

以鐵氧磁體觸媒焚化處理膠帶工業廢氣之研究

張健桂^a, 吳婷雅^a, 涂耀仁^b, 陳巧芸^a, 吳偉禎^a, 鍾霽諭^a

^a Department of Chemical and Materials Engineering, National Kaohsiung University of Applied Sciences

^b Department of Earth Sciences, National Cheng Kung University

Email: isaac@cc.kuas.edu.tw, joy1988024@yahoo.com.tw

摘要

膠帶生產過程中逸散揮發性有機物(VOCs)所造成的空氣污染逐漸為人們所關注。環保署於民國99年修訂公告新設及全廠含揮發性有機物原(物)料年許可用量達四百公噸以上者,其揮發性有機物之處理效率應達百分之九十二以上。膠帶製程中VOCs的主要成分為甲苯和乙酸乙酯。基於適用性與經濟性之考量,觸媒焚化法為膠帶業VOCs污染防制技術的重要選項之一。觸媒的費用是觸媒焚化法最主要的成本項目,因此發展高效率且便宜的觸媒一直是觸媒焚化法研究的重點。鐵氧磁體程序(Ferrite Process, FP),應用於含重金屬廢水的處理已行之有年。FP的污泥為具有尖晶石結構的鐵氧磁體,吾人先前研究已指出這種污泥可用以製備觸媒,此舉不但能更進一步減少重金屬污泥處置的環境負荷,也可提供廉價觸媒供空氣污染防制使用。本研究使用FP合成六種鐵氧磁體觸媒(Cu-ferrite、Mn-ferrite、Ni-ferrite、Zn-ferrite、Co-ferrite、Pure-ferrite),藉以探討其應用於焚化處理膠帶工業廢氣的可行性。實驗結果顯示具有最佳催化效果的鐵氧磁體觸媒為Cu-ferrite與Mn-ferrite,在總濃度750~3000ppm範圍內,無論甲苯/乙酸乙酯混和比例為何,此二種觸媒皆可在300°C以下達到法定處理標準。Cu-ferrite與Mn-ferrite分別可利用FP由印刷電路板製程的蝕刻廢水以及廢乾電池獲得,因此本項技術具有很大的發展潛力。

關鍵字：觸媒焚化, 揮發性有機物, 膠帶工業, 鐵氧磁體程序

1 前言

依照揮發性有機物空氣污染管制及排放標準,第二條第二款定義[1]:揮發性有機物(Volatile Organic

Compounds, VOCs)是指含有機化合物之空氣污染物總稱。但不包括甲烷、一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳化物、碳酸鹽、碳酸銨等化合物。揮發性有機物對人體有刺激性,能引起眼睛與上下呼吸道不適,並具有毒性能影響中樞神經、消化系統、造血系統與免疫系統之正常功能[2]。因此,環保法規對於VOCs的管制日趨嚴格。

膠帶被廣泛使用在各行各業,及日常生活中,膠帶製造為重要的民生基礎工業之一。國內膠帶製造業目前生產廠家數約60家左右,總產值高達145億新台幣[3]。相關文獻[3-5]指出膠帶製造業主要的空氣污染物來自生產油性膠帶過程中所使用之油性壓克力樹脂(內約含60~70%有機溶劑),以及用於混合或稀釋接著劑之溶劑,主要成分為甲苯、乙酸乙酯,另外還有少量的丁酮、二甲苯等。這些有機溶劑多為環保署優先列管之有害空氣污染物(hazardous air pollutants, HAPs)。環保署於民國99年修訂公告「膠帶製造業揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」,規定新設及全廠含揮發性有機物原(物)料年許可用量達四百公噸以上者,其揮發性有機物之處理效率應達百分之九十二以上[6]。

