oriented Social Network Analysis., 19(12), 2844-2864
- [7] 陳世榮 (2013), 社會網絡分析方法: UCINET 的應用, 巨流圖書公司, 臺灣, 臺北。
- [8] 洪正明 (2007), 以社會網絡觀點探討網絡集中度對技術創新之影響-兼論專屬資產之調節效果, *人力資源管理學報*, 7(1), 第 87-108 頁。
- [9] 劉軍 (2009), 社會網絡分析法, 重慶大學出版社, 四川。
- [10] Kai Lempinen (2017). What are Chatbots and how they impact Service Management. <<http://www.lempinenpartners.com/what-are-chatbots-and-how-they-impact-service-management/>>.
- [11] 王傑民等 (2014), LINE 即時通訊軟體之通訊協定與安全性分析, 國立交通大學資訊工程系, 第二十四屆全國資訊安全會議, 政治大學, 臺灣, 臺北。
- [12] Ragunath, P. K., et al. (2010). Evolving a new model (SDLC Model-2010) for software development life cycle (SDLC). *International Journal of Computer Science and Network Security*, 10.1 (2010): 112-119.
- [13] 郭忠義等 (2015), "現代軟體工程:物件導向軟體發展策略, 博碩文化 (ISBN : 978-986-201-997-90), 臺灣, 臺北。
- [14] 張益誠等 (2018), 應用大數據(Big data)方法論初探國內環境教育與遊憩觀光資源間之協力網絡關係, 2018 資源與環境學術研討會, 第 164-174 頁, 大漢技術學院, 臺灣, 花蓮。

自然科學教育學習成效分析之探討—以實作營隊為例
Discussion on the Effectiveness of Natural Science Learning—A Case Study

羅玉蓁¹、蘇家儀¹、陳崇明¹、李兆鈺¹、王柏勳¹、葉志麟²、陳建良^{3*}

Yu-Zhen Lo¹、Jia-Yi Su¹、Cheng-Ming Chen¹、Zhao-Nyu Li¹、
Bo-Xun Wang¹、Chih-Ling Yeh²、Jian-Liang Chen^{3*}

1 國立善化高中 學生

Student, National Shan-Hua Senior High School

2 國立善化高中 教師

Teacher, National Shan-Hua Senior High School

3 國立善化高中 組長

Teacher, National Shan-Hua Senior High School

* Corresponding author: 1969liang@gmail.com

摘要

教育的目的自於文化知識傳承發展，現今全球化環境保護議題，如：溫室效應、臭氧層破壞、酸雨沉降等，已逐漸引起世人重視。但仍需持續為地球保護盡心，環境教育仍須加強推廣，由各點至線再擴及全面發展，增加執行力量，為居住環境盡力。

環境教育著重專業課程設計，使學生能逐漸從不討厭逐漸接受並喜歡，於吸取專業知識之餘，能發揮所長力行。自然科學為環境教育基礎，本研究以臺南市某國小三至六年級中、高級學生，實作營隊活動為例，探討學童自然科學教育學習成效之分析。

經實驗統計分析各主題全答對人數/總答題人數比為：魔幻萬花筒：20/21、彈跳青蛙：20/22、電流急急棒：15/15、滴管火箭：14/15、空氣砲：15/15、超大泡泡：10/15。各項比例均達 90% 以上（91%~100%），除了「超大泡泡」項因題目設計為主題內另有小群題目，故需所有題目均須答對才給分，故全題答對人數比例較低僅達 67%，但仍有明顯進步。另分析學生活動學習單顯示：學生除電流電路設計外，對於測驗答對比例達 73% ~100%；說明活動改善較差僅 20% ~87%。整體而言，學生多能說明活動主體內容，比例介於 60% ~95%，反思活動改善比例除空氣砲外，僅為 20% ~38%，探討其原因為各活單元之難易度、製作時間、活動效果等因素影響。

關鍵詞:自然科學、實作營隊、環境教育、學習成效分析

壹、前言

一、研究動機

教育為百年大計，無論從古代孔、孟的「人之初性本善」或荀子的「人之初性本惡」，皆顯示教育的重要。人類學習歷程中，學童可經由學習而行素其行為，內化其涵養^[1]漸而影響行為發展。近幾十年來，環境保護議題已跨越國界，解決世界環境危機最佳工具之一就是發展環境教育^[2]，環境教育的融入可以展現我國對世界環保與永續潮流的回應^[3]，為世界地球村盡一份心力。

自然科學為環境教育基礎，結合自然地理與人文地理，就有能力去了解人與環境及資源之間的交互作用^[4]。於推動環境教育課程過程，教材為最需要，其次為專業成長增能機會^[5]讓學生由不討厭至接受到有興趣推廣。環境服務學習教學活動課程，彼此相互切磋學習，合作達到小組目標，有較高參與課程意願^[6]。由於課業壓力下，國高中生學習以升學考試學科為主，環境教育的成果有下降趨勢^[7]。學校可以發展學校本位課程，發展適合教材，讓學生適性發展^[8]。經研究顯示，讓學生自我思考的教學方式，從回饋問卷中明顯發現學生在建立批判性、多元思考的能力上有所幫助^[9]。由學生傳達的知識能增加學生家長對水資源方面等環境知識的學習^[10]，可增加影響層面。

本研究為以國小三至六年級中、高級學生，實作營隊活動自然科學教育學習，經學習單、問卷，甚至是前後測，探討反饋，分析其數據的含意及探討其背後意義。

二、研究目的

- (一) 探討科學營隊學習效益。
- (二) 探討學童對基礎自然科學認識能力。
- (三) 分析學童問卷回饋內容。
- (四) 探究自然科學未來可應用環境教育範疇。

三、研究方法

透過影片播放、老師講課、學生動手做實驗，去探討學生對課程的吸收程度，「做中學、學中做」的學習成效，也觀察師生的互動及學生對此課程的參與度。

四、研究架構

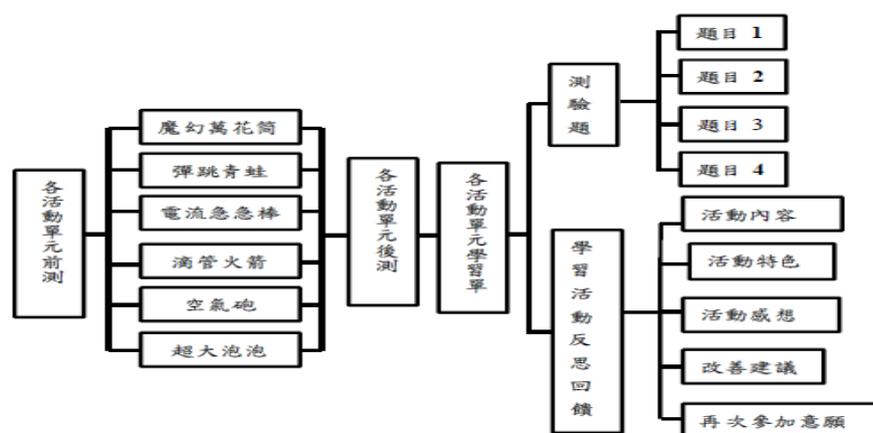


圖 1 研究架構圖

貳、研究方法

一、實驗活動

(一) 魔幻萬花筒

1、原理

透過鏡子反射原理，三面鏡子互相反射光線，且入射角等於反射角。兩面鏡子鏡面角度越小、越靠近，成像物體就重複愈多；反之，鏡面角度愈大，成像物體則重複愈少。

2、材料

材料包、剪刀、可彎吸管、透明片、彩色奇異筆、透明膠帶、厚紙板、打洞器。

3、步驟

- (1) 打開材料包，將彩色紙包覆在紙筒外側，並以透明膠帶固定。
- (2) 將鏡面發光片折成三稜鏡，亮面朝內，霧面朝外，在接縫處用透明膠帶固定，並塞入紙筒中。
- (3) 將透明小號圓片放入紙筒中，然後放入些許亮片，再將大號圓片放在紙筒上，並將蓋子蓋在紙筒上。
- (4) 將另一個有中心孔的塑膠蓋，蓋在紙筒的另一端，即可由中心孔觀察萬花筒內的變化。
- (5) 取一透明片，並使用彩色奇異筆隨意著色，可使用較鮮艷的顏色或對比色，盡量不要疊塗，以免透光後顏色偏暗。
- (6) 將繪製好的透明片，先剪成長條狀，再隨意剪成小碎片，碎片盡量不小於 0.5*0.5 公分。
- (7) 重複步驟(3)，並將步驟(3)中的亮片替換成步驟(6)的透明片，即可觀察另一種萬花筒樣式。
- (8) 取一厚紙板，在上方畫一個直徑 14 公分的圓，剪下後在上方繪製自己喜歡的圖案，並用打洞器在紙板上任一處打洞。
- (9) 取一可彎吸管，以可彎處為中心點，將長端剪成和短端一樣長。
- (10) 將步驟(3)中的東西取出，只留下蓋子，並將吸管其中一端，在距洞口一指節處貼上透明膠帶，另一端插上紙板，圖案須朝內。
- (11) 旋動紙板，即可觀察自己所繪製的圖案，在萬花筒內的變化。
- (12) 嘗試正、反旋動紙板，觀察在萬花筒內圖樣的變化。

(二) 彈跳青蛙

1、原理

因橡皮筋被拉長，彈力位能儲存於橡皮筋中，鬆手後則能量釋放，轉成彈跳所需的動能，且運用作用力與反作用力。

2、材料

橡皮筋、PP板(塑膠瓦楞板)、剪刀、美工刀、直尺、絕緣膠帶。

3、步驟

- (1) 取一PP板，裁切出兩塊4*10公分的長方形，並在每一瓦楞板底部切出兩道等距，且深1公分的切口。
- (2) 將兩片瓦楞板對齊，且中間留有一些空隙，再使用絕緣膠帶黏貼，黏貼1~3層。
- (3) 將一條橡皮筋套入兩片瓦楞紙板的切口中，即完成跳跳板的製作。
- (4) 將跳跳板扳開，且反向折疊後放置於桌面上，放開手後，跳跳板就會跳起。

(三) 電流急急棒

1、原理

利用電流通路概念，當細鐵絲碰觸到關卡時，形成通路，則使蜂鳴器及燈泡產生動作。

2、材料

鐵絲、蜂鳴器(3V)、電池和(3V)、3號電池、單芯電線(1.2mm)、鱷魚夾導線(雙頭)、電焊槍(含焊錫)、熱熔膠槍(含熱熔膠條)、PP板、開關、LED燈珠(3V)、尖嘴鉗、剪刀、美工刀、絕緣膠布。

3、步驟

- (1) 圖2組裝說明圖，依圖示將所有物品接起，可使用電焊槍或熱熔膠槍將其焊住或固定(黑線為負、紅線為正)。
- (2) 將鐵絲凹折成自己所設計的關卡圖形，並利用細鐵絲，將其中一端凹成有圓形，但要留有缺口。
- (3) 圖1中，5和7分別接於關卡及細鐵絲棒。
- (4) 利用PP板設計一個盒子，將線路收於盒中，並使關卡、開關、LED燈泡、蜂鳴器、鐵絲棒置於盒上，即完成電流急急棒。

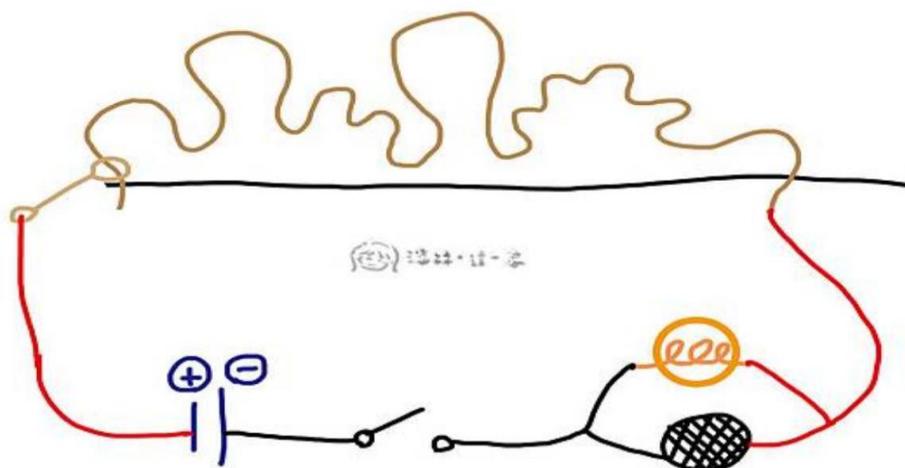


圖 2. 電流急急棒組裝說明圖^[11]

(四) 滴管火箭

1、原理

用吸管吹氣於瓶中，使空氣被擠壓，而使火箭射出，並呈現慣性定律。

2、材料

塑膠滴管、寶特瓶、可彎吸管、彩色紙、剪刀、透明膠帶(18mm)、雙面膠(18mm)、熱熔膠槍(含熱熔膠條)。

3、步驟

- (1) 將寶特瓶蓋鑽洞，洞口恰為吸管口徑大小。
- (2) 將可彎吸管短端插入瓶蓋，並用熱熔膠封口，將瓶蓋旋回，即完成發射台。
- (3) 將瓶身鑽取一個洞，其符合吸管口徑，插入吸管，用熱熔膠封住縫隙。
- (4) 取塑膠滴管，下端 0 刻度處剪斷，保留上方，使其可套在可彎吸管上。
- (5) 用彩色紙剪一 3*3 公分的正方形，斜角對折後剪開，變成兩個三角形，並分別對稱黏於滴管下端，當作尾翼，即完成滴管火箭。
- (6) 於吸管吹氣，看滴管火箭是否能成功發射。

