

115 年 7-8 月號			〈雙月刊〉
環境工程技師公會會訊			
◎ 發行人：劉敏信 ◎ 發行所：台灣省環境工程技師公會 (https://www.tpeea.org.tw) ◎ 協助策劃：中華民國環境工程技師公會全國聯合會 ◎ 編輯：台灣省環境工程技師公會學術委員會 ◎ 主編：曾寶山 ◎ 發行地址：台北市大同區長安西路342號4樓之1 ◎ 電話：02-25550353 ◎ 傳真：02-25591853			
本期要目			
			頁次
■ 主編的話			2
■ 會務報告			4
■ 重要法令			5
■ 行政院公共工程委員會核備 115 年 7 至 8 月訓練積分課程表			8
■ 環保訊息			9
■ 論述園地			11
印刷電路板製造業含銅廢水處理技術(二)：淨零碳排趨勢導向與綠色資源化整合技術發展-傅崇德退休副教授			11
燃煤鍋爐底灰於輕質骨材的創新應用-張名毅環工技師			44
■ 徵稿啟事			56
■ 各公會理監事會會議紀錄			57

主編的話

各位技師先進大家好：

隨著全球綠色供應鏈的推演與環境部放流水標準加嚴修正，我國工業廢水治理已正式邁入「精準治理」與「總量削減」的新階段。面對環境法規加嚴與淨零碳排（Net-Zero）的雙重挑戰，傳統高耗藥、高污泥的管末沉澱法已面臨技術與經濟瓶頸。當前環境工程的核心主軸，必須轉型為以「分流分治、資源回收、末端把關」為核心的整合性綠色技術，方能協助產業將環境成本轉化為綠色競爭力。本期會訊學術園地特別納入兩篇具前瞻視野的技術實務專文，分別從廢水資源化與廢棄物循環再利用的面向，與各位先進分享最新的環工科技成果。

延續上期（115 年 5-6 月號）傅崇德退休副教授與陳家彬處長針對化學沉澱與重金屬捕集劑基本原理的探討，本期特別納入其系列專文之第二篇〈印刷電路板製造業含銅廢水處理技術（二）：淨零碳排趨勢導向與綠色資源化整合技術發展〉。本次專文將觸角延伸至管末處理之外，深入探討高級氧化與電化學等整合型「去錯合」技術，利用活性氧物種（ROS）強效拆解穩固的配位鍵，並在陰極表面直接將銅還原沉積為高純度金屬銅，克服了傳統芬頓法衍生大量鐵污泥的技術窒礙。在 ISO 14067 產品碳足跡架構下，此種廠內原位金屬回收技術能成功替代原生礦料開採，為企業創造珍貴的碳抵換資產，是落實零液體排放（ZLD）與物質流閉環循環的重要拼圖。

第二篇文章，邀請張名毅環工技師投稿之〈燃煤鍋爐底灰於輕質骨材的創新應用〉，則為無機事業廢棄物開創了高階再利用的永續路徑。研究落實循環經濟思維，以石門水庫淤泥為主原料，摻配不同比例與粒徑之燃煤鍋爐底灰進行高溫燒結試驗。成果證實，該製程能成功燒製出符合 CNS 3691 國家標準之優質輕質骨材。其中，稍微偏粗的底灰配比能形成緻密的「封閉式防水瓷釉表殼」，防水性能驚人，應用於高層建築或大跨度橋樑能有效減輕結構物恆載，提升抗震耐受力；而極細底灰配比則內部氣孔率高，極具節能保溫與隔音工程的實用價值，成功達到資源循環與廢棄物減量的雙重目標。

本期兩篇專文，共同體現了環境工程從單純的「污染控制」走向「資源再生礦山」的典範轉移。在兼顧處理效率、碳排管制與經濟效益的前提下，

如何將這些前瞻綠色工藝導入工程實務，引領高科技產業落實 ESG 承諾，將是我們全體環工技師持續精進並維持國際供應鏈競爭力的關鍵課題。

會務報告

1. 115 年度常年會費繳費通知及記事本已於 114 年 11 月 21 日寄出，敬請尚未繳納 115 年度常年會費（金額 4,000 元）之會員儘速繳納。

公會匯款資訊如下：

- 戶名：台灣省環境工程技師公會
 - 銀行匯款資料：台灣企銀(050)營業部 帳號：01012241581
 - 郵局劃撥帳號：18091292
2. 會員若有更動執業資料、受聘公司、地址、電話、Email…等相關資料，敬請告知公會以便及時修改檔案。
 3. 會員得依下列規定申請婚喪喜慶與健康檢查補助，各項申領敬請自事實發生日起 6 個月內提供相關證明請領，逾期即不受理。
 - (1) 會員結婚致禮金新台幣 3,600 元，只得請領 1 次。
 - (2) 會員死亡致送慰問金新台幣 5,000 元。
 - (3) 會員之父母、配偶、子女死亡時致送慰問金新台幣 2,500 元或等值花籃。
 - (4) 會員繳費年資滿 20 年之會員，每 3 年得申請身體健康檢查補助金新台幣 2,000 元。
 4. 公會網站廣告刊登：
 - (1) 費用：
 - 會員（即會員之執業機構、所營公司或受聘公司）：
5,000 元/年；一次繳交 5 年 20,000 元；一次繳交 10 年 37,500 元。
 - 非會員
6,000 元/年；一次繳交 5 年 24,000 元；一次繳交 10 年 45,000 元。
 - (2) 刊登辦法：
請繳交費用後，將貴公司或事務所之 LOGO（尺寸：288 *93）及網址 MAIL 至公會。
 5. 會訊廣告刊登：
 - (1) 費用：8,000 元/期
 - (2) 刊登辦法：
請繳交費用後，將投放廣告內容 PDF 檔（尺寸：A4 紙）MAIL 至公會。

重要法令

1. 環境部中華民國 115 年 5 月 6 日環部循字第 1156109405 號函令，訂定「循環產品及循環服務推動作業要點」。
2. 環境部中華民國 115 年 5 月 6 日 環部授研字第 1155104916 號函公告，預告廢止「一般廢棄物（垃圾）採樣方法（NIEA R124.00C）」。
3. 環境部中華民國 115 年 5 月 6 日 環部授研字第 1155104915 號函公告，預告訂定「一般廢棄物（垃圾）採樣方法（NIEA R124.01C）」草案。
4. 環境部中華民國 115 年 5 月 7 日環部氣字第 1159104551 號函令，廢止「溫室氣體排放源符合效能標準獎勵辦法」。
5. 環境部中華民國 115 年 5 月 8 日環部綜字第 1151019494 號釋，關於「公有山坡地放領辦法」第三條第一項第四款影響環境保護相關查註，因污水處理廠已非本部主管業務，爰停止適用本部 85 年 5 月 2 日環署綜字第 26224 號函，並另行說明相關認定原則。
6. 環境部中華民國 115 年 5 月 11 日環部化字第 1158108793B 號函令，廢止「毒性及關注化學物質管理法修正公布施行後過渡期間執行原則」，自即日生效。
7. 環境部中華民國 115 年 5 月 12 日環循基字第 1156109957 號函令，修正「行政院環境保護署獎勵民眾檢舉應回收廢棄物責任業者逃漏回收清除處理費實施要點」第 1 點，名稱並修正為「環境部資源循環署獎勵民眾檢舉應回收廢棄物責任業者逃漏回收清除處理費實施要點」，自即日生效。
8. 環境部中華民國 115 年 5 月 15 日環部授管字第 1157111164 號函令，修正「行政院環境保護署補助直轄市、縣（市）主管機關辦理土壤及地下水污染調查查證與評估工作作業要點」，名稱並修正為「環境部補助直轄市、縣（市）主管機關辦理土壤及地下水污染調查查證與評估工作作業要點」，自即日生效。
9. 環境部中華民國 115 年 5 月 18 日環部空字第 1151025436 號函令，修正「水泥業空氣污染物排放標準」第 2 條、第 5 條條文。
10. 環境部中華民國 115 年 5 月 19 日環部授循字第 1156110862 號函公告，修正「應回收廢棄物品回收清除處理補貼費率（不含廢機動車輛類及廢照明光源類）」，自 115 年 7 月 1 日生效。
11. 環境部中華民國 115 年 5 月 19 日環部水字第 1151028273 號函令，修正「行政院環境保護署補助直轄市、縣（市）主管機關辦理土壤及地下水污染調查查證與評估工作作業要點」，名稱並修正為「環境部補助直轄市、縣（市）主管機關辦理土壤及地下水污染調查查證與評估工作作業要點」，自即日生效。
12. 環境部中華民國 115 年 5 月 20 日環循利字第 1156007247 號函釋，廢棄物