VOCs廢氣處理方法有許多種,一般來說可依照濃度高低及廢氣量來選擇處理方式。圖1顯示各種VOCs防制方法之特性、適用濃度、效率及成本[7],從中可看出低濃度的廢氣適用活性炭吸附處理,濃度高且流量大者可用觸媒焚化或蓄熱式焚化來處理。

焚化法的原理是將廢氣導入燃燒器中,利用熱源維持溫度使VOCs燃燒而去除。此種方法的優點是可以處理廢氣中所有的可燃性成分,但缺點是當廢氣濃度低時,需要加入大量輔助燃料才能達到焚化所需的溫度。觸媒焚化法(catalytic incineration)是利用觸媒降低化學反應活化能,而達到降低反應溫度、增加反應速率之效果。一般可使揮發性有機污染物的燃燒在400°C以下進行,因此可大大地減少輔助燃料之添加量。基於適用性與經濟性之考量,觸媒焚化法為膠帶業VOCs污染防制技術的

重要選項之一。觸媒焚化法的系統流程如圖2所示[8]。系統包含了預熱器、觸媒反應床、溫度控制爐、熱交換器、送風機、流量控制單元及排氣口。

觸媒的費用是觸媒焚化法最主要的成本項目，因此發展高效率且便宜的觸媒一直是觸媒焚化法研究的重點。另一方面，廢棄物資源化是減少工業帶來的環境衝擊的重要策略。鐵氧磁體程序（Ferrite Process，簡稱FP），原先的用途是濕式合成供作電磁材料的鐵氧磁體，後來延伸應用於含重金屬廢水的處理[9-12]。此法處理過後的產物具有很好的安定性，可直接進行掩埋，大大的節省了掩埋場的容積，但成本偏高造成業界不願採用。FP污泥資源化利用可能是此法能夠實用的唯一途徑。目前FP處理後污泥的資源化應用主要是製作成磁鐵塊、導盲磚等，但這些產品價值都不高不足以彌補其偏高的成本。

2007年，張氏以CO氧化為CO₂之反應為例展示了FP處理重金屬廢液所產生的鐵氧磁體污泥具備觸媒焚化之潛力[13]。隨後繼續有丙酮、苯、甲苯、乙苯、二甲苯焚化之研究，皆獲得不錯的成效[14]。

本研究嘗試由FP污泥製作出可供處理膠帶業廢氣的焚化觸媒，企圖同時減少重金屬污泥掩埋的數量並且提供廉價的VOCs處理的技術選項。

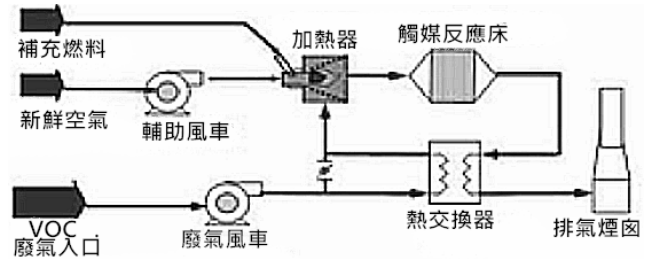


圖2 觸媒焚化廢氣處理系統之基本流程[8]

2 實驗設備與研究方法

2.1 觸媒製備裝置

如圖3所示，用以合成鐵氧磁體觸媒的反應器為不鏽鋼材質製作，容量為2公升，放置於一部加熱攪拌機上，可迅速充分均勻混合反應溶液，藉由一部小型空氣幫浦從反應器底部分散送入空氣以提供反應所需的氧，並裝上溫度控制器，此控制器可精確地控制反應溫度至±0.5°C，還有一部配備耐高溫電極的pH計用以全程監控pH值，利用NaOH及HNO₃的添加，反應系統的pH值可精確控制在±0.2範圍內。一部配備耐高溫電極的氧化還原電位計用以全程監控ORP值，並藉ORP值的變化判斷反應是否完成。