(五) 空氣砲

1、原理

當瓶中空氣受到擠壓而通過瓶口時，瓶口中心的空氣流速較周圍空氣快，所以使之快速旋轉而成為煙圈狀。

2、材料

寶特瓶、剪刀、美工刀、絕緣膠帶、球型氣球。

3、步驟

- (1) 先用美工刀在寶特瓶底部切出一個切口，再用剪刀將底部剪掉，但底部邊緣須預留 0.5 公分。
- (2) 先將球型氣球打一個結，並用剪刀在對半處剪開。
- (3) 將切半的氣球套在寶特瓶底部，並用絕緣膠帶固定、黏緊。
- (4) 最後將瓶蓋旋出，即完成空氣砲。
- (5) 檢視接縫處是否有裂痕漏氣？測試效果。
- (6) 測試氣球彈性。

(六) 超大泡泡

1、原理

利用介面活性劑，搭配增稠劑、助溶劑、檸檬酸、小蘇打及保濕劑，調配出泡泡水。

2、材料

木棍、量杯(50ml&1000ml)、增稠劑、攪拌棒、洗碗精、溫水、藥用酒精、檸檬酸、小蘇打、甘油、水桶、布條、電子秤、束帶、螺帽、線鋸。

3、步驟

- (1) 將 3.0 克增稠劑、20ml酒精加入 1000ml的量杯中，並攪拌均勻。
- (2) 再加入 50ml洗碗精，持續攪拌。
- (3) 依序加入 0.5 克檸檬酸、1.0 克小蘇打、5.0ml甘油，攪拌均勻。
- (4) 將量杯中的液體及 800ml溫開水倒入水桶中，以慢速攪拌 10 分鐘，避免產生許多小氣泡。
- (5) 靜置 1~2 小時後，即完成泡泡水。
- (6) 利用線鋸，將木棍鋸成等長的兩根木棍。
- (7) 取大概 110 公分的布條，將其綁在木棍前端，且形成倒三角形的形狀。
- (8) 在倒三角底端部分穿入螺帽，並打結固定。
- (9) 最後使用束帶固定布條與木棍前端，即完成泡泡拉取器。
- (10) 將泡泡拉取器浸泡於泡泡水中後，使拉取器完全吸取泡泡水。
- (11) 取出泡泡拉取器，將拉取器撐開，觀察是否有泡泡膜。
- (12) 若有泡泡膜，則可嘗試拉出泡泡；若無泡泡膜，則重新沾取泡泡水。
- (13) 舉起泡泡拉取器，並向後走，則可拉出巨大泡泡。
- (14) 觀察泡泡大小。
- (15) 可相互比較測試巨大泡泡存在時間。
- (16) 可調整步驟(1)至(4)配製比例，取得最佳黃金比例。
- (17) 調整拉取器布條及材質。
- (18) 視當時風吹與位移方向，舉起泡泡拉取器，拉出巨大泡泡。

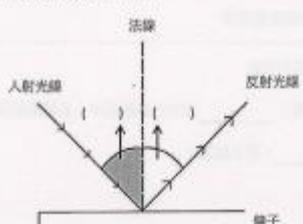
二、活動學習單

善糖國小科學冬令營
魔幻萬花筒學習單

日期:110.02.01 年 班 姓名: _____

1. 鏡子如何擺放能使成像最多?
 兩者夾 60° 兩者夾 90° 兩者平行擺放

2. 請寫入射角、反射角



3. 請寫下對此實驗的想法



圖 3 魔幻萬花筒活動學習單

善糖國小科學冬令營
彈跳青蛙學習單

日期:110.02.01 年 班 姓名: _____

1. 下列何者不屬於作用力與反作用力?
 車子緊急剎車, 乘客會向前傾
 用力打人, 自己的手也會痛
 籃球撞到籃框後會反彈

2. 請填寫動能&彈力位能
 因橡皮筋被拉長, _____ 儲存於橡皮筋中, 且轉換成彈跳所需的 _____, 使之跳躍。

3. 請寫下對此實驗的想法



圖 4 彈跳青蛙活動學習單

善糖國小科學冬令營
電流急急棒學習單

日期:110.02.02 年 班 姓名: _____

1. 若按下開關, 何者能使燈泡發亮?
   

2. 請設計電流急急棒路線

3. 請寫下對此實驗的想法



善糖國小科學冬令營
超大泡泡學習單

日期:110.02.03 年 班 姓名: _____

1. 肥皂及清潔劑屬於下列何種東西?
 片面活性劑 界面活性劑 假面活性劑

2. 為什麼會形成泡泡?
 表面張力 浮力 壓力

3. 泡泡會有顏色是因光的什麼作用?
 反射作用 折射作用 干涉作用

4. 泡泡分子由哪兩端組成?
 親水端 清潔端 親油端 李四端

5. 請寫下對此實驗的想法



參、結果與討論

(一) 學習效果統計與分析

對參加活動學生們，進行科學實驗專業知識領域相同題目之「前測」與「後測」，以比較分析學習效果，各主題項目名稱、答對題數、前測人數、後測人數、學習效果人數、學習效果比例等之統計分析，如表 1 所示。經表可顯示學生們於後測全題答對比例明顯提升，學習效果比例達 76%~67%。

表 1 科學實驗活動學習效果統計分析表

項次	科學實驗活動	答對題數	前測人數 (A)	後測人數 (B)	學習效果比例 (%) (C=B/各項次 ΣB)
一	魔幻萬花筒	0	3	0	0
		1	8	0	0
		2	6	1	5
		3	4	20	95
二	彈跳青蛙	0	2	0	0
		1	13	2	9
		2	7	20	91
三	電流急急棒	0	3	0	0
		1	7	0	0
		2	5	15	100
四	滴管火箭	0	1	1	7
		1	12	0	0
		2	2	14	93
五	空氣砲	0	3	0	0
		1	5	0	0
		2	7	15	100
六	超大泡泡	0	5	2	13
		1	10	3	20
		2	0	10	67

以各實驗主題後測全題答對人數-比例分析如圖 7 所示各主題全答對人數/總答題人數比為：魔幻萬花筒：20/21、彈跳青蛙：20/22、電流急急棒：15/15、滴管火箭：14/15、空氣砲：15/15、超大泡泡：10/15。各項比例均達 90% 以上 (91%~100%)，除了「超大泡泡」項因題目設計為主題內另有小群題目，故需所有題目均須答對才給分，故全題答對人數-比例較低僅達 67%，但仍有明顯進步。

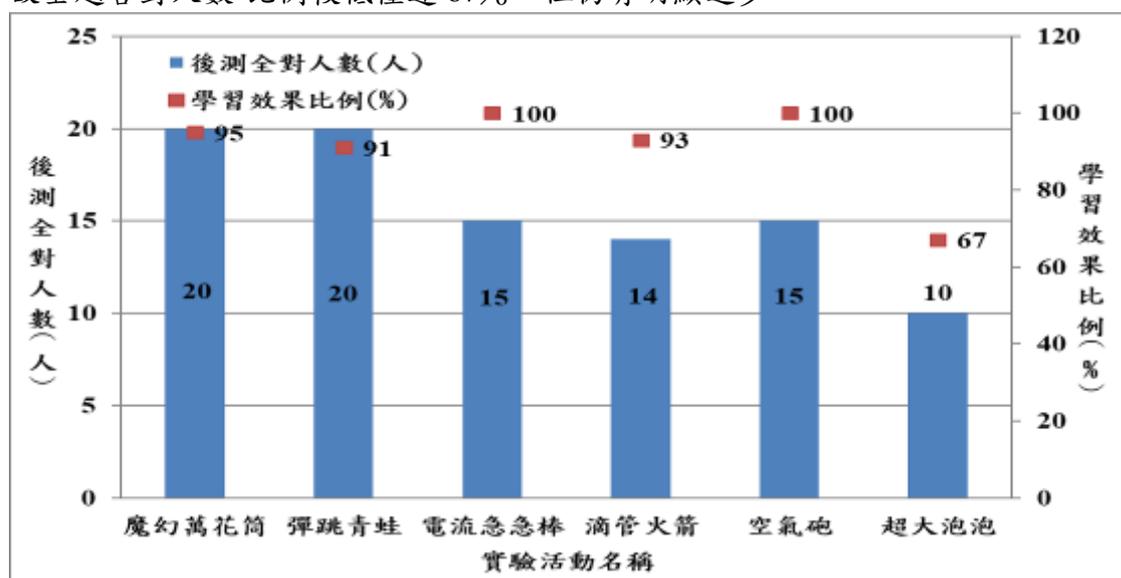


圖 7 各科學實驗主題後測全題答對人數-比例分析圖

(二) 各主題科學實驗活動學習單統計分析

於活動後由參加學生填寫各主題科學實驗活動學習單（如圖 3 至圖 6），各主題活動統計結果分析如表 2 至表 7。茲分別討論如下：

表 2 魔幻萬花筒活動學習單統計分析表（三、四年級生計 21 人）

學習單內容		答對人數	百分比%
題目 1		16	76
題目 2		20	95
學習活動 反思回饋	概略說明活動	15	71
	敘述活動特色	13	62
	陳述活動感想	20	95
	說明活動改善	8	38
	再參加意願	13	62

從表 2 分析表可顯示學生對題目 1（選擇題型）及題目 2（圖形填充題型）較能接受，答對人數百分比 76% 和 95%。學習活動反思回饋之各類（概略說明活動、敘述活動特色、陳述活動感想、再參加意願）為 62% ~95%，顯示具有高度回饋興趣；惟「說明活動改善」可能因需思考敘述說明較麻煩或不願說明，故僅 38%。

表 3 彈跳青蛙活動學習單統計分析表（三、四年級生計 22 人）

學習單內容		答對人數	百分比%
題目 1		17	77
題目 2		20	91
學習活動 反思回饋	概略說明活動	17	77
	敘述活動特色	17	77
	陳述活動感想	15	68
	說明活動改善	5	23
	再參加意願	10	45

從表 3 分析表顯示學生對題目 1（選擇題型）及題目 2（填充題型）較能接受，答對人數百分比 77% 和 91%。學習活動反思回饋之各類（概略說明活動、敘述活動特色、陳述活動感想）為 68% ~77%，顯示具有高度回饋；惟「說明活動改善」可能因需思考敘述說明較麻煩，故僅 23%，「再參加意願」推估因活動較簡單僅 45% 有意願。

表 4 電流急急棒活動學習單統計分析表（五、六年級生計 15 人）

學習單內容		答對人數	百分比%
題目 1		11	73
題目 2		0	0
學習活動 反思回饋	概略說明活動	8	53
	敘述活動特色	14	93
	陳述活動感想	14	93
	說明活動改善	3	20
	再參加意願	6	40

從表 4 分析表顯示學生對題目 1（選擇題型）較能接受，答對人數百分比 73%；題目 2 因屬設計題型，學童知識未達標準且較靈活需思考，因此無人答對。學習活動反思回饋之各類（敘述活動特色、陳述活動感想）皆為 93%，顯示具有高度參與意願；惟「概略說明活動」、「說明活動改善」、「再參加意願」可能因電流主題較為抽象且需思考敘述說明等原因，故僅 53%、20%、40%，比例較低。

表 5 滴管火箭活動學習單統計分析表（五、六年級生計 15 人）

學習單內容		答對人數	百分比%
題目 1		15	100
題目 2		14	93
學習活動 反思回饋	概略說明活動	9	60
	敘述活動特色	12	80
	陳述活動感想	13	87
	說明活動改善	3	20
	再參加意願	8	53

從表 5 分析顯示學生對題目 1 及題目 2（選擇題型）較為簡易，答對人數百分比 100% 和 93%。活動反思回饋各類（概略說明活動、敘述活動特色、陳述活動感想）為 60% ~87%，顯示學生具高度參與；惟「說明活動改善」可能因需回憶思考及文字敘述說明較麻煩，故僅 20%，因活動須個人技巧及肺活量，「再參加意願」僅 45% 有意願。

表 6 空氣砲活動學習單統計分析表（五、六年級生計 15 人）

學習單內容		答對人數	百分比%
題目 1		15	100
題目 2		13	87
學習活動 反思回饋	概略說明活動	10	67
	敘述活動特色	11	73
	陳述活動感想	12	80
	說明活動改善	11	73
	再參加意願	5	33

從表 6 分析顯示學生對題目 1 及題目 2（選擇題型）較為簡易，答對人數百分比 100% 和 87%。活動反思回饋各類（概略說明活動、敘述活動特色、陳述活動感想、說明活動改善）為 67% ~80%，顯示學生具高度參與；因活動製作過程較繁瑣，「再參加意願」僅 33% 有意願。

表 7 超大泡泡活動學習單統計分析表（五、六年級生計 15 人）

學習單內容		答對人數	百分比%
題目 1		13	87
題目 2		12	80
題目 3		3	20
題目 4		7	47
學習活動 反思回饋	概略說明活動	10	67
	敘述活動特色	13	87
	陳述活動感想	13	87
	說明活動改善	5	33
	再參加意願	8	53