清除機構應購置自有車輛從事廢棄物清除業務，不得以租賃、靠行車輛或以非許可車輛為之。

13. 環境部中華民國 115 年 5 月 21 日環循基字第 1156110318 號函令，修正「行政院環境保護署廢機動車輛粉碎分類處理業興建熱能利用廠專案申請補貼審核要點」第 1 點及第 4 點附件二、附件三、附件五、附件六、附件十，名稱並修正為「環境部資源循環署廢機動車輛粉碎分類處理業興建熱能利用廠專案申請補貼審核要點」，自即日起生效。
14. 環境部中華民國 115 年 5 月 27 日環部循字第 1156111131 號函令，修正「應回收廢棄物責任業者分期繳納回收清除處理費實施要點」，自即日起生效。
15. 環境部中華民國 115 年 5 月 27 日環部管字第 1157110477 號函令，修正「行政院環境保護署核付潛在污染責任人支出費用作業要點」，名稱並修正為「環境部核付潛在污染責任人支出費用作業要點」，自即日起生效。
16. 環境部中華民國 115 年 5 月 29 日函令，修正「水污染事件緊急應變及聯防體系作業要點」，自即日起生效。
17. 環境部中華民國 115 年 6 月 2 日函令，修正「共通性事業廢棄物再利用管理辦法」第 4 條附表。
18. 環境部中華民國 115 年 6 月 3 日函釋，有關依空氣污染防制法第 45 條第 1 項規定，運用遙測數據認定柴油車有污染之虞並通知到檢疑義一案。
19. 環境部中華民國 115 年 6 月 3 日函令，修正「行政院環境保護署指定檢驗測定機構執行機動車輛噪音測試審查作業要點」，名稱並修正為「環境部指定檢驗測定機構執行機動車輛噪音測試審查作業要點」，自即日起生效。
20. 環境部中華民國 115 年 6 月 5 日函公告，預告廢止「有機類化學物質檢測方法一定性及定量分析法 (NIEA T101.14C)」。
21. 環境部中華民國 115 年 6 月 5 日函公告，預告「有機類化學物質檢測方法一定性及定量分析法 (NIEA T101.15C)」草案。
22. 環境部中華民國 115 年 6 月 5 日函釋，關於「國有耕地放領實施辦法」第三條第一項第四款影響環境保護相關查註，因污水處理廠已非本部主管業務，爰停止適用本部改制前行政院環境保護署 85 年 5 月 21 日環署綜字第 26287 號函，並另行說明相關認定原則。
23. 環境部中華民國 115 年 6 月 11 日函公告，修正「連鎖速食店業應設置資源回收設施規格及其他應遵行事項」公告事項第 1 項、第 9 項、第 10 項規定及第 4 項附件，自即日起生效。
24. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，修正「交通噪音改善計畫及補助計畫審議規範」第 1 點、第 5 點、第 6 點規定，自即日起生效。
25. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，預告「環境噪音測量方法 (NIEA P201.97C)」草案。

26. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，預告「燃料中生質碳比率檢測方法－選擇性溶解法 (NIEA M504.00B)」草案。
27. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，預告廢止「環境噪音測量方法 (NIEA P201.96C)」。
28. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，預告「燃料中生質碳比率檢測方法－加速器質譜儀檢測放射性同位素碳十四 (^{14}C) 法 (NIEA M505.00C)」草案。
29. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，預告廢止「空氣中粒狀污染物檢測法－高量採樣法 (NIEA A102.13A)」。
30. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告，預告「空氣中粒狀污染物檢測法－高量採樣法 (NIEA A102.14A)」草案。
31. 環境部中華民國 115 年 6 月 12 日函公告釋令，預告「燃料中生質碳比率檢測方法－液態閃爍計數器測定放射性同位素碳十四 (^{14}C) 法 (NIEA M506.00B)」草案。
32. 環境部中華民國 115 年 6 月 15 日函令，修正「污染場址分區改善及土地利用作業原則」第 1 點、第 10 點規定及第 2 點附表、第 3 點附件，自即日生效。
33. 環境部中華民國 115 年 6 月 15 日函令，「行政院環境保護署資訊系統維護作業原則」自即日停止適用。
34. 環境部中華民國 115 年 6 月 17 日函公告，將資源回收再利用法名稱修正為資源循環推動法並修正條文。
35. 環境部中華民國 115 年 6 月 22 日函公告，修正「限制含汞產品輸入」，自 115 年 7 月 1 日生效。
36. 環境部中華民國 115 年 6 月 22 日函令，修正「環境部環境保護產品證書規費收費標準」第 2 條條文。
37. 環境部中華民國 115 年 6 月 24 日函公告，修正「環境部環境保護產品證書規費收費標準」第 2 條條文。
38. 環境部中華民國 115 年 6 月 26 日函公告，預告廢止「老舊汽車汰舊換新溫室氣體減量獎勵辦法」。
39. 環境部中華民國 115 年 6 月 26 日函公告，預告廢止「淘汰老舊機車換購電動機車溫室氣體減量獎勵辦法」。
40. 環境部中華民國 115 年 6 月 30 日函公告，修正「限制乾電池製造、輸入及販賣」部分公告事項及第 2 項附表 1，除公告事項第 6 項、第 8 項自即日生效外，自 115 年 7 月 1 日生效。

行政院公共工程委員會核備 115 年 7 至 8 月訓練積分課程表

*本項課程表係轉達工程會核備之積分課程資訊，細節請技師先進洽詢主辦單位

序號	課程名稱	課程時間	主辦單位	聯絡資訊
	公共工程數位賦能推廣教育訓練(北區)「本課程有採用視訊或網路教學」	115/07/14	行政院公共工程委員會工程管理處	聯絡人：曹皓翔 電話：(02) 8789-7721 信箱： henry0716@mail.pcc.gov.tw
	從環境爭議走向前端對話：工程顧問如何成為生物多樣性時代的關鍵夥伴	115/07/15	台灣世曦工程顧問股份有限公司	聯絡人：丁裕興 電話：02-87973567-8883 信箱：ting0204@ceci.com.tw
	近零碳建築創新技術應用推廣活動_高雄場	115/07/22	財團法人工業技術研究院	聯絡人：薛百淇 電話：03-591-6978 信箱： maggiehsueh@itri.org.tw
	115 年 7 月 30 日技師技術服務專業訓練講習(視訊課程)「本課程有採用視訊或網路教學」	115/07/30	行政院公共工程委員會	聯絡人：黃心怡 電話：02-87897615 信箱： wert24@mail.pcc.gov.tw
	近零碳建築創新技術應用推廣活動_臺北場	115/08/11	財團法人工業技術研究院	聯絡人：薛百淇 電話：03-591-6978 信箱： maggiehsueh@itri.org.tw
	115 年 8 月 14 日技師技術服務專業訓練講習(實體課程高雄場)	115/08/14	行政院公共工程委員會	聯絡人：黃心怡 電話：02-87897615 信箱： wert24@mail.pcc.gov.tw
	公共工程數位賦能推廣教育訓練(中區)「本課程有採用視訊或網路教學」	115/08/17	行政院公共工程委員會工程管理處	聯絡人：曹皓翔 電話：(02) 8789-7721 信箱： henry0716@mail.pcc.gov.tw
	產品碳足跡操作實務練習	115/08/19	財團法人台灣大電力研究試驗中心	聯絡人：李琦琦 電話：03-4839090-5105 信箱： kiki.li@ms.tertec.org.tw
	115 年 8 月 27 日技師技術服務專業訓練講習(視訊課程)「本課程有採用視訊或網路教學」	115/08/27	行政院公共工程委員會	聯絡人：黃心怡 電話：02-87897615 信箱： wert24@mail.pcc.gov.tw

環保訊息（資料來源：環境部）

- 115/05/06 【**環境部化學物質管理署 環境部與海委會陸海聯手，構築塑膠微粒監測管制防線**】
- 面對全球塑膠微粒污染挑戰，環境部彭啓明部長及海洋委員會管碧玲主委今日召開共同記者會表示，透過聯手構築「由陸向海」的監測與管制防線，以生活轉型、科學監測、清理去除等策略，結合民間力量共同減少塑膠微粒。現場並請到許瑞峯副教授、鄭尊仁教授及宜蘭岳明國民中小學黃建榮校長，分享公私協力的豐碩成果，並呼籲全民一起參與減塑及守護海洋行動，協力守護台灣！
- 115/05/06 【**環境部資源循環署 環境部打造多元綠色消費！環境部發布循環產品及服務推動要點**】
- 為強化產業綠色轉型，本要點鼓勵企業投入循環經濟，生產具減少資源耗用、全回收材質或使用再生材料之產品；同時推廣包裝容器重複利用與維修服務，以延長產品生命週期。期透過消費市場轉型，達成提升資源使用效率與廢棄物減量之目標。
- 115/05/17 【**環境部國家環境研究院 「環境部淨零綠領人才培育課程」今年首場測驗 5 月 23 日登場 15 題測驗示範題公布於「綠領人才資訊平臺」**】
- 「環境部淨零綠領人才培育課程」今年首場集中測驗將於 5 月 23 日登場，超過 700 名完成 48 小時訓練的學員，將在全國 13 個測驗區同步應試，測驗合格者可獲得環境部核發的合格證明。為協助學員備考，主辦單位的环境部國家環境研究院（國環院）已將測驗示範題公布於「綠領人才資訊平臺」（<https://ulvis.net/iTs8>）。
- 115/06/02 【**環境部資源循環署 資源循環推動法三讀通過 臺灣正式邁入資源循環新時代**】
- 為推動資源永續利用、落實「資源循環零廢棄」及「臺灣 2050 淨零排放路徑」關鍵戰略，環境部所擬具「資源回收再利用法」修正草案，並更名為「資源循環推動法」，於今（2）日經立法院三讀通過。
- 115/06/10 【**環境部氣候變遷署 環境部預告訂定「溫室氣體減量技術及氣候變遷調適補助辦法」草案**】
- 為為加速我國邁向 2050 淨零排放，我國自 2025 年起已正式邁入碳排有價時代，並於今年 5 月底完成第一年申報繳納碳費。依據氣候變遷因應法規定，碳費為「溫室氣體管理基金」主要來源之一，專供執行溫室氣體減量及氣候變遷調適之用。為妥