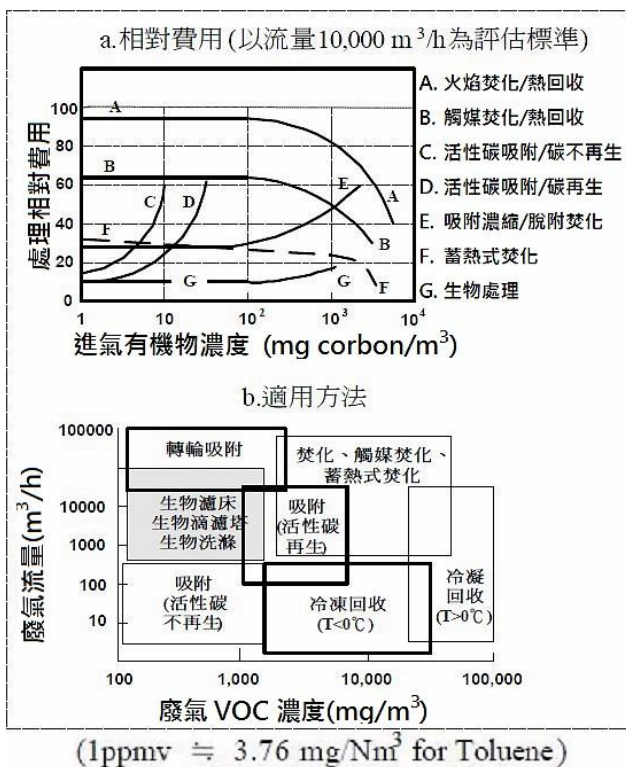


圖1 各種VOCs處理方法適用濃度及成本[7]

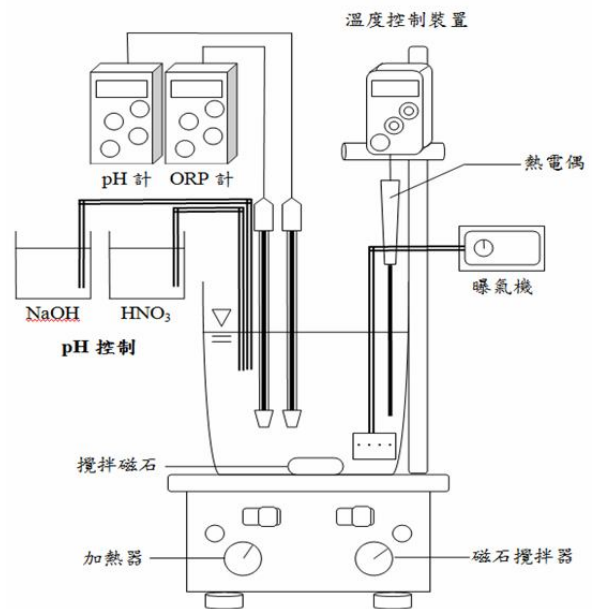


圖3 鐵氧磁體程序(FP)反應器示意圖

2.2 觸媒製備程序

共製作6種鐵氧磁體觸媒（分別為Cu-ferrite、Mn-ferrite、Zn-ferrite、Co-ferrite、Ni-ferrite及Pure-ferrite），以備

後續進行催化性能測試。茲以銅鐵氧磁體觸媒（Cu-ferrite, $\text{Cu}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ）為例，說明合成觸媒的程序如下：

- (1) 首先依照反應方程式計算所需的銅鐵莫爾比（Cu/Fe），秤取正確數量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 置入FP反應器中。
- (2) 加入1公升去離子水並攪拌使完全溶解。
- (3) 添加NaOH及 HNO_3 水溶液調整pH值為9.5，然後加熱使溶液溫度升至80 °C。
- (4) 送入空氣曝氣並開始計算反應時間，反應持續至ORP計讀數快速轉折上升為止，空氣供應速率維持在3 L/min/L溶液。
- (5) 反應終止並冷卻後，將反應器含溶液置於磁鐵上方，靜置30分鐘使鐵氧磁體沉澱。
- (6) 以傾析方法倒去上層澄清液，再加入水於反應器中攪拌均勻，靜置30分鐘使鐵氧磁體沉澱。
- (7) 重複上一步驟數次以將污泥洗淨，最後倒入蒸發皿，置入烘箱以85°C烘至乾燥。
- (8) 取出鐵氧磁體，磨粉至能通過65 mesh標準篩網。