從表 7 分析顯示學生對題目 1 及題目 2（選擇題型）較為簡易，答對人數百分比 87% 和 80%；題目 3 及題目 4 因屬較為專業且易混淆，答對率較低僅 20% 和 47%。活動反思回饋各類（概略說明活動、敘述活動特色、陳述活動感想）為 67% ~87%，顯示學生具高度參與回饋；「說明活動改善」可能因需思考敘述說明專業化學理論較麻煩，故只有 33%；因活動過程需調整配製溶液及製作泡泡拉取器較繁瑣，「再參加意願」僅 53% 有意願。

(三) 各主題科學實驗活動學習單內容綜合分析

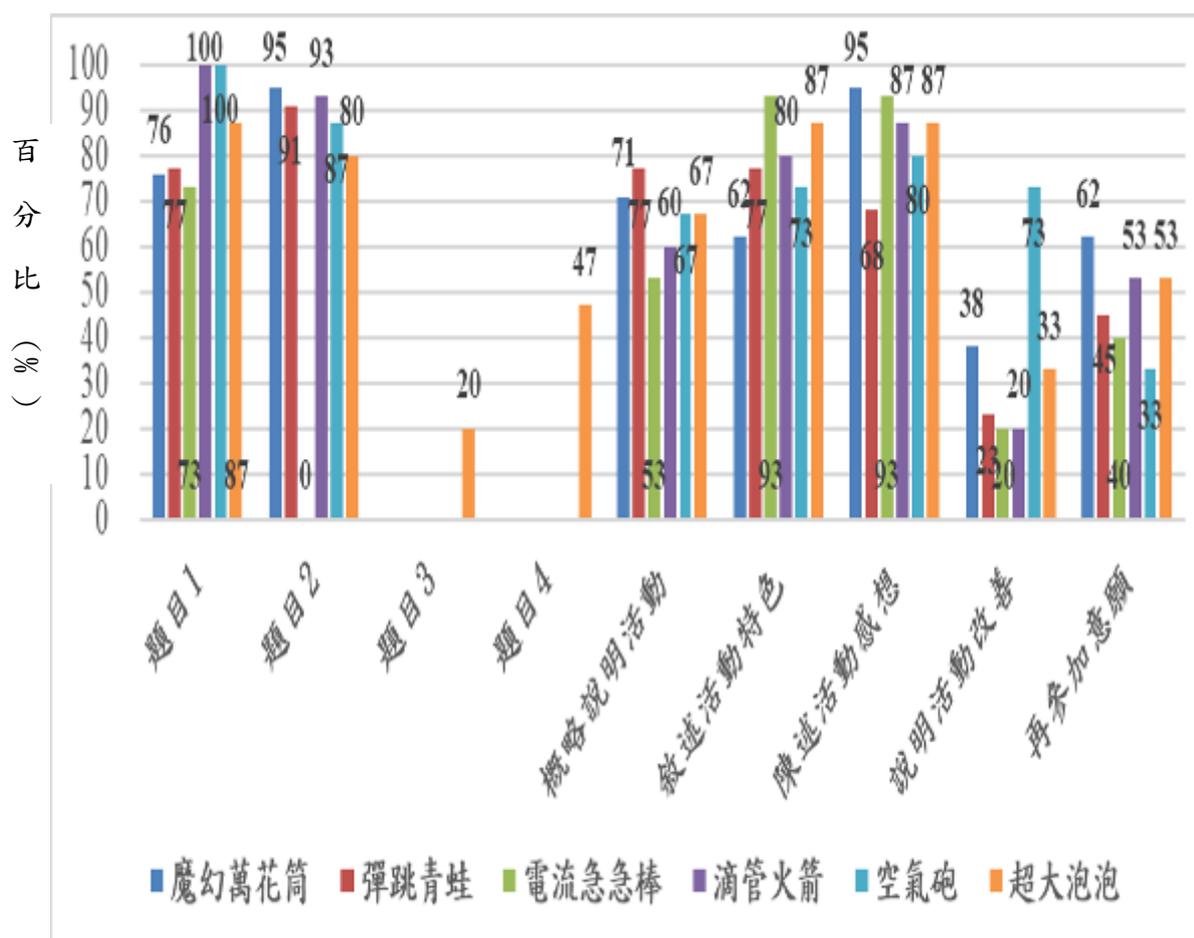


圖 8 各主題科學實驗活動學習單統計綜合分析圖

各主題科學實驗活動學習單統計綜合分析如圖 8 顯示：

1. 測試題目：

學生於各活動主題學習單，除「電流急急棒」活動題目 2 因屬設計題型，學童知識未達標準且需思考，因此無人答對；「超大泡泡」活動題目 3 及題目 4 因屬較為專業且易混淆，答對率較低僅 20% 和 47% 較為低外，其他以選擇題型及填充題型測試題目，答對率題測驗答對比例達 76% ~100%。

2. 學習活動反思回饋內容分析：

分析各活動反思回饋類別中，除「電流急急棒」活動較為抽象，其「概略說明活動」僅 53% 外，整體而言，各活動之「概略說明活動」、「敘述活動特色」、「陳述活動感想」三項皆可達為 60% ~95%，顯示學生具高度參與回饋。

「說明活動改善」除「空氣砲」活動引起興趣達 73% 外，其他活動可能因需思考敘述說明專業自然學科理論及撰寫字詞內容，百分比較低，故只有 20% ~38%。

「再參加意願」需視各活動過程與學生生活環境有關，另活動的難易度、製作時間、活動效果等因素，僅 33% ~62% 有意願。

肆、結論

一、結論

(一) 科學實作營隊學習效益良好

本活動對參加學生們，進行光學、力學、電學、化學等自然學科領域，進行相同題目之「前測—教學—後測」活動，以比較分析學習效果。經統計可顯示學生們於後測全題答對比例明顯提升，學習效果比例達 76%~67%，足以證明科學實作營隊對於學習具有正面效益。

(二) 思考學生可接受學童對基礎自然科學傳授知識之教材、課程、方法與技巧

本活動隊參加學生們，進行相關自然學科領域進行前測，全答對比例（活動前測全答對人數/總參加人數*100%）偏低，各活動主題為：魔幻萬花筒：19%（4/21）、彈跳青蛙：32%（7/22）、電流急急棒：33%（5/15）、滴管火箭：13%（2/15）、空氣砲：47%（7/15）、超大泡泡：0%（0/15）尚待提升，應可加強自然科學領域知識，多方思考學生可接受傳授知識之教材、課程、方法與技巧。

(三) 分析學童問卷回饋內容分析

經填寫活動學習單分析結果，學生對於選擇題型及填充題型測試題目可能較為簡易且書寫方便，多能答對接受；但對於需多思考之設計題型，仍有相當增進空間。

各活動之「概略說明活動」、「敘述活動特色」、「陳述活動感想」三項皆較能發揮，顯示學生具高度參與回饋；「說明活動改善」因需思考逆處且敘述說明及撰寫字詞內容，尚可增進；「再參加意願」需視活動的特性，以吸引學生再次參與。

(四) 探究自然科學未來可應用環境教育範疇

本活動包括光學、力學、電學、化學等自然學科領域，未來可應用於環境教育推廣，包括物理、化學、生物、生態等之認知、觀察、解說技巧能力。

二、建議與改善

(一) 配合對象年齡

在部分學習單的題目中，其答對率較低，學生的書寫及思考邏輯與原先設計的理念不同，可逐步引導，以達目的。或是改變學習單設計，以配合國小生的思考模式

(二) 未來實驗改善方向

可觀察學生較喜歡哪種實驗，將實驗重新設計，搭配自然環境議題，並說明其中含意，傳達更多教育理念。

誌謝

感謝大漢技術學院舉辦資源與環境學術研討會及協助論文發表行政工作。

參考文獻

- [1] 吳兆雄、陳映伶(2015)：國小學童對防災的認知、態度與行為之研究—以員林國小為例。2015 資源與環境學術研討會論文集彙編，308-314，大漢技術學院，花蓮。
- [2] 王鑫(1994)：環境保護教育。環境教育季刊 23 期，5-9。
- [3] 張子超(2005)：九年一貫課程環境教育能力指標的涵義與架構。環境教育月刊，139、5-15。
- [4] 曾琬婷(2015)：以關注本位採用模式探討臺北市國中地理教師關注環境教育議題融入教學之研究。2015 資源與環境學術研討會論文集彙編，261-277，大漢技術學院，花蓮。
- [5] 李岱倫、周儒(2015)：探討臺灣童軍運動推動環境教育現況及未來發展需求。2015 資源與環境學術研討會論文集彙編，291-305，大漢技術學院，花蓮。
- [6] 賴俊憲(2015)：高中生於環境服務學習培育解決環境問題能力之探討-以育成高中公園養護服務隊為例。2015 資源與環境學術研討會論文集彙編，337-352，大漢技術學院，花蓮。
- [7] 王順美(2004)：臺灣地區國高中全校式經營環境教育現況之探討。師大學報，科學教育類，49(2)，87-106。
- [8] 吳兆雄、王毓懋(2020)：永續水資源教學對國小學童「水資源」認知與使用行為影響之研究—以彰化縣大興國小為例。2020 資源與環境學術研討會論文集彙編，275-285，大漢技術學院，花蓮。
- [9] 梁明煌、顏士雄(2015)：全球環境變遷與永續發展通識課程教學與評鑑。2015 資源與環境學術研討會論文集彙編，307-319，大漢技術學院，花蓮。
- [10] 林佩薇(2005)：「中小學生將環境知識傳遞給家長可行性之探討-以水資源教育為例」，國立高雄師範大學環境教育研究所碩士論文。
- [11] 滾妹這一家部落格。挑戰驚心動魄一刻！電流急急棒DIY(方便收納進階版)。2016年3月9日，取自<https://www.kidsplay.com.tw/learn/content/314#.YE4IT9IzYdV>。

利用鐵二氧化鈾氣凝膠降解水中諾氟沙星之研究 Degradation of norfloxacin in solution by iron cerium oxide aerogel

楊承翰^{1*} 張章堂²

Cheng-Han Yang¹ Chang-Tang Chang²

1 國立宜蘭大學環境工程學系 大學生

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: tommy156499@gmail.com

摘要

近年來因抗生素藥物的發明及改良，導致藥物的濫用且因個人身體吸收能力的不同，因此多餘的藥物就會隨著人體所排放至衛生下水道或污水系統之中。為有效去除個人防護藥品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)排放至水體導致污染，目前各類抗生素污染物處理技術可分為三類，分別為吸附法、生物處理法及高級氧化技術等，其中處理時間最長的是生物處理法，且生物處理法須聯用其他氧化技術方可對抗生素污染物有效的去除，吸附法則是因為吸附處理成本較高，且不易回收再生，目前高級氧化技術之去除污染物效率較高且可去除之範圍較廣，故本研究選擇高級氧化技術進行抗生素處理。

本研究利用甲基纖維素合成製備三維結構之氣凝膠，透過檸檬酸之醛官能團與甲基纖維素結構表面之羧酸基團結合後，透過分子間高強度結合力和鍵結力，可產生穩固三維結構的氣凝膠，透過分子間大量聯結以達成疏水性能，並摻雜不同含量的 Fe-CeO₂，提供有效活性區，以利降解抗生素等污染物，為瞭解鐵含量對於降解諾氟沙星(Norfloxacin, NF)實驗使用 4% Fe-CeO₂ 氣凝膠，投加量為 1.0g L⁻¹，過硫酸鈉(Na₂S₂O₈)投加量為 0.1g mg/L，諾氟沙星為 2 ppm 時，得知此種材料處理效率為 60%。未來將加入不同氧化劑與 MOF 等觸媒增加其氧化能力及處理效率，藉由觸媒產生電洞提供額外氧化的能力，將污染物氧化成其他物。

關鍵詞：光催化降解、諾氟沙星、鐵二氧化鈾氣凝膠、Fe-CeO₂

壹、前言

隨著醫療技術的進步，人們一直追求的長命百歲不再是遙不可及的夢想，醫療藥物的開發及應用，多數的疾病都可以用藥克服。因抗生素的出現大幅延長人類存活的時間，製藥業因此獲得高度的蓬勃發展，各類新興藥物與抗生素相繼開發出來，但近幾年來已出現藥物濫用的問題，多數的藥品在藥物回收觀念宣導不周全的情況下，輕易的藉由垃圾、水槽、馬桶等方式丟棄，導致地下水及飲用水源被污染，如圖 1 所示。這些污染隨著食物鏈的傳遞容易傳遞，且毒性累積至生物體內，最終導致人們健康遭受到迫害 [1]。

藥物和個人衛生保健用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是近 20 年環保學者專家特別矚目之另一類水體環境污染物。PPCPs 可依其用途區分為兩大類化學物質，前者包含一般及處方籤用藥以及營養補充劑(nutraceuticals，如維生素、礦物質、天然藥物成分等)，而目前被認為有可能對水體環境產生衝擊而較被關注者包含抗生素(antibiotics)、止痛與消炎劑(analgesics, anti-inflammatories)、避孕或生理用類固醇荷爾蒙(steroid hormones)、抗憂鬱藥(anti-depressants)、血脂調節劑(lipid regulators)、 β -阻斷劑(β -blockers；利用阻斷 Beta 交感神經在心臟的作用，以達到降低心跳和血壓)、抗癲癇劑(anti-epileptics)、抗組織胺(anti-histamine)等。

PPCPs 使用對象不僅限於人類而已，亦包括寵物及畜、漁產生物，由於具有相對較高之水溶性，最終將直接或間接地透過不同途徑留滯於土壤或進入地表水體與地下水環境。例如藥物可透過人體之排泄或過期者直接丟棄於馬桶而進入化糞池再進入下水道系統，而一般污水處理廠之二級生物處理通常無法有效地將其去除，因此很容易在其放流水或其下游水域檢出。