善運用溫管基金，發揮其補助事業及學術機構投入創新技術之最大效益，環境部於今（10）日預告訂定「溫室氣體減量技術及氣候變遷調適補助辦法」草案。

➤ 115/06/16 **【環境部 廢棄物清理法修正三讀通過 健全資源循環管理 強化環境正義防線】**

為健全廢棄物管理制度、強化資源循環利用及遏止非法棄置行為，環境部擬具「廢棄物清理法部分條文修正草案」，於今（16）日經立法院三讀通過。環境部彭啓明部長、資源循環署賴瑩瑩署長特別至現場致意，感謝立法院社會福利及衛生環境委員會林月琴召集委員及朝野委員共同支持，及現場林淑芬及王正旭委員發言表達期許。本次修法除配合《資源循環推動法》建構循環經濟法制基礎外，亦針對新興廢棄物管理、再利用制度及環境犯罪防制等重要議題進行全面強化，展現政府推動資源循環、維護環境正義及守護國土環境之決心。

➤ 115/06/18 **【環境部資源循環署 總統公布將「資源回收再利用法」名稱修正為「資源循環推動法」並修正條文】**

總統於 115 年 6 月 17 日以華總一義字第 11500056451 號令公布修正將「資源回收再利用法」修正為「資源循環推動法」，並修正全文計 7 章，52 條。

➤ 115/06/23 **【環境部 環境部公告修正「限制含汞產品輸入」 接軌國際公約擴大源頭管控】**

為配合聯合國《汞水俣公約》國際管制趨勢，並加強國內汞污染防治管理，環境部於 115 年 6 月 22 日公告修正「限制含汞產品輸入」，除原已禁止輸入之含汞產品外，本次修正擴大禁止輸入含汞產品及電子量測儀器項目，自 115 年 7 月 1 日起分階段陸續生效，完善我國含汞產品之源頭管理。

➤ 115/06/30 **【環境部資源循環署 接軌國際減汞趨勢！115 年 7 月 1 日起實施公告修正「限制乾電池製造、輸入及販賣」事項】**

為為加速我國邁向 2050 淨零排放，我國自 2025 年起已正式邁入碳排有價時代，並於今年 5 月底完成第一年申報繳納碳費。依據氣候變遷因應法規定，碳費為「溫室氣體管理基金」主要來源之一，專供執行溫室氣體減量及氣候變遷調適之用。為妥善運用溫管基金，發揮其補助事業及學術機構投入創新技術之最大效益，環境部於今（10）日預告訂定「溫室氣體減量技術及氣候變遷調適補助辦法」草案。

論述園地

印刷電路板製造業含銅廢水處理技術(二)： 淨零碳排趨勢導向與綠色資源化整合技術發展

傅崇德

萬能科技大學環境工程系(退休副教授)

1. 前言

隨著全球電子產業加速向高效能運算(HPC)、AI 伺服器及 6G 通訊邁進，台灣印刷電路板(PCB)產業正處於製程技術升級與環境責任加劇的雙重轉型期。隨著高密度互連(HDI)與改良型半加成法(mSAP)的普及，產線中大量導入強螯合劑與產生高濃度氨系蝕刻液。這些伴隨而來的高穩定度重金屬錯合物，使得傳統的處理技術在面對 2027 年(民國 116 年)銅離子放流水標準加嚴至 1.0 mg/L 的規定時，顯得更具挑戰。

傳統的末端處理重點在於優化現有沉澱技術以求合規；然而，這種作法所衍生的有害污泥，不僅成為企業的財務負擔，更與當今全球極度重視的淨零碳排(Net-Zero)趨勢背道而馳。本篇的目的在於跳脫管末思維，介紹如何透過高級氧化、電化學、置換還原等方法及整合性綠色技術，以有效並符合環境友善的方式處理螯合銅廢液。同時揭示未來的廢水處理將不再依靠單一技術，而是必須透過技術整合來促成低健康風險排放與資源回收的目的¹。

本報告由基礎技術開始介紹，然後以整合性及綠色循環技術優先的原則下，探討銅錯合廢水在傳統化學沉澱技術之外的前瞻及資源化技術。更進一步，期望結合企業社會責任、政府淨零碳排政策及國際減碳管理現實，為業界提供一份具前瞻趨勢的技術參考。本文涵蓋從配位化學之微觀機制到工程技術的實務視角，期能協助產業界將廢水處理設施從耗能及耗費資本的附屬設施轉型為資源再生礦山，在嚴苛的國際綠色供應鏈中建立永續競爭力的初步指引。

2. 重金屬錯合廢水處理技術發展簡介

2.1 錯合廢水處理技術的發展沿革

台灣 PCB 產業的廢水處理技術演進，實質上是一部從「污染控制」走向「資源循環」的歷史。近期的綜述文獻將處理技術分為物理及化學原理的膜分離、離子交換、化學沉澱、電化學、吸附與整合性技術，並回顧了技術的演進¹²³。技術走向示意圖如圖-1 所示。

綜觀而言，第一代(1990s - 2000)由管末沉澱與離址處理(End-of-Pipe & Off-site Treatment)主導，其特徵為以符合法規排放為唯一目標，資源化概念仍未佔主流。其核心技術為依據廢水的不同特性投加不同之藥劑，針對一般酸性廢水採用氫氧化物沉澱法(如 NaOH)，加鹼後沉澱生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 污泥。面對 EDTA 或氨銅等螯合廢水，傳統作法便是大量投加硫化物 (Na_2S 或有機硫重金屬捕集劑如 DTC)。利用 CuS 極低的溶度積來強行沉澱銅離子。然而，化學沉澱法不僅產生大量的含銅污泥，且對於含強螯合劑 (EDTA) 廢水的去除效率並不穩定。至於高濃度廢液則分批注入污泥內或是委託給代處理業者，利用傳統置換法、乾燥濃縮或冷卻結晶法回收硫酸銅。此技術之侷限在於污泥處置成本高、無法去除氨氮、藥劑過量導致的二次污染，如硫化物產生的工安風險及排放後的生態毒性風險。

第二代 (2000 - 2015) 為廠內減量與初步資源化 (In-plant Reduction & Primary Recovery)，其特徵為業者開始關注銅資源的價值與減廢，將部分處理單元移入廠內。主要核心技術包含下列幾種。首先是平板電解 (Plate Electrolysis) 法，本法針對高濃度 (30 - 50 g/L) 廢液進行電解提銅。但在低濃度 (< 5 g/L) 下，因濃差極化 (Concentration Polarization) 嚴重，電流效率驟降⁵。其次是離子交換 (Ion Exchange) 法，一般用於低濃度清洗水的銅回收，研究指出離子交換樹脂具有高去除率和選擇性，但樹脂易受有機物污染積垢 (Fouling) 及氧化劑破壞，且再生液需二次處理。然而隨著循環經濟模式興起，亦有業者建置廠中廠模式，將電解設備直接安裝於 PCB 廠內，回收銅後分潤⁶。

第三代(2015 - Present)則是深層氧化與精準電化學 (Deep Oxidation & Precision Electrochemistry) 及整合型技術的興起。其特徵在於面對更嚴格的放流水銅濃度限值、氨氮管制及 ESG 零廢棄目標，在碳中和與循環經濟的背景下，重金屬錯合物 (heavy metal complexes, HMCs) 不再只是污染物，更是潛在的資源。未來的技術不僅只是考量打破金屬與配位基化學鍵，更重要是思考回收高純度金屬與有機配體。

根據多篇綜整文獻論述各項處理技術的機制¹²³⁴；技術應用場景及優缺點，錯合銅廢水之處理技術整理如表-1。

2.2 錯合物處理之機制

現有處理錯合物廢水的技術可分為兩大類，分為不破壞錯合物化學結構的非去錯合技術 (non-decomplexation technology)，與破壞錯合物化學結構的去錯合技術 (decomplexation technology)。非去錯合技術可直接將錯合物從水中分離，如吸附法 (adsorption) 利用靜電吸引或表面配位基交換來捕捉錯合物，雖易於操作，但在複雜廢水基質中選擇性差。薄膜

分離法 (membrane separation) 如超濾(UF)、奈米過濾(NF)或 2D 石墨烯膜等具有高截留率，但面臨高成本與嚴重的膜積垢(fouling)問題²³。