2.3 觸媒焚化反應設備

圖4為觸媒焚化反應設備示意圖。甲苯與乙酸乙酯混和溶液由LC幫浦穩定地送入VOC氣化器，該LC幫浦的流量可精確調整至1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，VOC氣化器的溫度設定為150 °C。反應氣體由空氣壓縮機供應並以質量流量控制器精確穩定其流量。壓縮空氣流經VOC氣化器而攜帶穩定濃度的甲苯與乙酸乙酯混和蒸氣，氣流由氣化器導出後流經置於150 °C烘箱中的緩衝瓶內，以避免蒸氣發生冷凝並調製反應氣體濃度變動在 $\pm 2\%$ 以內。

反應器本體為不鏽鋼製的雙套管，外管內徑21 mm，內管外徑6.4 mm。反應氣體由外管進入後轉折向下流動，經過預熱段以提高溫度，接著進入位於內外管之間環型區域底部的觸媒床進行反應。所有實驗的觸媒填入量均為10 g。反應氣體通過觸媒床後在陶瓷棉層中轉折進入內管向上流動，由內管上部側面離開反應器流至尾氣排放出口。由內管頂部鎖入一支K-type熱電偶，其感測端延伸至反應器底部以測量反應溫度（反應後氣體溫度）。反應器置於加熱爐中以維持反應溫度，該加熱爐能精確控制爐壁溫度至 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

在固定進入氣體化學組成、流量及爐壁溫度的條件下，反應系統可達到穩定狀態（steady state）。藉由調整爐壁溫度可達到期望的反應溫度。反應前後氣體中甲苯和乙酸乙酯的濃度以氣相層析儀（Shimadzu GC-14B，Detector: FID，Column: 5%SP-1200 & 1.75%Bentone 34）測定。

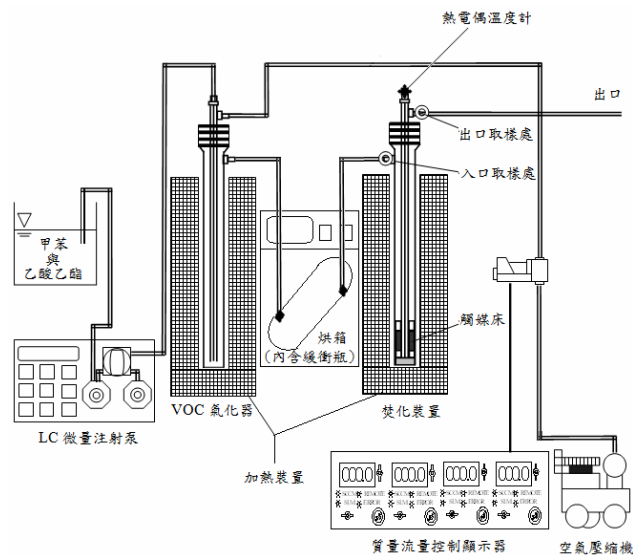


圖4 觸媒焚化反應設備示意圖

2.4 實驗方法

如前所述膠帶業最主要之VOCs為甲苯與乙酸乙酯，本研究針對此二化合物進行焚化測試。實驗內容敘述如下：

1. 活性中心金屬對觸媒效能的影響

氣化器操作溫度控制在150 °C，甲苯與乙酸乙酯1:1（v/v）等量混合的VOC進流濃度控制在1500 ppm，測試並比較數種不同活性中心金屬之鐵氧磁體觸媒（Cu、Mn、Zn、Co、Ni以及純 Fe_3O_4 ）之催化效果。