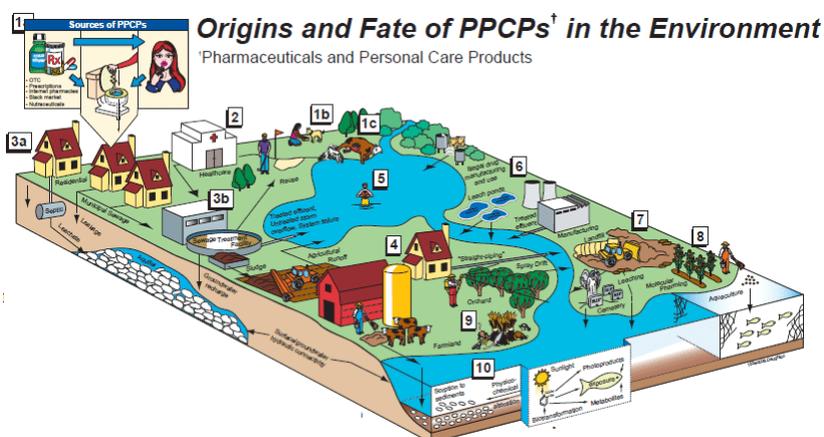


圖 1 污染傳遞示意圖(PPCPs) [2]

(一) 含抗生素污染現況

抗生素因為藥物濫用及不當的處理方法，導致部分抗生素藥物隨著滲漏水或是個人人體吸收能力的不同，藉由尿糞隨著污水排出。Vo 等人於 2016 年對胡志明市 39 家醫療機構廢水進行調查。結果發現，所有廢水樣品中均存在 7 種流行的抗生素，如磺胺甲噁唑($2.5 \pm 1.9 \mu\text{g L}^{-1}$)，諾氟沙星($9.6 \pm 9.8 \mu\text{g L}^{-1}$)，環丙沙星($5.3 \pm 4.8 \mu\text{g L}^{-1}$)，氧氟沙星($10.9 \pm 8.1 \mu\text{g L}^{-1}$)，紅黴素($1.2 \pm 1.2 \mu\text{g L}^{-1}$)，四環素($0.10 \pm 0.02 \mu\text{g L}^{-1}$)，甲氧苄啶($1.01 \pm 0.09 \mu\text{g L}^{-1}$)。另一方面，結果顯示，在污水處理廠中，只有 64% 的醫療機構使用傳統的活性污泥技術，且受調查污水處理廠的 18% 污水樣本已超過國家標準限值。

Zhu 等人在 2018 於中國浙江省一家製藥廠附近土壤分析到抗生素，且大部分是喹諾酮類(如氧氟沙星、左氧氟沙星、諾氟沙星和環丙沙星)，然而他們在廠區下游河流區域採集水樣也發現低濃度的抗生素。然而 Zhu 等人曾對抗生素季節性變化做進一步研究，發現喹諾酮類對於土壤吸附能力是較差的，不容易被土壤所吸附，導致滲透至更深的土壤層或是地下水[3]。Wang 等人在 2018 年研究了中國沿海地區海水養殖漁業的底層土壤及放流水，並在河口沉積物中取樣，發現了四環素、磺胺、氯黴素等高達 50 多種不同的抗生素，尤其是四環素、氯黴素、鏈黴素、磺胺和氟喹諾酮佔了大多數的比例[3]。

(二) 國內外處理含抗生素各種技術

(1) 生物處理法

生物處理法包含好氧生物處理、厭氧生物處理以及厭氧與好氧之複合處理技術，常見的處理方法像是活性污泥法、生物氧化法、生物膜法以及人工濕地法，其原理主要是透過微生物代謝作用將有機物分解去除。但是由於抗生素廢水含有生物毒性較強之因素，導致在生物處理方面須與其他技術複合使用[4]。[10]

(2) 吸附法

吸附法最常見的方式就是利用活性碳與生質碳最為常見[5]。生質碳是一種黑色粉末或顆粒狀的物質，且有不溶於水與有機及無機溶劑之特性，可以在廣泛的 pH 範圍中與多種有機或無機溶劑在高溫高壓下穩定使用，對非極性物質進行選擇性吸附，其表面之羧基官能團(-COOH)、羥基官能團(-OH)和氨基官能團(-NH₂)還可產生催化作用[6]。其材料具有較大比表面積、豐富的微孔隙結構、體積小、穩定度高與吸附能力強之特色，被廣泛應用於許多環保領域。[10]

(3) 高級氧化技術

高級氧化技術又稱之為化學氧化法，通常使用物理或是化學之處理方法，使用高級氧化劑或各式觸媒與有機污染物反應產生出化學活性較高的羥基自由基，羥基自由基可將有機污染物降解或是礦化成較低污染性質的 CO₂、H₂O 或是其他中間產物。高級氧化技術為目前大部分人們選擇原因為其技術之去除污染物效率較高且可去除之範圍較廣，然而其可分為直接氧化與觸媒催化氧化，直接氧化的部分通常因為本身具有較高氧化能力或是接收到外在較高能量的轉移，可直接將水進行電/熱分解，並產生出羥基自由基或是其他氧化能力之物質，將污染物直接氧化去除。而另一種則是本身污染物分子結構較穩定，則會添加觸媒或是氧化劑增加其氧化能力，藉由觸媒產生電洞提供額外氧化的能力，將污染物氧化成其他物質[7]。[10]

表 1 各種技術原理與特點及缺點

技術原理	技術特點	技術缺點
生物處理法	透過微生物代謝作用將有機物分解去除。	抗生素廢水含生物毒性較強之因素，導致在生物處理方面須與其他技術複合使用。
吸附法	材料具有較大比表面積、豐富的微孔隙結構、體積小、穩定度高與吸附能力強之特色。	原料成本高及再生後損失大等缺點，使其大量使用時較不經濟。
高級氧化技術	使用高級氧化劑或各式觸媒與有機污染物反應產生出化學活性較高的羥基自由基，羥基自由基可將有機污染物降解或是礦化成較低污染性質的 CO ₂ 、H ₂ O 或是其他中間產物。	觸媒催化降解水中有機污染物所使用之光源要求較高，觸媒可能造成二次污染。

(三) 解決方法及目的

本研究選擇光催化的降解方式是考慮到其獨特性質，利用特定光源作用可使光觸媒在原子上的電子躍遷，產生電子及電洞。污染物部分可以利用強氧化作用的電洞被降解去除。

現今水體中抗生素污染物問題日益嚴重，這些抗生素物質普遍存在於已處理或未處理之污水中，造成環境污染，尤其是氟喹諾酮類的諾氟沙星。本研究中，利用光沉積法改質 CeO_2 奈米材料，並使用甲基纖維素做成三維氣凝膠，並加入檸檬酸以增加其抗溶解能力，使其增加可回收性能並且重複使用，能減少奈米材料污染水源的機會，透過光催化降解技術，探討各種材料和影響參數，並建置最佳降解研究架構。

溶膠-凝膠反應是形成三維多孔網絡結構的關鍵步驟。通過凡德瓦力、氫鍵、疏水或電子鍵結等物理相互作用凝膠而交聯起來。但由於 MC 分子鏈中羥基數量減少，使纖維素溶液的凝膠化變得困難，造成氣凝膠的機械強度下降。因此在凝膠的製備過程中，需要加入有機聚合物來提高氣凝膠的力學性能[8]。

貳、實驗方法

(一) 化學藥品、試劑及設備

檸檬酸(Citric acid)購自Nihon Shiyaku (Japan)，甲基纖維素(Methylcellulose)，二氧化鈾(CeO_2)購自Nihon Shiyaku (Japan)，硫酸亞鐵($\text{Fe}-\text{C}-\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)購自Nihon Shiyaku (Japan)，過硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)購自Nihon Shiyaku (Japan)，所有其他化學品均為本地供應商所提供的試劑級藥品。

本研究所使用到之研究設備彙整如下所示：

- 1.超純水製造機：Elga Inc.，型號 0R007XXM1。
- 2.泛用式烘箱：Cheng Sang Inc.，型號 COV 402。
- 3.紫外燈管：臺灣飛利浦股份有限公司，波長為 254nm。
- 4.塑膠注射筒(6 mL)：日本 TOP 公司。
- 5.濾頭(22 mm PES)：傳峰企業有限公司。
- 6.磁石攪拌器：CORNING Inc.，型號 420D。
- 7.直筒反應器(直徑:7cm)：和裕儀器股份有限公司。
- 8.低溫循環水槽：登盈儀器有限公司，型號 D-610。

(二) 光沉積法製備 Fe-CeO₂

本研究參考 Dimitrova 等人於 2018 年利用光沉積法負載鉑及銅於二氧化鈾上[9]。先將亞硝酸鐵融入超純水中，確認溶解後，將液體加入二氧化鈾粉末，加入磁石利用磁石攪拌器均勻混合，放入紫外光反應器內(254nm)，照射紫外光持續 12 小時。結束後，將材料利用超純水及酒精反覆洗滌數次，利用幫浦及濾紙過濾，再將過濾後的固體拿去烘箱內乾燥溫度設定 80 度持續 4 小時，乾燥後的固體物，利用瑪瑙研磨器，均勻研磨成

細小顆粒，並利用篩網過濾，即可得到 Fe-CeO₂ 奈米複合材料。

$$\text{Fe} = \text{FeC}/(\text{FeC} + \text{Ce}) * 100\% \quad (1)$$

其中

Fe: 材料含鐵含量(%)

FeC: 亞硝酸鐵使用重量

Ce: CeO₂ 使用重量

(三) 氣凝膠製備

首先，將 7 克甲基纖維素和 7 克檸檬酸在 70°C 下逐漸加入到 70 mL 之去離子水中攪拌 30 分鐘，直至得到均勻白色的甲基纖維素與檸檬酸水溶液，此時內部甲基官能團和檸檬酸已經產生交聯情形。之後將溶液轉移到 70 毫升的塑料試管中，並送入冰箱的冷凍庫中靜置 24 小時，最後並送進冷凍乾燥設備中放置 3 天的時間，詳細流程如圖 2 所示。

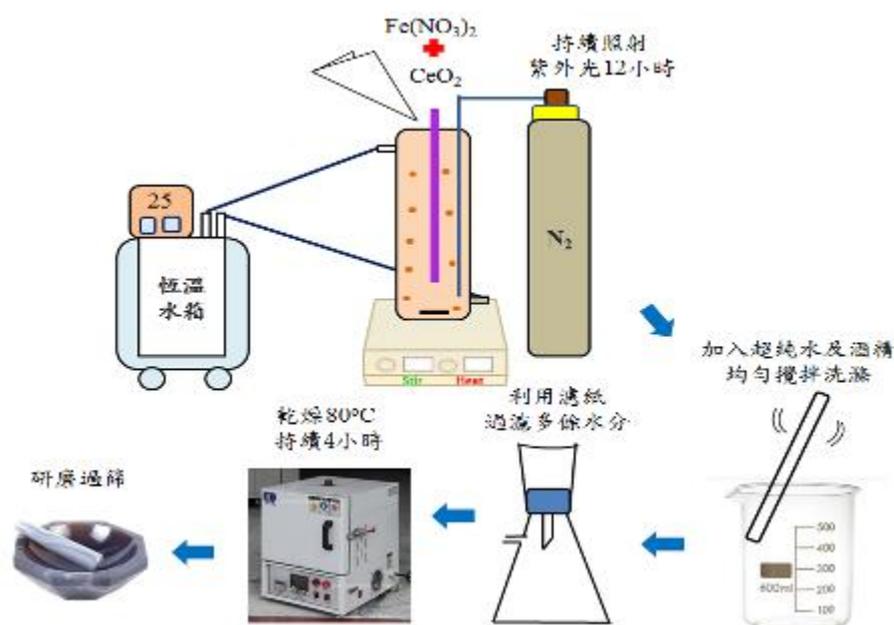


圖 2 光沉積法製備 Fe-CeO₂ 示意圖[10]

(四) 抗生素廢水配置

為探討所製備之電紡氣凝膠對水中抗生素降解之效果，本研究進行模擬廢水合成，所選擇之四環素溶解度低且難溶於水，本實驗將透過添加一定量的酸或鹼，以利加速污染物粉末溶解在水中之速率。在進行實驗時，再依照所需之濃度(2, 4, 6, 8ppm)稀釋倍率即可。

首先使用光催化反應器，其紫外燈波長為 365nm，輸出功率為 8w，並且所有實驗都在常溫常壓下進行。首先加入 500 mL 的模擬廢液至反應槽內，再將所製材料加入反應槽內，加入磁石利用磁石攪拌器均勻攪拌。

前 30 分鐘紫外光不開啟，其原因為使材料達吸附飽和，其取樣時間為 0、10、20 與 30 分鐘。之後將紫外光打開，連續照射 150 分鐘，設定取樣時間為 40、60、90、120、150 與 180 分鐘。取樣時使用 6 毫升的小針筒，在針頭處套入直徑 22 mm 的過濾頭，過濾口徑為 0.22 μm，將溶液過濾後。並使用 UV-Vis 對諾氟沙星進行全譜波長分析，實驗