Wang 等人則將去錯合的機制分為五類，包含單一氧化去錯合(sole oxidation)、單一還原去錯合 (sole reduction)、氧化還原協同反應 (oxidation-reduction synergy)、置換去錯合 (displacement)及置換-氧化還原協同技術(displacement redox synergy)等。這些技術從單純的氧化反應、還原反應到整合性技術，包括搭配電化學反應，利用自由基直接斷開配位基(如 EDTA)的化學鍵，消除螯合能力後利用電化學回收金屬等整合性協同技術²。

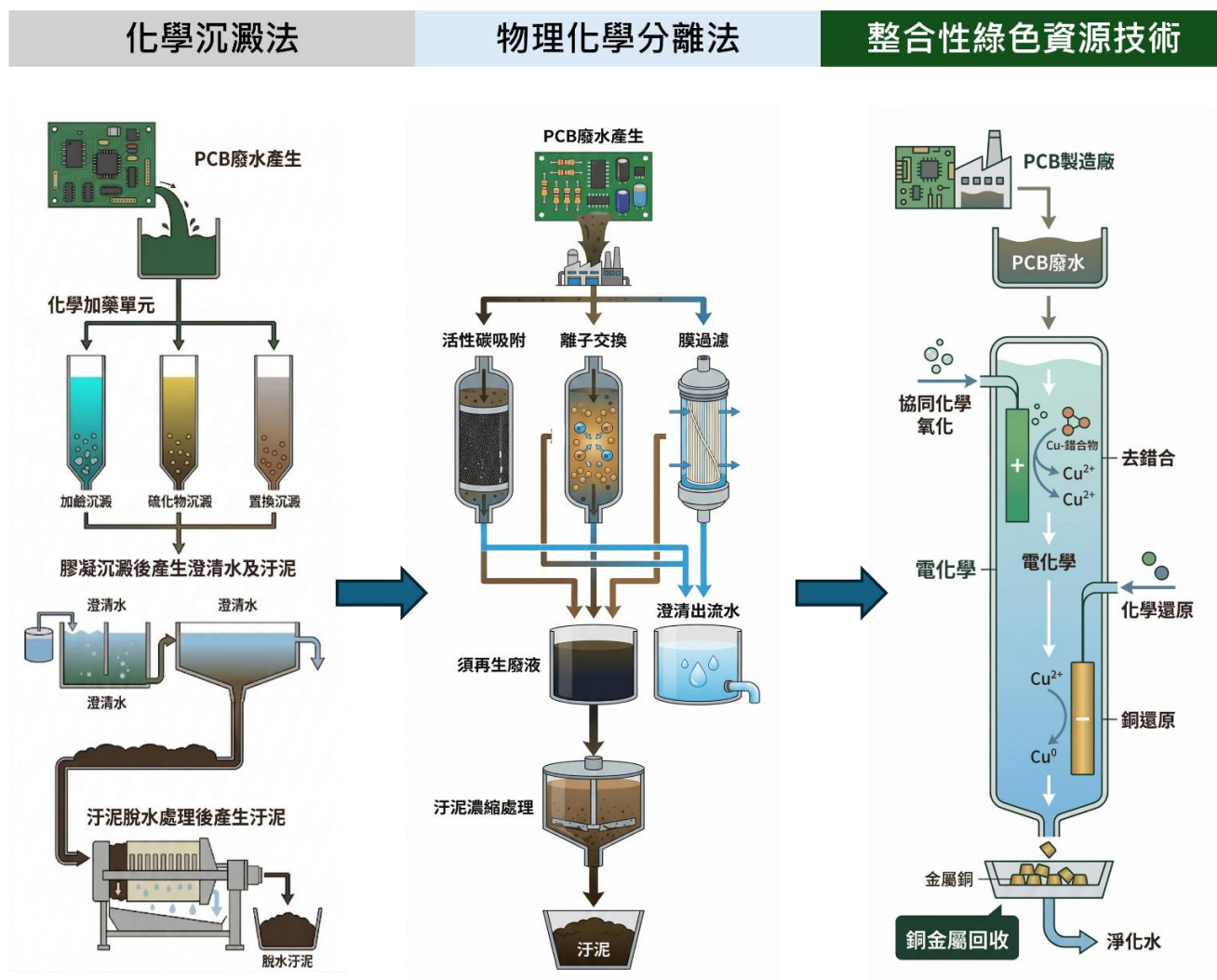


圖-1 PCB 錯合廢水處理技術類別及發展趨勢

表-1 整合重金屬廢水處理技術的機制、應用場景及優缺點

處理技術	作用機制	主要優勢與適用場景	處理重金屬錯合物 (HMC) 之缺點與侷限性
化學沉澱	加鹼調整 pH 值或加入硫化物，使金屬離子形成不溶性氫氧化物或硫化物沉澱。	成本低廉，操作簡單；技術成熟度高，適合處理大流量且以游離態重金屬離子為主的廢水。	對穩定錯合物原則無效，無法打破強韌的配位鍵，無法使 HMCs 去錯合。僅關注污染物移除而忽略資源價值，會產生大量且須最終處置的毒性金屬污泥。
吸附	藉由靜電引力、氫鍵、離子交換作用或表面錯合，將污染物捕捉於多孔材料表面。	若使用改質吸附劑(如奈米水合氧化鋁)，可具備較高的選擇性，適合用於微量污染物的深度拋光處理。	面對 HMCs 時，常因空間位阻 (Steric hindrance) 與飽和的配位官能基導致吸附效果不佳。此外，吸附劑飽和後面臨再生不易、再生後效能大幅下降，以及高昂的材料與再生能耗成本。
膜分離	利用物理孔徑篩分與電荷排斥原理 (包含超濾 UF、奈米過濾 NF、逆滲透 RO)。	對於超純水與實現零液體排放 (ZLD) 至關重要。能夠直接攔截大分子的完整重金屬錯合物。	初始資本與運行能耗極高。在半導體廢水中，極易受到奈米二氧化矽 (Silica) 等顆粒的影響產生嚴重的膜結垢問題。且會產生高濃度的濃縮液，仍需後續處理。
置換	引入對配位基具有更高親和力的金屬離子 (如 Fe^{3+}) 或競爭性配位基，迫使原有的目標重金屬脫離配位結構。	能夠不使用強氧化劑而直接打破既有的錯合物結構，釋放出目標金屬離子以利後續回收。	選擇性差，在成分複雜的工業廢水中易受干擾；針對極高穩定性的錯合物往往去錯合不完全。此外，工藝控制極度複雜，且替換進去的金屬 (如鐵) 後續仍需處理，衍生污泥處置問題。
電化學沉積 / 電化學還原	透過施加外部電流與精確的陰極電位，將游離或錯合態的重金屬陽離子直接還原為金屬態沉積於陰極表面。	可將重金屬轉化為資源產品(如高純度金屬粉末或薄膜)，符合循環經濟理念；無需大量添加化學藥劑。	對於極度穩定的 HMCs，直接還原存在巨大困難。若陰極電位控制不當，電流會被嚴重的副反應析氫反應 (HER) 所消耗，導致電流效率極低與高能耗。電極亦面臨鈍化與中毒的風險。

單一氧化去錯合利用氧化劑產生自由基 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$) 或非自由基物種 (如次氯酸)，直接攻擊並破壞有機配位基結構，使其失去錯合能力，進而釋放出自由金屬離子供後續回收。單一還原去錯合則是透過化學還原 (如甲醛) 或電化學還原，直接將高價態的中心重金屬離子 (如 Cu(II)) 還原為低價態或零價金屬 (如 Cu(0))，此舉能直接破壞錯合結構並一步達成金屬資源的回收。第三類氧化-還原協同去錯合是結合前兩者的優勢，主要有兩種途徑。第一種是透過氧化還原循環維持關鍵催化物種的活性 (如 Fe(III)/Fe(II) 循環) 以持續氧化配位基；第二種是系統同步進行配位

基氧化降解與金屬還原沉積，此機制常見於光化學或電化學系統中。第四類置換去錯合的機制，可分為金屬離子置換與配位基置換。如利用與 EDTA 結合力更強的 Fe(III) 去置換 Cu(II)-EDTA 中的銅離子，迫使自由態的銅離子被釋放出來。最後一類是以資源回收為首要考量的置換-氧化還原協同解錯合，先透過置換反應快速破壞穩定的錯合物，再利用氧化或還原反應進一步降解有機配位基並回收重金屬，能有效克服單一置換法效率受限的問題²。去錯合之化學反應機制示意圖如圖-2。