2. 鐵氧磁體觸媒M/Fe之篩選

將氣化器操作溫度控制在150 °C，甲苯與乙酸乙酯1:1（v/v）等量混合，進口VOC的總濃度控制在1500ppm。以上階段篩選出性能最好的兩種活性中心金屬，各製備兩種不同M/Fe莫耳比例之鐵氧磁體觸媒（M/Fe=1:2.5、M/Fe=1:5）進行焚化試驗，並從中篩選出較佳之M/Fe。

3. 進口濃度對去除率之影響

氣化器操作溫度控制在150°C，甲苯與乙酸乙酯1:1（v/v）等量混合VOC的進流濃度分別控制在750ppm、

1500ppm、3000ppm。測試兩種觸媒在不同反應溫度下對不同進口濃度之甲苯與乙酸乙酯的去除效率。

4. 不同T/E對去除率之影響

氯化器操作溫度控制在150℃，甲苯與乙酸乙酯以0:1、1:3、1:1、3:1、1:0 (v/v) 之比例混合，進流VOC總濃度控制在1500 ppm，測試觸媒在不同反應溫度下對不同T/E廢氣之VOC去除率。

3 結果與討論

3.1 活性中心金屬對觸媒效能的影響

實驗結果如圖5及表1所示，具有相同M/Fe=1/2.5之觸媒中，整體評估Cu-ferrite與Mn-ferrite對甲苯及乙酸乙酯有較好的催化能力。上述兩種ferrite分別可利用FP由印刷電路板製程的蝕刻廢水[15-16]以及廢乾電池[17]獲得。

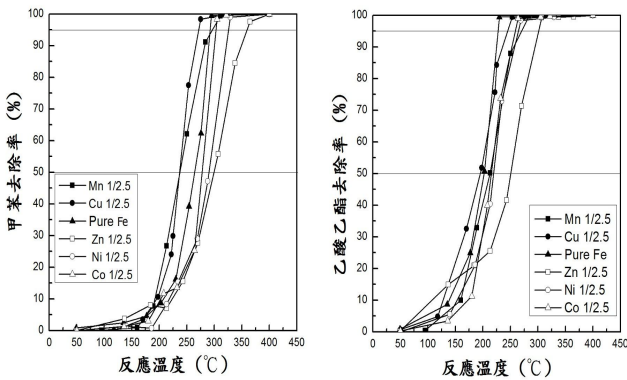


圖5 活性中心金屬種類對FP觸媒催化性能的影響

表1各種觸媒達到一定破壞去除率所需的溫度

	Cu-ferrite		Mn-ferrite	
M/Fe=1/2.5	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	236℃	263℃	242℃	288℃
乙酸乙酯	195℃	241℃	210℃	257℃
	Pure Fe-ferrite		Zn-ferrite	
M/Fe=1/2.5	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	264℃	293℃	299℃	360℃
乙酸乙酯	202℃	228℃	251℃	301℃
	Ni-ferrite		Co-ferrite	
M/Fe=1/2.5	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	290℃	326℃	278℃	303℃
乙酸乙酯	219℃	264℃	215℃	259℃

3.2 鐵氧磁體觸媒M/Fe之篩選

在各種不同之M/Fe比例下Cu-ferrite和Mn-ferrite觸媒達成50 %及95 %去除率所需的溫度如表2所示。由表2及圖6之實驗結果指出Cu-ferrite和Mn-ferrite觸媒在處理甲苯及乙酸乙酯混合VOCs時以M/Fe = 1/2.5為最佳比例，此一結果與李氏的研究結果相同[9]。此外，亦發現到無論使用Cu-ferrite或Mn-ferrite在相同溫度下乙酸乙酯去除率均比甲苯高，換句話說，焚化乙酸乙酯所需焚化溫度較低。