流程如圖 3 所示[11]。

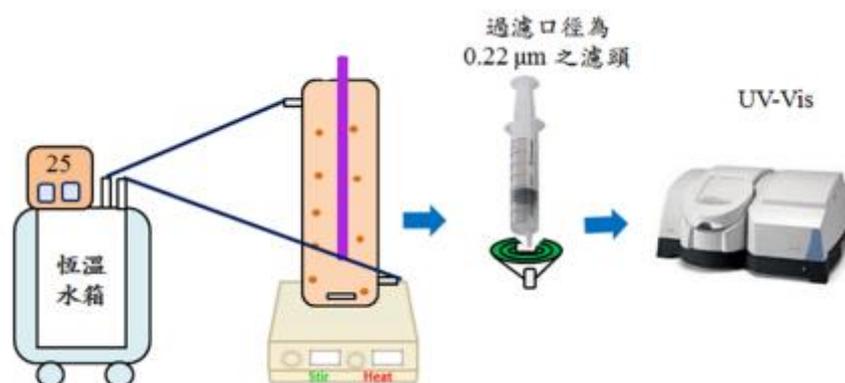


圖 3 光催化降解模擬廢水實驗流程[11]

(五) 特性分析

本研究利用光沉積法製備出 Fe-CeO₂，再利用冷凍乾燥技術合成為氣凝膠，並使用以下各種分析儀器(如表 2 所示)進行特性分析。

表 2 特性分析使用之儀器

設備名稱	用途說明
場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)	對其表面進行掃描，了解其表面結構。
紫外光/可見光光譜儀 (Ultraviolet-visible, UV-Vis)	可得知材料的能隙大小及污染物濃度。

參、結果與討論

(一) 特性分析結果

1. SEM

本研究使用 SEM 進行對所製備 4% Fe-CeO₂ 氣凝膠內部微孔結構分佈分析，分析結果如圖 4 所示。在圖 4a (100μm, x230)與圖 1b(100μm, x150)可得知氣凝膠外觀與內部呈多孔隙不規則結構，孔洞平均直徑約為 45 至 50 μm，於溶膠-凝膠反應過程所形成三維多孔網絡結構，並藉由冷凍乾燥形成多孔網狀，增加光觸媒孔隙率與吸附點位，易捕捉污染物於材料表面。

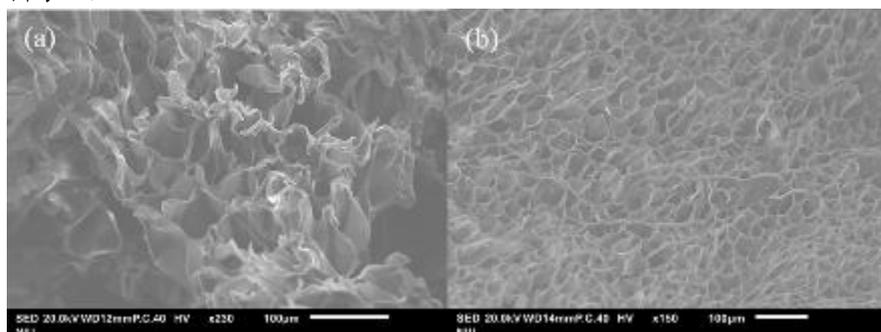


圖 4 4% Fe-CeO₂ 氣凝膠特性分析圖 SEM 圖

(二) 諾氟沙星處理性能評估

為比較各種含鐵量對諾氟沙星之去除效率影響，實驗結果如圖 5 所示，當諾氟沙星初始濃度為 2 ppm，含鐵量影響 0.5g L^{-1} 時，其總去除效率為 50, 40, 33, 28 及 24% 時，可得知當鐵含量達到 16%，其效率只有 24%，其原因在於隨著鐵含量增加，鐵負載於二氧化鈣表面，或是鑲嵌在二氧化鈣的孔洞內，材料的表面積、孔體積及孔尺寸逐漸下降，導致無法有效有足夠之表面積接收到紫外光使其激發產生自由基[12]。

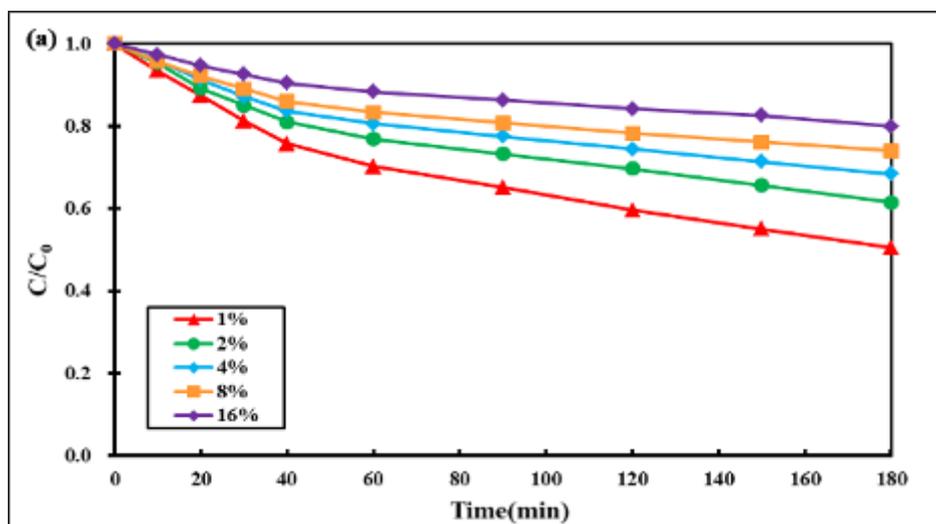


圖 5 不同含鐵量對去除諾氟沙星之影響

為比較諾氟沙星各種初始濃度(2、4、6 及 8ppm)改變時，對諾氟沙星之去除效率影響，實驗結果如圖 6 所示，當諾氟沙星初始濃度為 2、4、6 及 8ppm 時，其總去除效率分別為 50、43、38 及 36%，可得知隨著諾氟沙星初始濃度逐漸增加時，其總去除效率則逐漸減少。主要原因於觸媒投加量有限情況下，觸媒表面存在之活性位點亦有限，當諾氟沙星初始濃度逐漸增加時，將導致諾氟沙星分子逐漸增多，最終觸媒之活性位點將不足以有效處理富餘的諾氟沙星分子，使觸媒表面充滿所吸附之諾氟沙星分子，影響觸媒之空化反應，並降低 OH 自由基之產生[13]，導致效能下降。

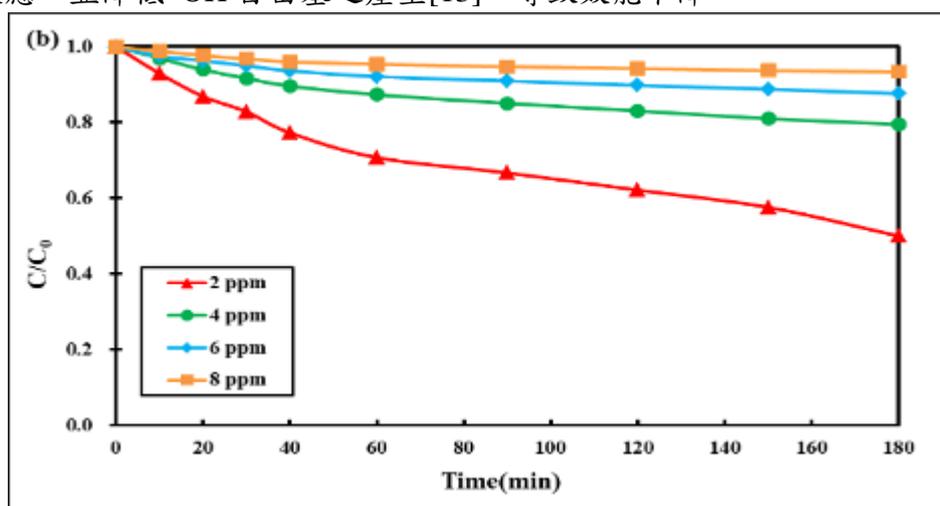


圖 6 不同濃度對去除諾氟沙星之影響

為比較諾氟沙星各種初始溫度(25、35、45 及 55°C)改變時，對諾氟沙星之去除效率

影響，當諾氟沙星初始濃度為 2ppm、投加量為 0.5 g L^{-1} ，實驗結果如圖 7 所示。當諾氟沙星初始溫度為 25、35、45 及 55°C 時，其總去除效率分別為 22、24、35 及 50%，可得知隨著諾氟沙星初始溫度由 298K 增加至 328K 時，其總去除效率跟著 NF 初始溫度增加而增加。此結果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，使得觸媒表面與諾氟沙星分子之間的運動增快，藉此導致碰撞反應之機率提升，產生出更多的 OH 自由基，導致諾氟沙星降解效率增大[14]。

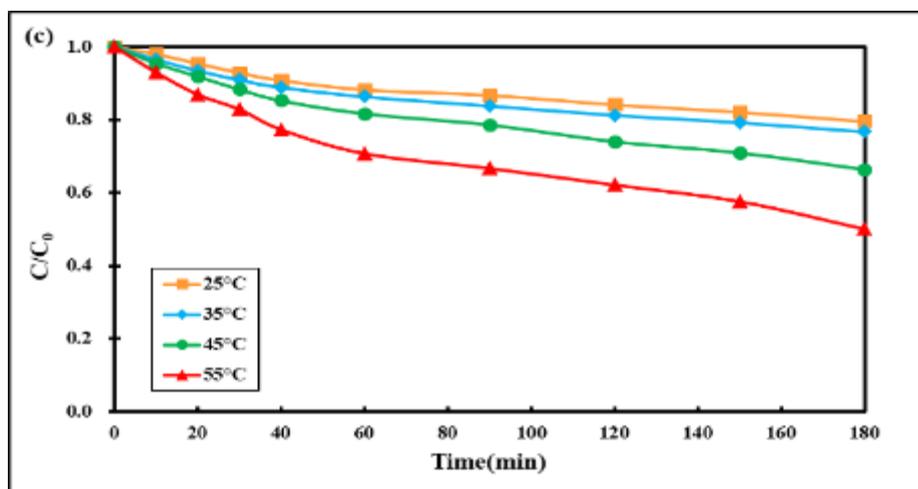


圖 7 不同溫度對去除諾氟沙星之影響

為得到材料投加量對於諾氟沙星的處理效果，乃使用 0.4 、 0.6 、 0.8 及 1.0 g L^{-1} 四種條件下處理 2 ppm 諾氟沙星，並控制溫度在 25 度下進行光降解的實驗。為了達到吸附平衡前 30 分鐘不開光使材料能達到吸附飽和狀態，達吸附平衡後開紫外光進行光降解實驗。由圖 8 可得知，當投加量在 0.4 g L^{-1} 時，處理效率為 34%；在 0.6 g L^{-1} 時，處理效果為 40%；投加量在 0.8 g L^{-1} 時，處理效果為 43%，當投加量在 1.0 g L^{-1} 時，處理效果為 54%，可得知隨著 Fe-CeO₂ 投加量逐漸增加時，其總去除效率也逐漸增加。推測其原因為隨著劑量增加會不斷增加 4% Fe-CeO₂ 氣凝膠的總活性位點，導致水中 4% Fe-CeO₂ 氣凝膠與諾氟沙星的碰撞機率提升，因此能產出更多自由基來降解污染物。

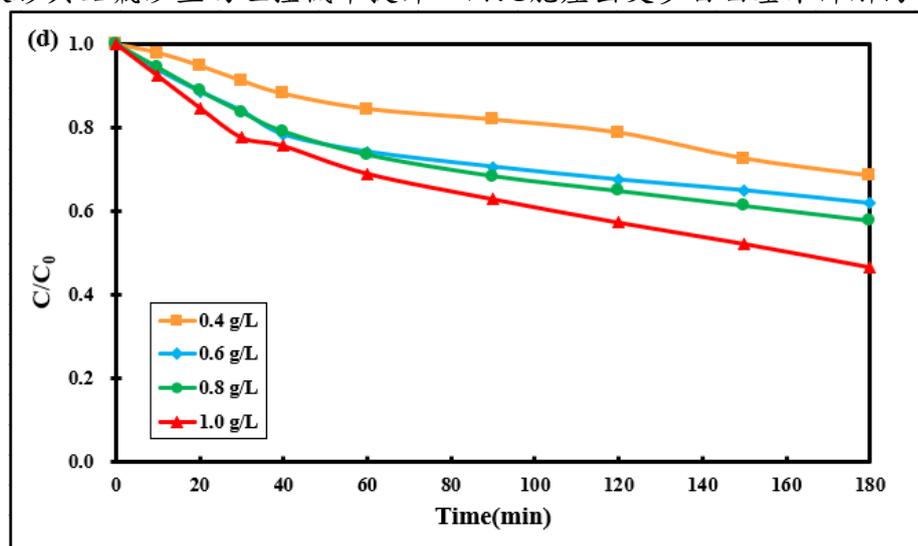


圖 8 不同劑量對去除諾氟沙星之影響

為比較過硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)投加量對於諾氟沙星的處理效果，本研究使用 0.05、0.1、0.15 及 0.2 mg/L 四種條件下處理 2 ppm 諾氟沙星，並控制溫度在 25 度下進行光降解的實驗。由圖 9 可得知其總去除效率分別為 46%、60%、54% 及 40%，尤其劑量為 0.1 mg/L 時去除效率為最佳，較原先無添加過硫酸鈉相比更佳，其推測原因於 NF 初始濃度固定的情況下，水溶液中含有的 NF 分子也相對固定，當過硫酸鈉投加量不斷增加時，會不斷增加 ZnO 的總活性位點，導致水中 ZnO 對 NF 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 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基，也增加電子電洞對的產生，但劑量為 0.15 mg/L 時，總去除效率反而降低，其推測原因於過硫酸鈉添加過多，無法有效產生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基，因此去除效率提升相對有限。