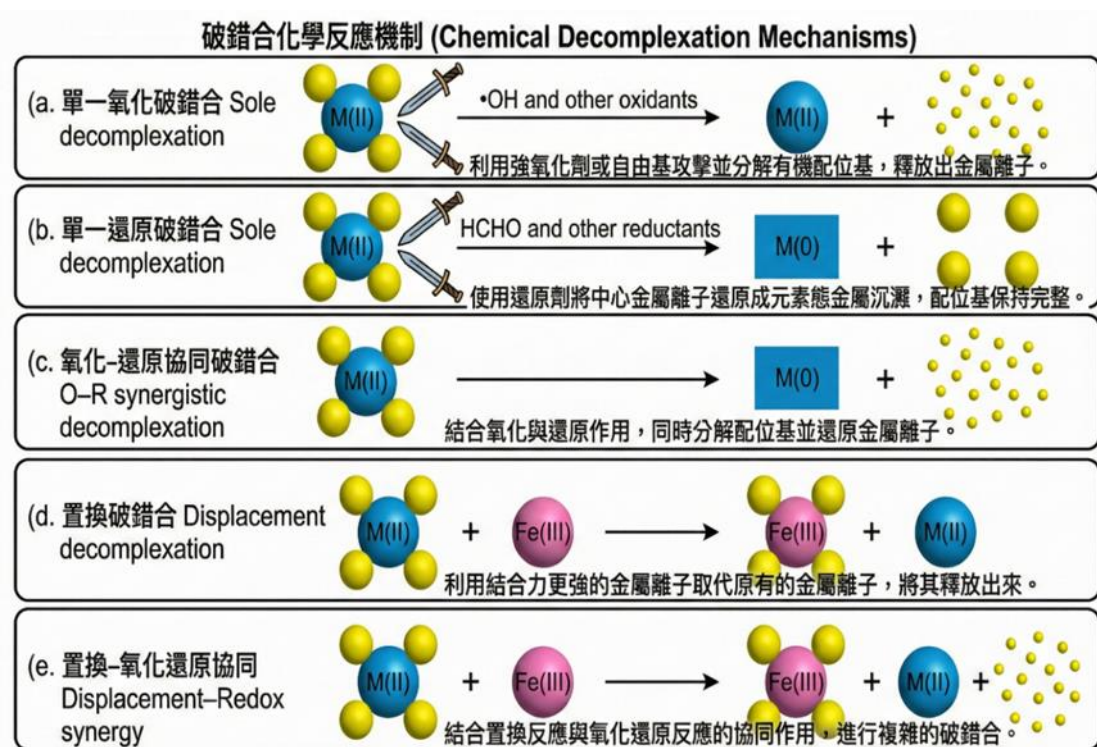


圖-2 去錯合化學反應機制示意圖（依據 Wang, et al., 2026，重新繪製）

3. 高級氧化程序 (Advanced Oxidation Processes, AOPs)

3.1 高級氧化法概述

高級氧化技術 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 是指一種在常溫 and 常壓下進行的水處理程序，過程中產生如羥基自由基 ($\cdot OH$) 類的強氧化劑，可有效地破壞廢水中的有機物鍵結，並促進有機物之分解性甚至礦化成二氧化碳，其多樣化的功能在近年來備受關注。近幾年來基於 AOPs 去除錯合態重金屬的研究日益增多，其中以最典型的 Fenton 法為核心，輔以超音波、微波輻射、光化學催化、電化學催化以及非均相催化劑催化等方式均有相當進展。其主要機制為破壞重金屬離子與配位基中某些官能團之間的化學鍵，使中心金屬離子釋放後通過化學沉澱等常規方法

進一步消除重金屬離子，並將有機污染物分解成對環境無害的組分，甚至礦化成水和二氧化碳。

相較於效率較差且會產生大量有害污泥的化學沉澱法，高級氧化法搭配還原、置換或電化學等協同技術處理則被定義屬於清潔技術(Clean Technology)。其主要優勢為具有金屬回收能力，可直接在陰極回收高純度金屬銅，具有經濟價值；其次為不需要添加大量的化學藥劑(如硫化物或絮凝劑)。同時透過控制電位，可以選擇性地回收特定的金屬。高級氧化法是眾多去錯合技術及整合技術的核心，因此了解其反應機制是處理錯合廢水的基本。本章將依序針對化學氧化、電化學及整合技術進行介紹。

3.2 高級氧化法的分類

3.2.1 化學氧化與電化學氧化

化學氧化和電化學氧化的核心目標都是產生強氧化劑(如羥基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、活性氯、臭氧)來破壞有機螯合劑(如 EDTA、 NH_3)，從而使中心金屬離子脫離束縛。其差異在於氧化劑產生的方式。化學氧化法使用外加投藥(ex-situ addition)；電化學氧化法則使用外加電壓提供的陽極電位，利用電極反應直接原位生成(in-situ generation)氧化劑。直接氧化法是電化學特殊的處理機制，使有機物直接在陽極表面失去電子被氧化；兩者皆有的機制則為間接氧化法，利用反應產生的強氧化物進行作用。此外電芬頓法則是前述兩種機制的協同反應⁷⁸⁹。

3.2.2 自由基與非自由基氧化法

高級氧化法必須透過活性物種的氧化作用破壞配位基結構，一般活性物種分成自由基及非自由基兩類。非自由基氧化(nonradical oxidation)是指主要氧化劑並非傳統自由基，而是高活性的非自由基物種如單線態氧 $^1\text{O}_2$ 、高價物種(Fe(VI) 或 HClO)的氧化過程。早期關於去錯合的研究，主要集中於使用鐵鹽例如高鐵酸鹽和次氯酸(HClO)等氧化劑進行直接化學氧化。例如鹼性氯化法便廣泛用於氰化物的去錯合，該法先使用氯系氧化劑將氰化物轉化為氰酸鹽(CNO^-)，接著進一步氧化為二氧化碳和氮氣。近年來研究透過設計先進的催化材料和客製化的活化策略，這些技術能夠定向生成並利用各種高活性的非自由基物種，從而實現同步去錯合與污染物的協同降解或去除³。

雖然非自由基氧化策略在選擇性、抗干擾性和資源回收潛力方面展現出優勢，但在面對規模化及實場驗證上，基於自由基的高級氧化程序(AOPs)憑藉其強大的氧化能力、廣泛的反應性及成熟的技術，在水處理中仍然不可或缺。這些程序通常使用過渡金屬和催化劑來活化

氧化劑(如過硫酸鹽、過氧化氫和臭氧)或透過光、熱、電等能量輸入，以產生高活性的自由基物種。此類自由基具有極高的氧化電位，能夠非選擇性地攻擊並礦化廣泛的有機污染物，包括許多難降解的錯合物。儘管在複雜的水體基質中容易被背景成分消耗，以自由基為主導的 AOPs 透過優化的活化方法、整合的製程設計或混合技術，在破壞污染物分子結構和實現快速、完全礦化方面發揮著關鍵作用。

3.2.3 芬頓(Fenton reaction)與類芬頓法(Fenton like reaction)

芬頓法的作用原理是利用 Fe^{2+} 來活化 H_2O_2 ，進而產生高活性的羥基自由基 ($\bullet\text{OH}$)。這些自由基能夠攻擊並分解鍵結金屬的有機分子，從而削弱並破壞錯合物的穩定性。基於此原理，所謂的「類芬頓」系統則是使用其他過渡金屬催化劑或是借助其他方式如光、臭氧、微波來活化產生更強的氧化劑，如過一硫酸鹽 (Peroxymonosulfate, PMS) 或過硫酸鹽 (Persulfate, PS)。這種活化過程會產生多種活性物種，包括 $\bullet\text{OH}$ 、硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) 與單線態氧 ($^1\text{O}_2$)，它們共同驅動有機配位基的分解與游離金屬離子的釋放。

3.2.4 Cu(II)-EDTA 及 $\text{Cu(NH}_3)_4^{2-}$ 廢水的化學氧化去錯合原理

針對化學銅製程產生的 Cu(II)-EDTA 及蝕刻製程的 Cu(II)-NH_3 廢水，高級氧化程序利用原位生成的強氧化性自由基無差別或選擇性地攻擊配位基，破壞錯合結構，釋放出游離金屬離子。

基於配位化學原理及高級氧化降解機制的綜合論述^{7 8 9 10}， Cu(II)-EDTA 的氧化破螯合是一個多步驟過程，涉及逐步脫羧 (Decarboxylation) 與脫胺 (Deamination)。主要的降解路徑概述如下：首先是初始攻擊，由羥基自由基 ($\bullet\text{OH}$) 或硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) 攻擊 EDTA 配位基上的亞甲基 ($-\text{CH}_2-$)，導致 C-N 鍵斷裂。接著 Cu(II)-EDTA 逐步降解為 Cu(II)-EDDA (乙二胺二乙酸)、 Cu(II)-IDA (亞氨基二乙酸) 及 Cu(II)-Gly (甘氨酸銅)。這些中間產物的螯合穩定常數逐級下降 ($\log K$: Cu(II)-EDTA 18.8 > Cu(II)-EDDA 16.2 > Cu(II)-IDA 10.6 > Cu(II)-Gly 8.2)¹⁰，使得銅離子越來越容易解離。在氧化劑作用下，部分有機配位基會被礦化為 CO_2 、 H_2O 和 NO_3^- ，銅離子則釋放為游離態 Cu^{2+} ，此時可以調升 pH 形成 Cu(OH)_2 ，或是在電場作用下於陰極還原為金屬銅 (Cu(0))。