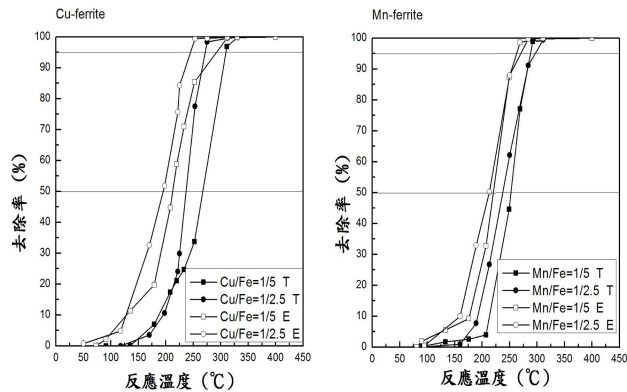


圖6 不同M/Fe之鐵氧磁體觸媒催化性能比較

(入口濃度=1500 ppm；流速=1 NL/min；氧濃度=21 %)

其中「Cu/Fe=1/5 T」代表：以銅/鐵莫耳比1/5之鐵氧磁體觸媒，焚化甲苯(T)與乙酸乙酯(E)等量混合且總濃度1500ppm的VOCs

表2 不同M/Fe觸媒達成一定去除率所需的溫度

	Cu-ferrite		Mn-ferrite	
M/Fe=1/2.5	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	236℃	263℃	242℃	288℃
乙酸乙酯	195℃	241℃	210℃	257℃
M/Fe=1/5	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	267℃	309℃	252℃	288℃
乙酸乙酯	212℃	292℃	220℃	263℃

3.3 進口濃度對去除率之影響

實際膠帶工業製程中廢氣的濃度並非持續穩定在某一濃度，可能在數十ppm~數千ppm間變動，本研究以T/E = 1/1模擬了三種低、中、高的廢氣濃度，分別是750ppm、1500ppm、3000ppm，藉以觀察觸媒性能表現。由表3、圖7我們可得知M/Fe=1/2.5之Cu-ferrite不管在前

述哪一種廢氣濃度皆可在低於245℃之溫度下達到95%以上的乙酸乙酯去除率且在277℃時達到95%以上的甲苯去除率。而M/Fe=1/2.5之Mn-ferrite在270℃時達到95%以上的乙酸乙酯去除率且在296℃時達到95%以上的甲苯去除率。濃度與所需溫度並無一定之關係。

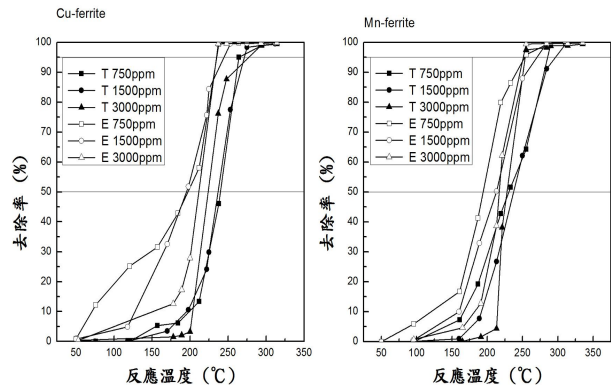


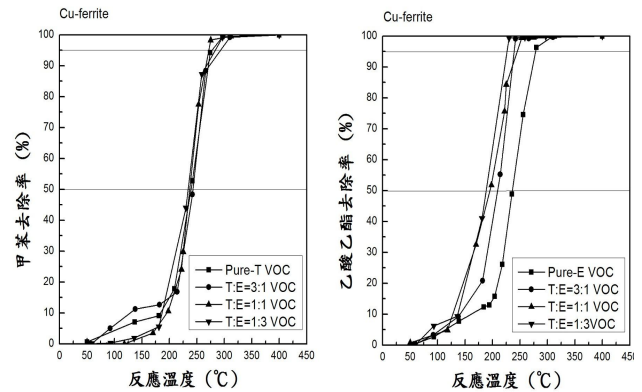
圖7 不同進口濃度對於觸媒催化性能的影響
(M/Fe=1/2.5；流速=1 NL/min；氧濃度=21 %)