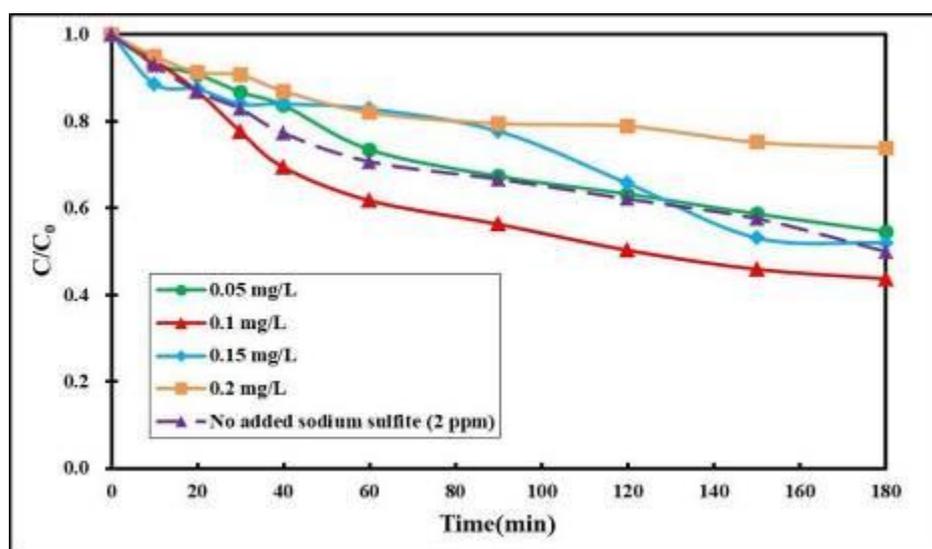


圖 9 不同過硫酸鈉劑量對去除諾氟沙星之影響

肆、結論

本研究採用不含任何有害化學物質之新型生物結構氣凝膠，具有低開發成本和可回收特性，可以經濟有效應用於污水處理。研究結果得知當使用 4% Fe-CeO₂ 觸媒劑量為 1.0 g L⁻¹，於初始濃度為 2 ppm 內與過硫酸鈉投加量 0.1 mg/L 有較佳之處理效能，未來將加入不同氧化劑與 MOF 等觸媒增加其氧化能力，藉由觸媒產生電洞提供額外氧化的能力，將污染物氧化成其他物質。

誌謝

感謝國立宜蘭大學空氣污染實驗室提供之器材及儀器以及張章堂教授、學長姐指導。

參考文獻

- [1] Akici, Ahmet, Volkan Aydin, and Arzu Kiroglu. 2018. "Assessment of the Association between Drug Disposal Practices and Drug Use and Storage Behaviors." *Saudi Pharmaceutical Journal* 26(1): 7–13.

- [2] GC-MS Determination of PPCPs and Phthalates in Wastewater Effluent from Tiruchirappalli and Karur STPs, Tamilnadu March 2012
DOI:10.13140/RG.2.2.36513.92007
- [3] Wang, Lu et al. 2018. "Behavior of Tetracycline and Macrolide Antibiotics in Activated Sludge Process and Their Subsequent Removal during Sludge Reduction by Ozone." *Chemosphere* 206: 184–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.180>.
- [4] Zhong, Nianbing et al. 2019. "A Novel Photocatalytic Optical Hollow- Fi Ber with High Photocatalytic Activity for Enhancement of 4-Chlorophenol Degradation." *Chemical Engineering Journal* 355(August 2018): 731–39.
- [5] 趙濤(2016)，不同生物炭對水中磺胺類抗生素的吸附及機理研究，華南農業大學碩士論文。
- [6] Giri, Anil Kumar, RajkishorePatel, andSandipMandal. 2012. "Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution by Eichhornia Crassipes Root Biomass-Derived Activated Carbon." *Chemical Engineering Journal* 185–186: 71–81.
- [7] Kanakaraju, Devagi, Beverley D.Glass, andMichaelOelgemöller. 2018. "Advanced Oxidation Process-Mediated Removal of Pharmaceuticals from Water: A Review." *Journal of Environmental Management* 219: 189–207.
- [8] Darabitar., Yavari., Hedayati., Zakeri., Yousefi., (2020). Novel cellulose nanofiber aerogel for aquaculture wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 18, 100786
- [9] Dimitrova, N. (2018). Pt (Cu) Catalyst on TiO₂ Powder Support Prepared by Photodeposition - Galvanic Replacement Method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823(15), 624-632.
- [10] 徐暘(2019)：負載鐵二氧化鈣對諾氟沙星光催化降解及產氫之研究，國立宜蘭大學。
- [11] Jin et al. 2016
- [12] 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.
- [13] 梁振儒、雷鎔瑄、潘昱睿(2011)：過硫酸鹽活化反應對整治難分解性有機污染之適用性篩選及應用試驗，國家科學委員會專題研究計畫成果報告。

利用纖維素氣凝膠降解水中四環素之研究 Degradation of tetracycline in solution by cellulose aerogel

李連璋^{1*} 楊承翰¹ 張章堂²

Li, Lian-Wei¹, Cheng-Han Yang¹, Chang-Tang Chang²

1 國立宜蘭大學環境工程學系 大學生

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: RichardHLMA1991@gmail.com

摘要

近年來有效去除水體中個人防護藥品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)，如抗生素，逐漸受到重視，國內外對抗生素之處理技術大致可分為三類，分別為吸附法、生物處理法與高級氧化技術等，其中處理時間最長的是生物處理法，且生物處理法須聯用其他氧化技術方可對抗生素污染物有效的去除，吸附法則是因為吸附處理成本較高，且不易回收再生，故本研究選擇高級氧化技術進行抗生素處理。常用之高級氧化技術大多搭配氧化劑或觸媒對污染物進行處理，以利提高處理效率，目前常見的觸媒有TiO₂、ZnO及CeO₂等半導體材料，但其單獨對抗生素處理效率有限，無法有效處理抗生素，大多會額外添加石墨烯或其他元素金屬(如Fe、Al或Pt)對其進行複合與改性，或添加氧化物(如O₃、H₂O₂、過硫酸鹽)提升其去除效率。

本研究之目的旨在解決目前水中抗生素所產生對環境污染問題，乃利用甲基纖維素合成製作三維結構的氣凝膠，透過檸檬酸的醛官能團與甲基纖維素結構表面的羧酸基團結合後，再藉由分子間高強度結合力和鍵結力，可產生穩固三維結構的氣凝膠。透過分子間大量聯結，使材料不容易在水中溶解，並摻雜不同含量的Fe-CeO₂，提供有效活性區，以利降解抗生素等污染物，為瞭解鐵含量對於降解四環素的影響，本實驗使用2與4% Fe-CeO₂，投加量為1g L⁻¹，四環素為4 ppm時，研究結果得知兩種材料處理效率皆為45%以上。

關鍵詞：纖維素氣凝膠，四環素，Fe-CeO₂

一、前言

隨著醫療技術的進步，人們一直追求的長命百歲不再是遙不可及的夢想，醫療藥物的開發及應用，多數的疾病都可以用藥克服。因抗生素的出現大幅延長人類存活的時間，製藥業因此獲得高度的蓬勃發展，各類新興藥物與抗生素相繼開發出來，雖使人們的平均壽命得到增長，呈現出越富有的人壽命越長、越貧窮的人壽命越短之趨勢，但伴隨著壽命的提高，身體老化的速度卻未得到有效的遲緩，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[1]。但近幾年來已出現藥物濫用的問題，多數的藥品在藥物回收觀念宣導不周全的情況下，輕易的藉由垃圾、水槽、馬桶等方式丟棄，導致地下水及飲用水源被污染，如圖 1 所示。這些污染隨著食物鏈的傳遞容易傳遞，且毒性累積至生物體內，最終導致人們健康遭受到迫害。

藥物和個人衛生保健用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是近 20 年環保學者專家特別矚目之另一類水體環境污染物。PPCPs 可依其用途區分為兩大類化學物質，前者包含一般及處方籤用藥以及營養補充劑(nutraceuticals, 如維生素、礦物質、天然藥物成分等)，而目前被認為有可能對水體環境產生衝擊而較被關注者包含抗生素(antibiotics)、止痛與消炎劑(analgesics, anti-inflammatories)、避孕或生理用類固醇荷爾蒙(steroid hormones)、抗憂鬱藥(anti-depressants)、血脂調節劑(lipid regulators)、 β -阻斷劑(β -blockers; 利用阻斷 Beta 交感神經在心臟的作用，以達到降低心跳和血壓)、抗癲癇劑(anti-epileptics)、抗組織胺(anti-histamine)等。

PPCPs 使用對象不僅限於人類而已，亦包括寵物及畜、漁產生物，由於具有相對較高之水溶性，最終將直接或間接地透過不同途徑留滯於土壤或進入地表水體與地下水環境。例如藥物可透過人體之排泄或過期者直接丟棄於馬桶而進入化糞池再進入下水道系統，而一般污水處理廠之二級生物處理通常無法有效地將其去除，因此很容易在其放流水或其下游水域檢出。

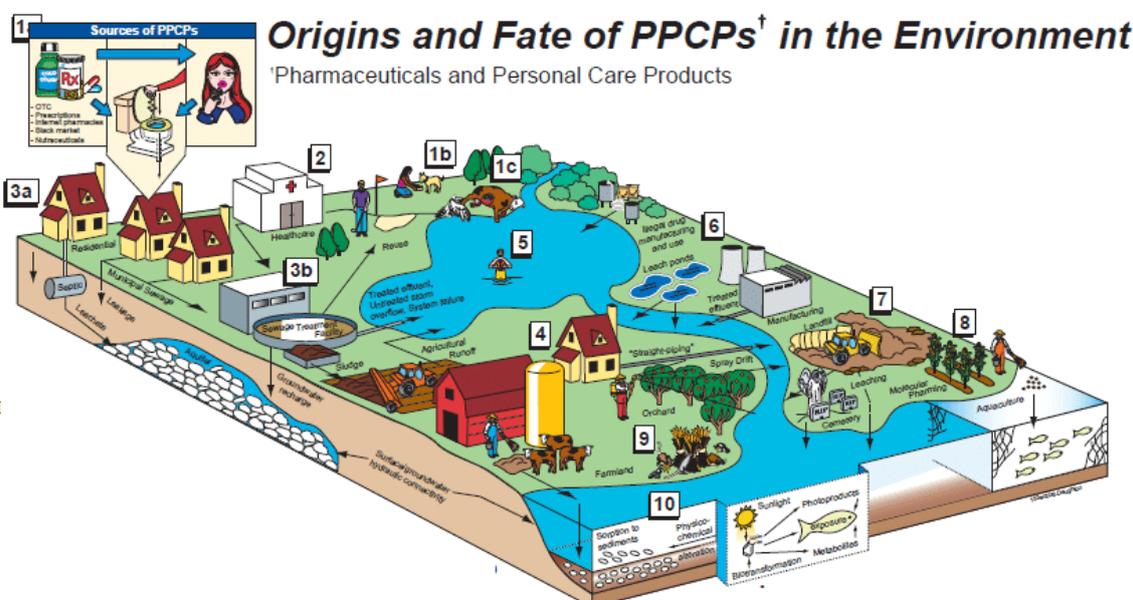


圖 1 污染傳遞示意圖(PPCPs) [2]

(一) 傳統處理技術無法有效處理 PPCPs

PPCPs 之分子結構大多含有碳鍵結或氟鍵結，這種鍵結在目前已知的自然界中屬於結構較強的化學鍵結之一，因分子結構穩定，在一般條件下不容易於水體、土壤與底泥中生

物分解[3、4]。PPCPs 污染物，雖可在日光的照射下被光解，但因其半生期長且具生物毒性[5]。家庭廢水處理廠及醫院廢水處理廠所使用之傳統技術(如表 1 所示)，也無法對 PPCPs 污染物有效去除，使得近年來環境中 PPCPs 較常被檢測出來[6、7]。

表 1 各種技術原理與特點及缺點

技術原理	技術特點	技術缺點
吸附法	材料具有較大比表面積、豐富的微孔隙結構、體積小、穩定度高與吸附能力強之特色。	原料成本高及再生後損失大等缺點，使其大量使用時較不經濟。
生物處理法	透過微生物代謝作用將有機物分解去除。	抗生素廢水含生物毒性較強之因素，導致在生物處理方面須與其他技術複合使用。
高級氧化技術	使用高級氧化劑或各式觸媒與有機污染物反應產生出化學活性較高的羥基自由基，羥基自由基可將有機污染物降解或是礦化成較低污染性質的 CO ₂ 、H ₂ O 或是其他中間產物。	觸媒催化降解水中有機污染物所使用之光源要求較高，觸媒可能造成二次污染。

(二) 解決方案與目的

本實驗選擇光催化的降解方式是考慮到其獨特性質，利用特定光源作用可使光觸媒在原子上的電子躍遷，產生電子及電洞。污染物部分可以利用強氧化作用的電洞被降解去除。利用奈米觸媒材料處理現今的污染物技術已愈來愈成熟，但在處理污染物同時，奈米材料的使用也是同時在污染水源；這些奈米材料容易藉由水源的污染，導致人們的飲水遭受到污染。