相較於對 Cu(II)-EDTA 中 C-H 或 C-N 的高斷鍵效率，羥基自由基對 N-H 之攻擊力較弱，以至於對四氨合銅的去錯合效果不佳。但另一方面，PCB 蝕刻廢液通常含有高濃度的氯離子，此時在 AOPs 中扮演著複雜的雙重角色。首先是氯離子具有清除劑效應 (scavenging)，高濃度的 Cl^- 會與 $\bullet\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 反應生成氧化能力較弱的氯自由基 ($\text{Cl}\bullet$ 或

Cl_2^-)，降低主要自由基的濃度，減緩對頑固有機物的礦化速率。但 Cl^- 具有的協同氧化效應 (synergistic oxidation) 可使其在含氮氮的體系中，生成活性氯物種 (Reactive Chlorine Species, RCS) 並對氮氮氧化具有高度特異性，能有效奪取氮分子上的氫，引發脫氮反應生成。因此在氮銅廢水中，適量的氯離子反而有助於同時去除 COD 與氮氮，這是 PCB 廢水處理中特有的機制^{12 13}。

反應速率常數 k 則是評估氧化效率的核心參數，通常以 $M^{-1}s^{-1}$ 表示。根據 Wojnárovits 等人在 2025 年的研究，關鍵反應物與自由基的二階速率常數 k 值彙整如下表-2¹⁴。

表-2 不同氧化劑對 Cu(II)-EDTA、 NH_3 、 Cl^- 、及 CO_3^{2-} 的二階反應速率常數

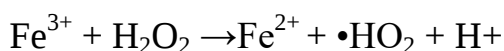
反應物 (Reactant)	氧化劑 (Oxidant)	二階速率常數 ($k, M^{-1}s^{-1}$)	反應特性與機制註解
Cu(II)-EDTA	$\bullet OH$	2.3×10^9	反應快，近擴散控制極限。 $\bullet OH$ 攻擊 EDTA 的亞甲基與羧基。
Cu(II)-EDTA	$SO_4^{\bullet -}$	1.5×10^9	略低於 $\bullet OH$ ，但 $SO_4^{\bullet -}$ 對電子富集基團(如胺基)具更高選擇性。
EDTA (自由態)	$\bullet OH$	4.8×10^9	游離態 EDTA 比錯合態更易降解，顯示金屬離子的遮蔽效應。
NH_3	$\bullet OH$	1.0×10^8	相對較慢， $\bullet OH$ 對氮氮去除效率低，需依賴間接氧化。
Cl^-	$\bullet OH$	4.3×10^9	生成 $ClOH^{\bullet}$ ，在含高氯廢水中會顯著消耗 $\bullet OH$ (Scavenging effect)。
Cl^-	$SO_4^{\bullet -}$	$3.0 \times 10^8 - 6.6 \times 10^8$	生成 $\bullet Cl$ 雖然消耗自由基，但生成的活性氯物種 (RCS) 對氮氮去除有利。
CO_3^{2-} (pH 8)	$\bullet OH$	3.9×10^8	碳酸根是強力的自由基清除劑，鹼性條件下顯著抑制 AOPs 效率。

3.3 芬頓法 (Fenton reaction)

3.3.1 芬頓法原理機制及反應步驟

Fenton 反應是目前廢水處理應用最廣的化學氧化技術，由 Fenton 於 1894 年提出¹⁵。典型的 Fenton 反應，係指在酸性條件下 (pH 2.5 ~ 3.5)，亞鐵離子 (Fe^{2+}) 催化過氧化氫 (H_2O_2)，產生高反應性的羥基自由基 ($\bullet OH$) 之過程。此自由基標準氧化還原電位高達 2.8 V，可無選擇性地氧化分解多數有機污染物。

起始反應為羥基自由基的生成，此為整個反應的觸發點，其反應速率極快，是 $\bullet OH$ 的主要來源。



Fe^{2+} 的初始投加量與 H_2O_2 的初始濃度比例，直接決定了起始自由基的產量，是決定後續氧化效率的基礎。生成的 $\bullet\text{OH}$ 會立即與廢水中的有機污染物反應，同時也會引發一系列複雜的鏈鎖反應。

接著進行有機污染物的氧化（主要目的），整個氧化過程中， $\bullet\text{OH}$ 通過奪氫、電子轉移或加成反應攻擊有機分子（RH），生成有機自由基（ $\text{R}\bullet$ ）。該自由基在氧氣存在下，會進一步反應，經過一系列中間產物（如小分子有機酸），最終可被礦化為二氧化碳和水。針對 Cu(II)-EDTA， $\bullet\text{OH}$ 會優先攻擊其乙二胺骨架或羧基，破壞其螯合結構，釋放出銅離子。

反應過程中會產生自由基的無效淬滅，主要來自 H_2O_2 投加過量，它會成為 $\bullet\text{OH}$ 的清除劑，生成活性較低的過氧自由基（ $\bullet\text{HO}_2$ ）。同樣地，若局部 Fe^{2+} 濃度過高，也會無效地消耗 $\bullet\text{OH}$ 。反應中生成的 Fe^{3+} 可與 H_2O_2 反應生成 HO_2 以及 Fe^{2+} ，其中 Fe^{2+} 可重新進入起始步驟形成理論上的催化循環。然而此反應速率常數（ $k \approx 0.001\text{-}0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）比起始步驟（ $k \approx 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）慢數個數量級¹⁵，是整個反應的速率控制步驟，導致實際操作中 Fe^{2+} 會快速耗盡。

芬頓反應結束於鐵的沉澱，在反應末期或 pH 控制不當時，鐵離子會形成沉澱，終止催化作用。隨著反應進行，體系中的 OH^- 累積至 pH 值上升超過 4 時， Fe^{3+} 會水解生成黃褐色的氫氧化鐵（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）膠羽。此膠羽雖具混凝吸附作用，有助於去除部分被破壞的有機物及釋出的重金屬（如銅離子），但同時也意味著均相催化反應的終止，且會產生大量鐵污泥。

Fenton 反應關鍵操作參數主要取決於 pH 控制及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 加量比。Fenton 反應的 pH 控制區間一般位在 pH 2.5 - 4.0。當 pH > 4 時，鐵離子易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱並失去催化活性；當 pH < 2.5 時，高濃度的 H^+ 會與 H_2O_2 形成穩定的 $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ ，抑制 $\bullet\text{OH}$ 生成。過量的 H_2O_2 會發生自我清除（self-scavenging）反應而降低氧化效率¹²。

3.3.2 芬頓法對 Cu(II)-EDTA 螯合廢水處理能力評估

以 Fenton 法處理含 EDTA 的銅螯合廢水在表觀上似乎具有可行性，可以將 EDTA 的有機官能基逐步斷鍵成較小的分子，然後釋出銅離子。但必須注意到 Fenton 反應的核心是以 Fe^{2+} 作為催化劑，在 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$

之間循環，不斷分解 H_2O_2 以產生 $\cdot\text{OH}$ 。但是在 Cu(II)-EDTA 體系中，發生了催化劑毒化 (catalyst poisoning) 現象，當 Fe^{2+} 加入廢水並開始反應，氧化產生的 Fe^{3+} 會立刻與 EDTA 結合，產生置換作用將中心銅離子釋放出來。此可由 Fe(III)-EDTA 的穩定常數 ($\log K \doteq 25.1$) 遠大於 Cu(II)-EDTA 的穩定常數 ($\log K \doteq 18.8$)，更大於 Fe(II)-EDTA 的穩定常數 ($\log K \doteq 14.3$) 獲得驗證¹⁰。EDTA 會傾向於「拋棄」銅，轉而與 Fe^{3+} 緊密結合。鐵離子被 EDTA 鎖住形成 Fe(III)-EDTA ，無法再被還原回 Fe^{2+} 而形成了鐵閉鎖效應，結果造成催化循環中斷。鐵離子從催化劑變成了被消耗的反應物，此時 Fenton 反應會停滯下來，必須加入比 EDTA 莫耳數更多的鐵，先「餵飽」所有的 EDTA，剩下的游離鐵才能開始催化 Fenton 反應¹²。這導致反應機制由高級氧化退化為單純的化學置換。除了無謂消耗雙氧水外，有機配位基 (EDTA) 並未被實質有效礦化，導致其仍具有錯合能力。此外，為驅動置換反應所需投加的超量鐵鹽，在後續中和階段會產生大量污泥，推升了處置成本。

從另一個觀點來看，如果採用 Fenton 反應去螯合，然後加鹼沉澱去除銅的想法是否可行。由於上述的鐵閉鎖效應，如果 Fenton 反應作用不完全，只能將 EDTA 剪斷成較小分子的 EDDA 或 IDA，而不是完全礦化成 CO_2 。 Cu-EDDA ($\log K \doteq 16.2$) 和 Cu-IDA ($\log K \doteq 10.6$)¹⁰ 依然有很大機會抓得住銅。因此當加鹼調至 pH 9~10 時，銅不會完全沉澱，因為它還被 EDDA 或 IDA 嵌鎖，殘餘銅濃度往往無法達到環保標準。