表3 不同進口濃度下達到一定破壞去除率所需溫度

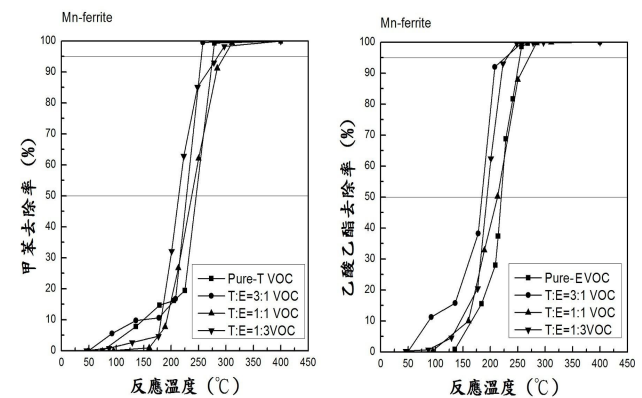
	Cu-ferrite		Mn-ferrite	
750ppm	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	240℃	264℃	230℃	285℃
乙酸乙酯	197℃	235℃	194℃	252℃
1500ppm	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	237℃	271℃	237℃	296℃
乙酸乙酯	195℃	245℃	213℃	270℃
3000ppm	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	224℃	277℃	228℃	254℃
乙酸乙酯	211℃	235℃	216℃	250℃

3.4 不同T/E對去除率之影響

為了將來能實際運用在膠帶工業上，故模擬了五種甲苯和乙酸乙酯混和比例，分別是T/E=0/1、1/3、1/1、3/1、1/0。由表4、圖7我們可得知M/Fe=1/2.5之Cu-ferrite不管對哪一種比例的廢氣皆可在279℃時達到95%以上的乙酸乙酯去除率，在293℃時達到95%以上的甲苯去除率。而M/Fe=1/2.5之Mn-ferrite處理各比例VOC廢氣可在257℃時達到95%以上的乙酸乙酯去除率，在288℃時甲苯去除率達到95%以上。整體來說，此兩種觸媒皆可在300℃左右有效處理各比例VOC廢氣通過國內排放法規之規範。



(a)



(b)

圖7 (a)Cu-ferrite 及(b)Mn-ferrite 對不同T/E混和比例廢氣之焚化效果

(入口濃度=1500 ppm；流速=1 NL/min；氧濃度=21 %)

表4 不同T/E之廢氣達到一定破壞去除率所需的溫度

	Cu-ferrite		Mn-ferrite	
T : E=1 : 3	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	234℃	283℃	214℃	285℃
乙酸乙酯	188℃	226℃	194℃	230℃
T : E=1 : 1	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	236℃	263℃	242℃	288℃
乙酸乙酯	195℃	241℃	210℃	257℃
T : E=3 : 1	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	243℃	293℃	228℃	255℃
乙酸乙酯	209℃	239℃	185℃	227℃
Pure T	50 %	95 %	50 %	95 %
甲苯	239℃	277℃	246℃	276℃
Pure E	50 %	95 %	50 %	95 %
乙酸乙酯	236℃	279℃	220℃	254℃