水體中抗生素污染物問題日益嚴重，這些抗生素物質普遍存在於已處理或未處理之污水中，造成環境污染，尤其是氟喹諾酮類的諾氟沙星和四環黴素類的土黴素。本研究中，利用光沉積法改質 CeO₂ 奈米材料，使用甲基纖維素做成三維氣凝膠，並加入檸檬酸以增加在抗溶解能力，使其增加可回收性能並且重複使用，能減少奈米材料污染水源的機會，透過光催化降解技術，探討各種材料和影響參數，並建置最佳降解實驗路徑。

甲基纖維素(Methyl cellulose, MC)是通過用鹼性溶液(如氫氧化鈉溶液)加熱纖維素，並用甲基氯化物處理而合成的。在取代反應中，羥基(-OH 官能團)被甲氧基(-OCH₃ 基)取代，其性質具備無毒、可生物降解、生物相容性、易溶於水，是最常見的纖維素衍生物，廣泛應用於石油天然氣勘探、食品工業、紡織印刷、組織工程等領域。由於纖維素的結晶度高，分子鏈具有兩親性，分子內和分子間氫鍵較強，在普通有機溶劑中的溶解度較差，易導致再生纖維素氣凝膠的製備變得複雜而耗時。在製備 MC 氣凝膠時，因為其水溶性特性可以省略溶劑置換過程，與其他纖維素氣凝膠相比，MC 氣凝膠的製造效率大大提高。

溶膠-凝膠反應是形成三維多孔網絡結構的關鍵步驟。通過凡德瓦力、氫鍵、疏水或電子鍵結等物理相互作用凝膠而交聯起來。但由於 MC 分子鏈中羥基數量減少，使纖維素溶液的凝膠化變得困難，造成氣凝膠的機械強度下降。因此在凝膠的製備過程中，需要加入有機聚合物來提高氣凝膠的力學性能[8]。

本計畫研究已研發最佳化抗生素光催化處理技術，使用鐵奈米粒子改質二氧化鈾負載於纖維素氣凝膠上，光催化增強污染物的處理效果；利用檸檬酸改性甲基纖維素氣凝膠增加機械性能，降低材料破損造成水體二次污染。可增加光觸媒孔隙率，增加其比表面積、

降低能隙，提高光催化活性，並提升對抗生素之降解效率。在製程及後端處理之成本較一般方法(如吸附與臭氧反應)低廉，藉由氣凝膠孔洞及其高回收特性，製造出對於降解難分解之有機污染物具有高效率效果。

二、實驗和方法

(一) 化學藥品和試劑

甲基纖維素(Methylcellulose)，檸檬酸(Citric acid)購自 Nihon Shiyaku (Japan)，二氧化鈾(CeO_2)購自 Nihon Shiyaku (Japan)，硫酸亞鐵($\text{Fe-C-SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)購自 Nihon Shiyaku (Japan)，所有其他化學品均為本地供應商所提供的試劑級藥品。

(二) 光沉積法製備 Fe-CeO₂

本實驗參考了 Dimitrova 等人於 2018 年利用光沉積法負載鉑及銅於二氧化鈾上[9]。首先計算所需鐵的比例，計算方式如式(1)。之後將亞硝酸鐵融入超純水中，確認溶解後，將液體加入二氧化鈾粉末，加入磁石利用磁石攪拌器均勻混合，放入紫外光反應器內(254nm)，照射紫外光持續 12 小時。結束後，將材料利用超純水及酒精反覆洗滌數次，利用幫浦及濾紙過濾，再將過濾後的固體拿去烘箱內乾燥溫度設定 80 度持續 4 小時，乾燥後的固體物，利用瑪瑙研磨器，均勻研磨成細小顆粒，並利用篩網過濾，即可得到 Fe-CeO₂ 奈米複合材料。詳細流程如圖 2 所示。

$$\text{Fe} = \text{FeC}/(\text{FeC} + \text{Ce}) * 100\%$$

(1)

其中：

Fe: 材料含鐵含量(%)

FeC: 亞硝酸鐵使用重量

Ce: CeO₂ 使用重量

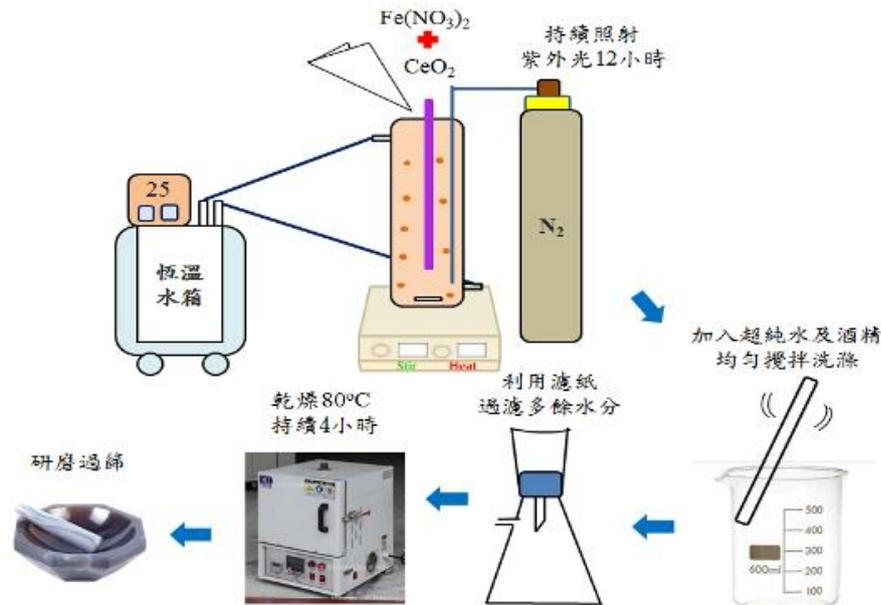


圖 2 光沉積法製備 Fe-CeO₂ 示意圖

(三) MC-CA 氣凝膠製備

首先，將 10 克甲基纖維素和 10 克檸檬酸在 70°C 下逐漸加入到 100 mL 的 DI 水中攪拌

30 分鐘，直至得到均勻白色的甲基纖維素與檸檬酸(Methyl cellulose and Citric acid, MC-CA)水溶液，此時內部甲基官能團和檸檬酸已經產生交聯情形。之後將溶液轉移到 100 毫升的塑料試管中，並送入冰箱的冷凍庫中靜置 24 小時，最後並送進冷凍乾燥設備中放置 3 天的時間，氣凝膠製備流程如圖 3 所示。

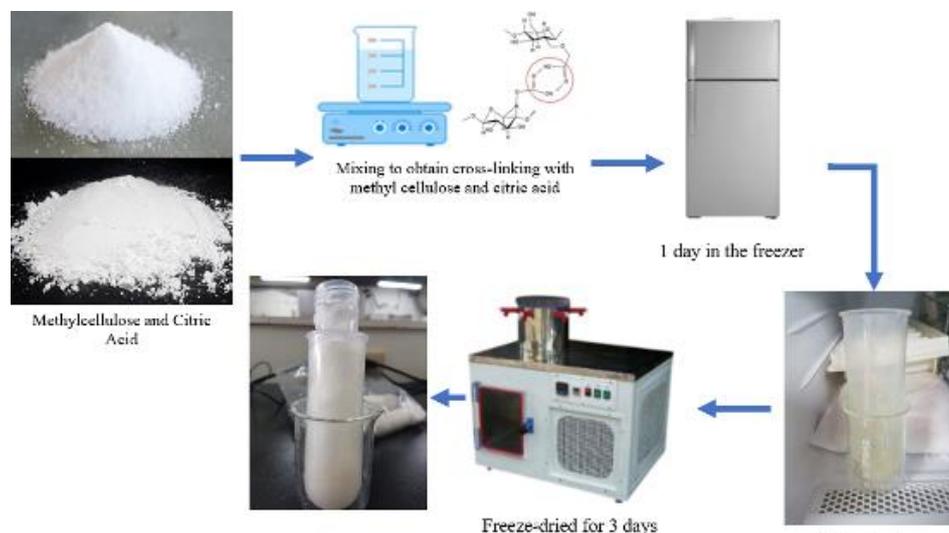


圖 3 MC-CA 氣凝膠的製備流程

(四) 特性分析

本研究利用光沉積法製備出 Fe-CeO₂，再利用冷凍乾燥技術合成為氣凝膠，並使用以下各種分析儀器(如表 2 所示)進行特性分析。

表 2 特性分析使用之儀器

設備名稱	用途說明
場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)	對表面進行掃描，了解其表面結構。
能量分散 X-射線光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)	藉由光沉積法負載 CeO ₂ 含量進行定性定量之分析。
X 射線繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD)	分析晶格狀態及其晶體種類，在晶格面之特定角度進行繞射，其峰值強度由晶格內原子分布決定其強弱。
紫外光/可見光光譜儀 (Ultraviolet-visible, UV-Vis)	分析材料的能隙大小及污染物濃度。

(五) 抗生素廢水配置

為探討所製備之電紡氣凝膠對水中抗生素降解之效果，本研究進行模擬廢水合成，如圖 4 所示。所選擇之四環素溶解度低且難溶於水，本實驗將透過添加一定量的酸或鹼，以利加速污染物粉末溶解在水中之速率。在進行實驗時，再依照所需之濃度(2, 4, 8, 10 與 12 ppm)稀釋倍率即可。



圖 4 模擬廢水製備流程圖

首先使用光催化反應器，其紫外燈波長為 365nm，輸出功率為 8w，並且所有實驗都在常溫常壓下進行。首先加入 500 mL 的模擬廢液至反應槽內，再將所製材料加入反應槽內，加入磁石利用磁石攪拌器均勻攪拌。

前三十分鐘紫外光不打開，其原因為使材料達吸附飽和，其取樣時間為 10、20 與 30 分鐘。之後將紫外光打開，連續照射 2.5 小時，設定取樣時間為 40、60、90、120、150 與 180 分鐘。取樣時使用 6 毫升的小針筒，在針頭處套入直徑 33 mm 的過濾頭，過濾口徑為 0.22 μm ，將溶液過濾後。並使用 UV-Vis 對 OTC 進行全譜波長分析。實驗流程如圖 5 所示(Jin et al. 2016)。

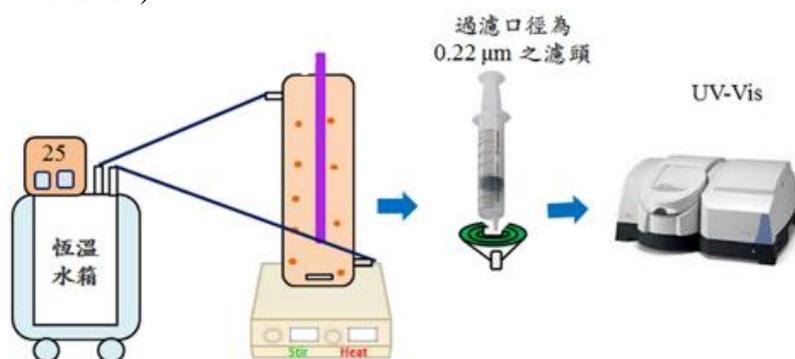


圖 5 光催化降解模擬廢水實驗流程

三、結果與討論

(一) 特性分析結果

1. SEM

圖 6 為 MC-CA 氣凝膠和 2% Fe-CeO₂ 氣凝膠的光學顯微鏡圖像。圖 6(a) 為純 MC-CA 氣凝膠 SEM 圖像，圖 6(b) 為摻雜 2% Fe-CeO₂ 的純 MC-CA 氣凝膠。當放大 370 至 450 倍時，可以發現氣凝膠外觀呈多孔隙不規則的結構，這些孔洞平均直徑約為 45 至 50 μm ，分析結果可得知在溶膠-凝膠反應過程所形成三維多孔網絡結構的結果成功，並藉由冷凍乾燥形成多孔網狀並增加光觸媒孔隙率，及吸附點位多易捕捉污染物於材料表面。

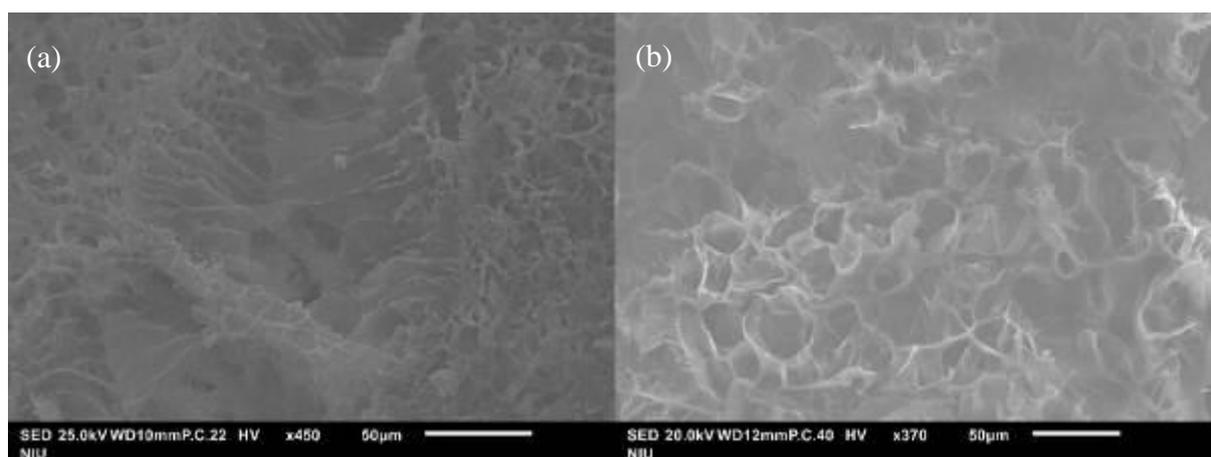


圖 6 材料 SEM 圖 (a) MC-CA 氣凝膠 (b) 2% Fe-CeO₂ 氣凝膠

2. EDS

本研究亦使用 EDS 進行對所製備氣凝膠所含有元素分佈之分析，分析結果如圖 7 所示，可從圖 7(b) 摻雜了 2% Fe-CeO₂ 的 MC-CA 氣凝膠僅有 Ce, Fe, O 和 C 等四種元素，其中 Ce 和 Fe 源自利用光沉積法負載 Fe 於 CeO₂ 上，證明所製備 Fe-CeO₂ 觸媒不含其他雜質，混和凝膠階段加入 Fe-CeO₂ 的粉末，能使氣凝膠成功附載上 Fe 與 CeO₂。