因此芬頓法處理 Cu(II)-EDTA 的反應效率不如預期，不是因為 Fenton 試劑不能氧化，而是因為起始門檻極高，在與鐵反應完全之前，氧化速率極慢。另外一點，除了要先供應鐵反應之外，還必須有足夠之氧化作用才能將 EDTA 和陸續降解的小分子礦化後，才能將 Cu^{2+} 完全釋放出來產生沉澱，這個現象就是多數文獻中所觀察到產生鐵污泥極高的原因。

3.3.3 芬頓法對四氨合銅錯合物螯合廢水處理能力評估

從學理來觀察芬頓法對氨銅螯合廢水的效用應該相當有限，其主要原因在於錯合物之配位本質與反應機制存在顯著差異。EDTA 為多齒有機配位體，其螯合結構中包含大量 C-C、C-N 與 C-O 鍵結，可被 Fenton 系統所生成之羥基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 攻擊。自由基氧化可有效破壞 EDTA 之有機骨架，使螯合能力喪失並釋放出游離銅離子。相較之下，氨銅錯合物主要由無機配位基 NH_3 形成，其配位結構較不易被自由基有效氧化。雖然 $\cdot\text{OH}$ 理論上具備極高的氧化電位，但在實際工程應用

中，傳統 Fenton 法必須在強酸性 (pH 2.8~3.5) 環境下運行才能維持鐵的催化活性。根據酸鹼解離常數(氨的 $pK_a \approx 9.24$)，在酸性 pH 範圍內，超過 99% 的氨會發生質子化而以銨根離子 (NH_4^+) 的形態存在。強氧化性的 $\bullet OH$ 對質子化後的 NH_4^+ 氧化能力卻極度微弱。這導致在 Fenton 的低 pH 反應環境下，氧化劑對佔據主體的 NH_4^+ 效用相當有限，錯合物僅是因為酸性環境而暫時解離，並未被實質破壞。與此同時，系統中微量未解離的 NH_3 卻扮演了自由基清除劑角色 (其速率常數 $k \approx 1.0 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$)¹⁶。 NH_3 會消耗掉氧化力極強的 $\bullet OH$ 變成弱氧化力的 $\bullet NH_2$ 。這種「主體免疫、微量清除」的雙重困境，導致投入的雙氧水無法有效降解目標物而白白被消耗¹⁷。

此外 Fenton 反應在處理含氨銅廢水中，亦面臨來自其他干擾物質的競爭消耗挑戰。廢水中通常共存其他可被氧化的有機物 (如清洗劑、添加劑)。活性極強的 $\bullet OH$ 會無選擇性地與這些物質反應，被快速消耗。導致用於去錯合的有效 $\bullet OH$ 濃度嚴重不足。另外， Cu^{2+} 本身會與 H_2O_2 發生類 Fenton 反應 (Cu^+/Cu^{2+} 循環)，在中性 pH 下活性極低，而在酸性下雖然有活性，但其產生的自由基容易被過量的 H_2O_2 自身消耗，反應會產生較低氧化能力之 $HO_2\bullet$ ，並伴隨 H_2O_2 無效分解，這是一種對 H_2O_2 的催化分解耗損，降低了氧化效率¹⁷。

接著是 pH 條件的根本衝突，這也是工程應用上難以克服的障礙。Fenton 反應的最佳 pH 範圍在 3~4，在此強酸條件下，廢水中的氨 (NH_3) 幾乎完全質子化為銨離子 (NH_4^+)， $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的穩定性雖會下降，但並不會完全解離。當後續加入鹼劑調升 pH 值準備將銅沉澱時，原本躲過氧化的 NH_4^+ 會重新釋放氨離子，變回具備強大螯合能力的 NH_3 。廢水中去螯合釋出的 Cu^{2+} 會與水中未完全吹除的游離氣態氨立刻再螯合 (Re-chelation)。即使反應過程中形成了 $Fe(OH)_3$ 膠羽，可吸附共沉部分銅，但效率不專一且不穩定。更重要的是，若去錯合不完全，殘留的銅氨錯離子在鹼性下依然穩定，最終導致銅無法有效沉澱。

基於前述的討論，不論是氨或是 EDTA 的螯合廢水，單純的 Fenton 法均無法有效且經濟的達成處理目標。

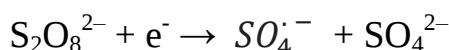
傳統芬頓反應處理錯合重金屬廢水的缺點是反應中需要加入大量的 H_2O_2 ，其次處理過的廢水中會產生高濃度的陰離子，最後是需要更多的 Fe^{2+} 來保持 $\bullet OH$ 的產生。

3.4 過硫酸鹽氧化法 (Persulfate Oxidation)

3.4.1 過硫酸鹽氧化法的原理及作用機制

過硫酸鹽 ($S_2O_8^{2-}$, persulfate, PS) 本身是一種強氧化劑，但在常溫下反應速度較慢。在活化 (activation) 後會產生更高氧化能力的硫酸根自由基 (sulfate radical, $SO_4^{\cdot-}$)，其氧化電位高達 2.5~3.1 V。利用其強大的氧化能力，可將與銅離子錯合的有機螯合劑結構破壞、斷鏈或礦化，釋放出游離態的銅離子。因其不產生大量鐵污泥且適用 pH 範圍更廣，已成為傳統 Fenton 法外的另一項選擇。特別是電化學活化過硫酸鹽 (Electro-activated Persulfate) 系統，結合了陽極氧化與陰極還原，展現出卓越的破螯合能力^{18 19 20}。

過硫酸鹽需要被活化才能產生自由基，常見的方法是經陰極單電子還原活化生成硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$)，亦可於陽極透過直接電子轉移或表面催化途徑活化，產生硫酸根自由基，活化方式包括加熱、紫外線 (UV)、過渡金屬 (如 Fe^{2+}) 或鹼 (Alkali)^{19 22}。



熱活化 (Thermal Activation) 的機制是利用熱能直接打斷過硫酸鹽分子中的過氧鍵 (O-O bond)，這是最單純的活化方式。優點是無二次污染，不需要添加額外的化學藥劑 (如金屬催化劑)，不會產生化學污泥。加熱同時可增加氧氣與污染物的溶解度及質傳效率，適合處理高濃度廢水或土壤熱脫附。主要缺點是能耗高，維持高溫需要大量能源，操作成本昂貴，不適合處理大水量的場合。

紫外線活化 (UV Activation) 的機制是利用紫外線 (UV，通常波長 254 nm) 的光子能量切斷 O-O 鍵。優點是產生自由基速率快，且無金屬離子殘留。同時 UV 本身也有直接光解部分有機物的能力，產生協同效應。缺點是受濁度影響大，廢水若濁度、SS 較高或色度較深 (如染整、蝕刻廢液) 時，UV 光穿透力會大幅下降，導致失效。

過渡金屬活化 (Transition Metal Activation) 的機制是利用過渡金屬離子 (如 Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+) 作為電子供體，透過氧化還原反應 (Redox) 活化 PS，其中以亞鐵離子 (Fe^{2+}) 最為常用，此機制類似傳統芬頓 (Fenton) 反應，但產生的硫酸根自由基壽命較長。優點是屬常溫反應，不需加熱或照光，常溫下反應極快。硫酸亞鐵便宜易取得，整體成本相對低。缺點是產生大量的鐵污泥需後續處理。若 Fe^{2+} 投加過量會產生清除效應，反而會消耗自由基。

鹼活化 (Alkali/Base Activation) 的機制是在強鹼條件下 ($pH > 11$)，過硫酸鹽會發生水解與歧化反應，生成氫過氧化物陰離子 (HO_2^-) 和

超氧自由基 ($O_2^{\cdot-}$)，進而誘導產生硫酸根自由基和羥基自由基。優點是適合原本就是鹼性的廢水（如含氯銅蝕刻液），或需要同時進行金屬沉澱的製程。且不需添加外部金屬催化劑而無金屬殘留。缺點是需大量鹼液維持高 pH（通常需 $pH > 11 \sim 12$ ），藥劑成本較高。另一點則是自由基轉化路徑複雜，有時氧化力不如酸性金屬活化強。

3.4.2 過硫酸鹽法對 Cu(II)-EDTA 螯合廢水處理能力評估

過硫酸鹽法和芬頓法的原理相近，在 AOPs 系統中主導反應的活性物種主要為硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$)。兩者在氧化電位、半衰期及對污染物的選擇性上的差異，決定了其在不同水質條件下的適用性。 $\cdot OH$ 與 Cu(II)-EDTA 的反應速率常數極高（約 $1 \times 10^9 \sim 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）²¹，顯示反應接近擴散控制極限（Diffusion-controlled limit）。然而 $\cdot OH$ 的高反應性也意味著其選擇性較差，容易被廢水中的背景有機物及無機陰離子（如 Cl^- 、 HCO_3^- ）所消耗。這種非選擇性攻擊導致在處理高 COD 背景的 PCB 廢水時，氧化劑的使用效率大幅下降。相比之下，硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$) 雖然氧化電位 (2.5 V) 略低於 $\cdot OH$ (2.8 V)，但其對電子富集基團（如胺基、羧基）具有更高的選擇性。特別是在 PCB 廢水中常見的碳酸根與氯離子共存環境下，其半衰期 ($t_{1/2} \doteq 30 \sim 40 \mu\text{S}$) 遠高於 $\cdot OH$ ($10^{-3} \mu\text{S}$) 的半衰期，能更有效地滲透至錯合物內部攻擊配位基¹⁸。