4 結論

本研究利用鐵氧磁體觸媒焚化處理膠帶工業含甲苯與乙酸乙酯之混和廢氣，其結果可歸納成下列幾點結論：

1. 具有最佳催化效果與實用價值的觸媒為 Cu-ferrite 與 Mn-ferrite。
2. M/Fe=1/2.5 比例的鐵氧磁體觸媒有最佳表現，顯示維持鐵氧磁體的尖晶石結構同時提升活性中心金屬的含量能獲得較佳的催化性能。
3. 在廢氣負荷=1NL/min/10g 觸媒、VOCs 濃度 750ppm~3000ppm 範圍內，無論甲苯/乙酸乙酯混和比例(T/E)為何，自製的鐵氧磁體觸媒皆可在 300℃ 左右達到法定處理標準。
4. FP 污泥的有效資源化可鼓勵重金屬廢水使用 FP 處理，減少重金屬污泥掩埋的環境負荷。
5. 此研究中效果最佳的觸媒 Cu-ferrite 與 Mn-ferrite 分別可利用 FP 由印刷電路板製程的蝕刻廢水以及廢乾電池獲得，這不但提供了一個便宜鐵氧磁體觸媒的來源，更是未來處理含鋅廢電池的一項選擇。

References

- [1] 行政院環保署.“揮發性有機物空氣污染管制及排放標準”空氣污染防治法規，2011.
- [2] 陳光彥，陳藹然，“揮發（Volatility）與揮發性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOC）”高瞻自然科學教學資源平台，2009.
- [3] 行政院環保署.“膠帶業空氣汙染防制輔導”
- [4] 張豐堂.“印刷業/膠帶業焚化處理技術及案例介紹”
- [5] 勞工安全衛生研究所.“膠帶製造業職業衛生輔導研究成果輯”，2008.
- [6] 行政院環保署.“膠帶製造業揮發性有機物空氣污染管制及排放標準第五條修正總說明”空氣污染防治法規，2008.
- [7] 翁澤民.“觸媒焚化處理氣相甲苯之研究”國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2004.
- [8] 康捷環保科技股份有限公司，謝國田撰.“VOC 觸媒焚化技術介紹”環保產業月刊，第 18 期，2003.
- [9] Yuh-Jeen Huang, Chiu-Hui Tub, Yi-Chi Chienc, Hung-Ta Chend .“Effect of [Fe²⁺/total metal] on treatment of heavy metals from laboratory wasteliquid by ferrite process” *Radiation Physics and Chemistry* , 75, 1884–1887, 2006.
- [10] Jie-Chung Lou, Chien-Kuei Chang .“Completely treating heavy metal laboratory waste liquid by an improved ferrite process” *Separation and Purification Technology* , 57, 513–518, 2007.
- [11] Jie-Chung Lou, Yu-Jen Huang .“Assessing the performance of wastewater treatment with the combination of Fenton and ferrite process” *Environ Monit Assess* , 151, 251–258, 2009.
- [12] Jie-Chung Lou, Yu-Jen Huang, Jia-Yun Han .“Treatment of printed circuit board industrial wastewater by Ferrite process combined with Fenton method” *Journal of Hazardous Materials* , 170 , 620–626, 2009.
- [13] 張健桂.“整合鐵氧磁體程序與輔助方法處理並資源化重金屬廢液”國立中山大學環工所博士論文，2007.
- [14] 李思遠.“以鐵氧磁體觸媒焚化 BTEX 之研究”國立高雄應用科技大學碩士論文，2010.
- [15] Dan Chena, Yi-Zhong Yu, Hua-Jun Zhub, Zhong-Zhe Liu, Yun-Feng Xu, Qiang Liu, Guang-Ren Qian .“Ferrite process of electroplating sludge and enrichment of copper by hydrothermal reaction” *Separation and Purification Technology* , 62 , 297–303, 2008.
- [16] Yao-Jen Tua, Chien-Kuei Changb, Chen-Feng Youa, Jie-Chung Louc .“Recycling of Cu powder from industrial sludge by combined acid leaching, chemical exchange and ferrite process” *Journal of Hazardous Materials* , 181 , 981–985, 2010.
- [17] Junmin Nan , Dongmei Han, Ming Cui, Minjie Yang, Linmao Pan .“Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials” *Journal of Hazardous Materials* , 133 , 257–261, 2006.