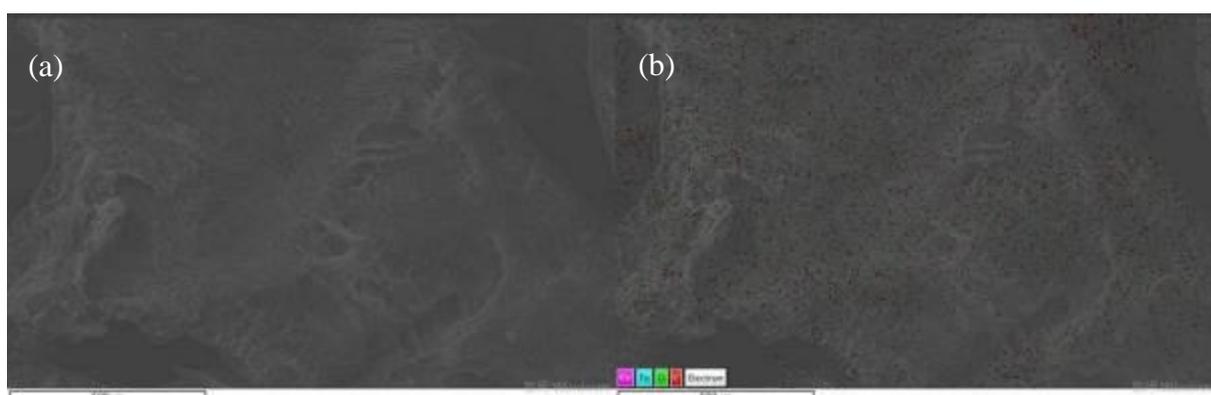


圖 7 能量分散 X-射線光譜儀(EDS)圖譜
(a) MC-CA 氣凝膠 (b) 2% Fe-CeO₂ 氣凝膠

3. XRD

本研究為瞭解所製作材料晶體結構，亦使用 XRD 進行 2% 鐵含量 MC-CA 晶形測試，其分析結果如圖 8 所示。經比對 JCPDS 標準(JCPDS 卡號 34-0394)，樣品並未具有 CeO₂ 之 XRD 標準晶形，從 2θ 值為 22°起圖形成滑梯狀下滑。研究結果得知，經光沉積法進行改質的 CeO₂ 並摻雜進 MC-CA 複合材料過程中，產生對晶體結構之影響。最後在 XRD 圖中顯示該複合材料為非晶體結構。

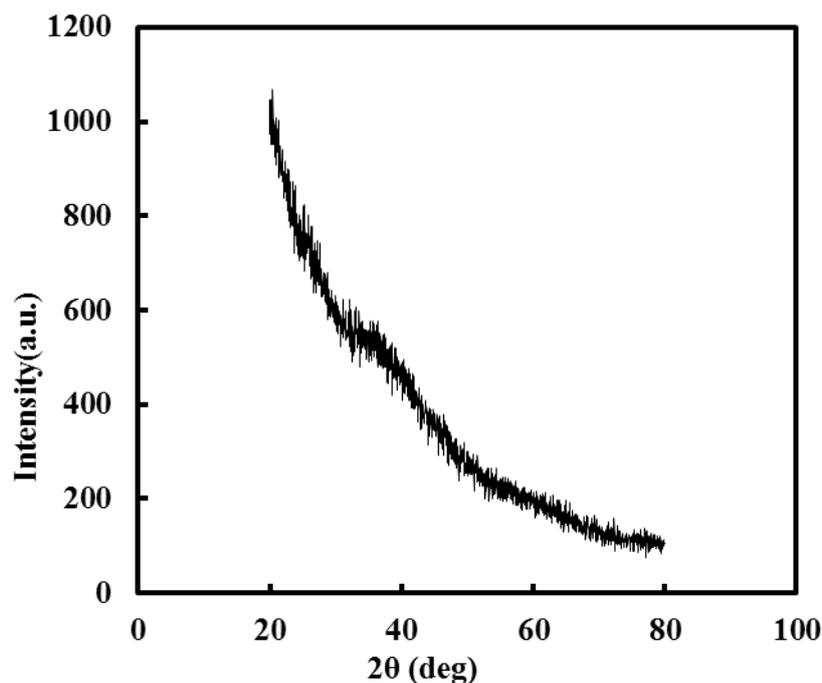


圖 8 X 射線繞射分析儀(XRD)圖譜

(二) OTC 處理性能評估

1. 不同含鐵對 OTC 去除效率之影響

本研究亦比較不同鐵含量下對 OTC 去除效率之影響。當 OTC 初始濃度為 2ppm、初始溫度為 25°C 時，實驗結果如圖 8 所示。本實驗使用 0, 2 和 4% Fe-CeO₂ MC-CA 投加量皆為 1.25g L⁻¹ 時，其總去除效率為 34.5, 58.9 和 32.6% 時，可以了解到隨著鐵含量的增加諾氟沙星降解的效果愈來愈差。其原因在於隨著鐵含量增加，使含鐵的二氧化鈾的表面積下降，導致其無法有效有足夠的表面積接收到紫外光來激發產生自由基[10]。

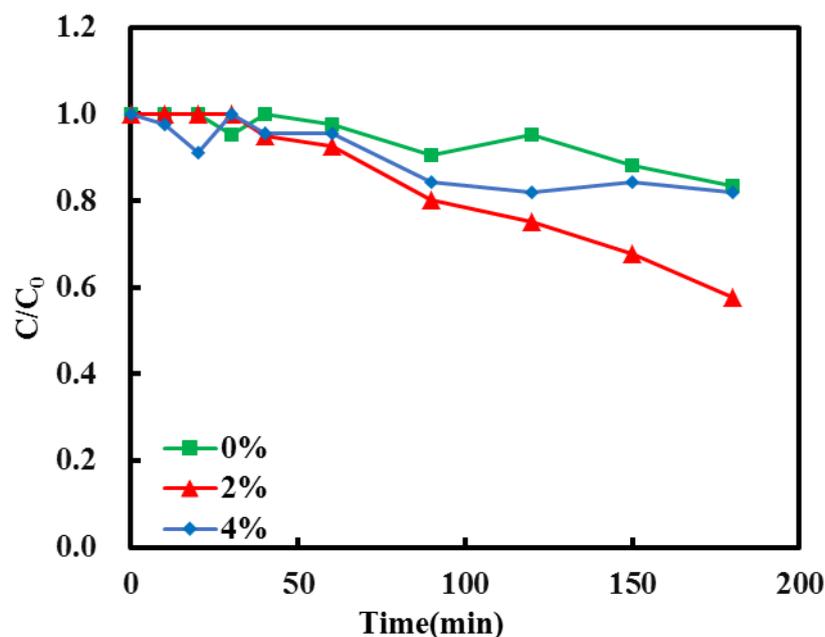


圖 9 不同 Fe 含量對 OTC 去除效率之影響

2. 不同污染物濃度對 OTC 去除效率之影響

當 OTC 初始濃度改變時，亦比較 OTC 之去除效率影響。當 2% Fe MC-CA 投加量為 1.25g L^{-1} 、初始溫度為 25°C 時，實驗結果如圖 9 所示。當 OTC 初始濃度為 2、4、6 及 8ppm 時，其總去除效率為 58.9, 56.8, 53.4 和 51.6%，可得知隨著 OTC 初始濃度逐漸增加時，其總去除效率則逐漸減少。主要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多餘的 OTC 分子，使觸媒表面充滿所吸附之 OTC 分子，影響觸媒之氧空缺反應，並降低 $\cdot\text{OH}$ 之產生，導致處理效能降低[11、12]

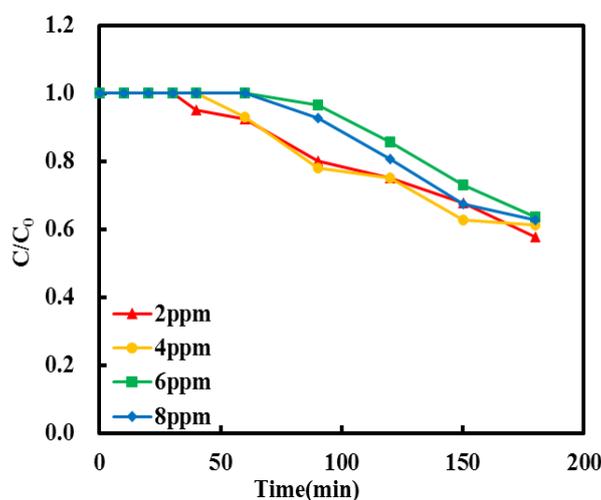


圖 10 不同污染物濃度對 OTC 去除效率之影響

3. 不同溫度對 OTC 去除效率之影響

溶液中各種控制溫度對 OTC 之去除效率影響實驗結果如圖 10 所示，當 OTC 初始濃度為 2ppm、2% Fe MC-CA 投加量為 1.25g L^{-1} ，控制溫度為 25、35、45 及 55°C 時，其去除效率分別為 43.8, 43.8, 62.3 及 58.6%，可得知隨著 OTC 控制溫度由 298 K 增加至 328 K 時，其總去除效率跟著 OTC 初始溫度增加而增加。此一現象主要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[13]。

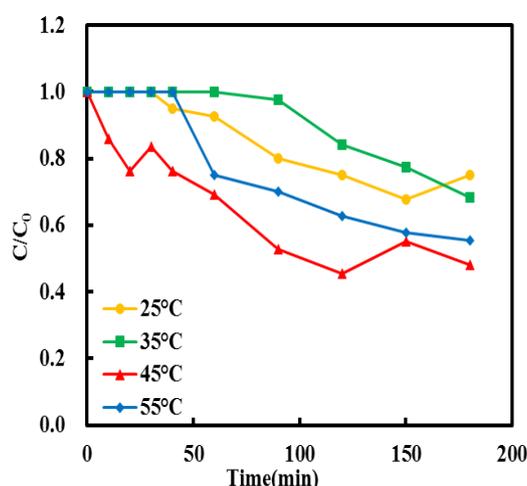


圖 11 不同溫度對 OTC 去除效率之影響

四、結論

本研究採用不含任何有害化學物質的新型生物結構氣凝膠，具有低開發成本和可回收特性，可以經濟有效應用於污水處理。研究結果得知當使用 2% Fe-CeO₂ 觸媒劑量為 1.25g L⁻¹，於初始濃度為 2ppm 內有不錯的處理效能，而未來會將含鐵量的濃度逐漸增加進行最佳化降解測試，或加入不同氧化劑增加其氧化能力，藉由觸媒產生電洞提供額外氧化的能力，將污染物氧化成其他物質。

參考文獻

- [1] 李茂豪(2013)：「水域環境中抗藥性微生物的發生與養豬場廢水排放相關性的評估」，私立東吳大學碩士論文。
- [2] R, S., Patil, N. N., Paldewar, S. S. (2012). GC-MS Determination of PPCPs and Phthalates in Wastewater Effluent from Tiruchirappalli and Karur STPs, Tamilnadu. Environmental Chemistry View project Environmental Chemistry View project Nikhil Nishikant Patil Bharathidasan University.
- [3] Thai, Q. B., Le, D. K., Do, H. N., Le, P. K., Thien, N. P., Wee, C. Y., Duong, H. M. (2020). Advanced aerogels from waste tire fibers for oil spill-cleaning applications. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(4), 104016.
- [4] 吳建儒(2012)：「活性污泥處理巨環類抗生素之宿命與去除機制研究」，國立臺灣大學碩士論文。
- [5] Xu, C.Y., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2004). Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering. Biomaterials, 25(5), 877-886.
- [6] 林輝翔(2015)：「利用紫外光及可見光應答型 TiO₂ 降解水中抗癌藥物之研究」，國立臺灣大學博士論文。
- [7] 李世偉(2017)：「醫院放流水中藥物在混合及自然光解作用下生態毒理效應」，國立臺灣大學博士論文。
- [8] Darabitar, F., Yavari, V., Hedayati, A., Zakeri, Yousefi, H. (2020). Novel cellulose nanofiber aerogel for aquaculture wastewater treatment. Environmental Technology & Innovation, 18, 100786.
- [9] Dimitrova, N. (2018). Pt (Cu) Catalyst on TiO₂ Powder Support Prepared by Photodeposition - Galvanic Replacement Method. Journal of Electroanalytical Chemistry, 823(15), 624-632.
- [10] 徐暘(2019)：「負載鐵二氧化鈾對諾氟沙星光催化降解及產氫之研究」，國立宜蘭大學碩士論文。
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 梁振儒、雷鎔瑄、潘昱睿(2011)：「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。