相較於芬頓法對 Cu(II)-EDTA 廢水之需要極高的加藥量才能達到理想的處理效率，過硫酸鹽法技術的可行性較高。過硫酸鹽（尤其是單過硫酸鹽 PMS）的一個顯著優勢是銅離子 (Cu^{2+}) 本身就是一種優良的催化劑。Shao 等人在 2025 年的研究顯示 Cu(II)-EDTA 複合物本身可作為催化劑活化 PMS，利用反應中間體藉著質子耦合傳輸機制 (proton-coupled electron transfer, PCET) 有效突破速率限制步驟的 Cu^{2+} 還原反應，順利生成 Cu^+ ，最後產生高氧化力的 $SO_4^{\cdot-}$ 。此意味著不需要像處理 Cu(II)-EDTA 那樣額外加鐵或高溫，廢水本身的銅就可能啟動反應²³。

單純未活化的過硫酸鹽對銅螯合廢水的效率不佳，但以不同方式活化的過硫酸鹽被證實對 Cu(II)-EDTA 螯合廢水均有相當好的成效，如加熱 (Nakamura, 2014)²⁴、UV (Xu, 2016)²⁵、自身活化 (Wang, 2021)²⁶、微波電化學 (Zhang, 2022)²⁷、及電化學 (Sun, 2024)²⁸。

這些活化方法的應用情景各有不同，但是面對大水量、高固體物含量和考量經濟性下，自身催化反應展現出更多值得關注的探討。Wang 等人的研究中 Cu(II)-EDTA 在 90 分鐘的反應時間下可以達到 96.57% 之去除率²⁵；Sun 的電化學過硫酸鹽系統，在初始 pH 值 3.2，電流密度

12 mA/cm²，過硫酸鹽投加量 5 mM 條件下，反應 180 分鐘後，Cu(II)-EDTA 的解離率可達 99.8%，同時陰極銅回收率達 94.5%，總有機碳 (TOC) 礦化率達 74.1%。處理成本約為 0.80 USD/mol Cu(II)-EDTA，具備高度經濟競爭力²⁸。

Zhang 的研究顯示，在相同條件下，UV/PS 對 Cu(II)-EDTA 的破錯合效率 (> 90%) 顯著高於 UV/Fenton (往往 < 50% 且受限鐵污泥影響)，證實前述關於過硫酸鹽法較 Fenton 法更為有效的論點²⁷。

3.4.3 過硫酸鹽法對四氨合銅螯合廢水處理能力評估

PCB 蝕刻廢液往往含有高濃度氯離子，這在 Fenton 系統因為會產生清除·OH 的效應成為顯著的缺點，但在過硫酸鹽系統卻成為了優勢。因為硫酸根自由基能將氯離子氧化為 Cl₂ 和 HOCl 等游離氯，這些游離氯會產生折點加氯反應而與氨作用產生 N₂。

銅離子的自身催化特性加速了過硫酸鹽分解，並可以將氨轉化為氮氣以及硝酸鹽，這使得過硫酸鹽體系在處理複雜基質廢水時，往往展現出比傳統 Fenton 法更高的去錯合效率。Nakamura 等人發現過硫酸鹽在鹼性、高溫(323K)、常壓、([NH₄⁺]/[S₂O₈²⁻] = 1/5)莫耳比下可將氨銅中的氨分解達到 95%，其中 75%轉換成 N₂，少於 20%轉換成 NO₂⁻ 及 NO₃⁻，而未加熱活化的系統則分解率未超過 5%，顯示活化對過硫酸鹽系統的重要性²⁴。

本法最需注意的是若氧化過度或 pH 控制不當，部分氨可能會被氧化成硝酸鹽。研究顯示最佳 pH 通常在 9~11 之間效果最佳，主因為當 pH < 8 時氨主要以銨離子 (NH₄⁺) 形式存在，不易被自由基攻擊；且 H⁺ 會消耗硫酸根自由基。反之若 pH > 11 時雖然有利於氨以游離態 (NH₃, pKa = 9.25) 存在，但過多的 OH⁻ 會與硫酸根自由基反應生成氧化力較弱的自由基，且易導致銅催化劑過早形成 CuO 沉澱而失活。藥劑的投加比例則由於氨的耗氧量大，通常 [S₂O₈²⁻]/[Cu-NH₃] 的莫耳比需大於 3:1 甚至更高，才能完全破除螯合。

3.5 其他化學氧化法

3.5.1 臭氧氧化法

臭氧氧化利用臭氧 (O₃) 及其衍生的羥基自由基的強大氧化能力來斷裂 HMCs 中的金屬-配位基鍵結，有利於後續的金屬回收。其主要優勢為反應動力學快速、二次廢棄物產生最少，且與電化學系統相容，可實現同步 O₃ 生產與陰極金屬沉積。臭氧氧化能選擇性地礦化有機配位基而不釋放污染物，使其適用於像 Cu(II)-EDTA、

Ni(II)-EDTA 及 Cu(II)-檸檬酸鹽等難降解錯合物²⁸。Huang 等人在處理 Cu-EDTA 廢水的研究中證實了這一點，其中 $\cdot\text{OH}$ 作為主要活性物種，引發逐步脫羧反應，斷裂 N-C 鍵。然後釋放出的遊離 Cu(II)以沉澱法沉澱回收，回收率達 90-97%³⁰。

然而要擴展電化學臭氧生產規模，必須協調其高能源需求與工業資源回收目標。此外，目前的研究未能驗證長期的催化劑穩定性，研究報告指出在延長操作後，催化劑活性會顯著下降。

3.5.2 光催化氧化

光催化氧化利用光能激發如 TiO_2 類的半導體材料產生電子-電洞對，其中電洞可以直接氧化污染物或生成活性物種 $\cdot\text{OH}$ 。光催化氧化的關鍵挑戰在於設計能促進高效電荷分離的催化劑。Cho 等人以溶膠-凝膠法製備了固定化的 TiO_2 薄膜，解決了實際應用中的難題。所得催化劑在自然光下即可達到 Cu(II)-EDTA 複合物的解離與溶解性有機碳的去除，避免了催化劑回收的問題³¹。儘管 $\cdot\text{OH}$ 具有強大的氧化能力，但其非選擇性和短壽命限制了其在複雜廢水系統中的有效性。

3.5.3 碳酸根與有機自由基

以臭氧活化過碳酸鈉會產生碳酸根自由基 ($\text{CO}_3^{\cdot-}$)，該自由基的還原電位為 1.5-1.8 V，其微秒級的半衰期將近是羥基自由基的 1000 倍，因此對特定污染物具有高選擇性。這使得 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 能特異性地攻擊 Cu(II)-EDTA 中的氨基，引發脫羧和脫氨反應，最終導致 Cu-O 和 Cu-N 鍵斷裂。反應同時釋放出的 Cu(II) 可以利用內源性沉澱劑 CO_3^{2-} 轉化為穩定、無毒的銅沉澱物，實現廢水中 100% 的銅回收³¹。此外 Wu 等人則證明，以紫外線活化過氧乙酸 (peracetic acid, PAA) 會產生一系列包括 $\text{R-C}\cdot\cdot\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的活性氧物種 (reactive oxygen species, ROS)。這些 ROS 能氧化有機配位基並釋放游離 Cu(II)。該程序具有自我強化的循環特性，釋放的 Cu(II) 會進一步催化 PAA 活化，在 30 分鐘內透過鹼性沉澱達到 92.4% 的銅回收率³³。

3.5.4 異相催化臭氧化法

單純依賴臭氧曝氣的傳統水處理程序在實際工程應用中面臨著諸多固有的物理與化學限制。首先，臭氧氣體在水中的溶解度相對有限，且氣液兩相的質傳效率 (Mass transfer efficiency) 極易受到反應器幾何形狀與水體流體力學的制約，導致在常規氣泡塔中的臭氧利用效率僅有 30% 至 64%。基於上述瓶頸，異相催化臭氧化 (Heterogeneous Catalytic Ozonation, HCO) 技術應運而生，HCO 技術透過在反應系統中引入固態催化劑，巧妙地將傳統的氣液雙相反應轉變為涵蓋臭氧氣體、液相廢水與固相催化劑表面的複雜三相反應網絡。且有別於僅依

賴臭氧分子直接氧化的傳統單一臭氧化程序，HCO 能大幅強化並生成具高反應性的活性氧物質 (Reactive oxygen species, ROS)，其中以羥基自由基 ($\bullet\text{OH}$) 為主，藉此有效降解難處理的有機污染物^{34 35}。

觸媒催化氧化型活性碳法 (Catalytic Oxidative Activated Carbon, COAC) 則是基於 HCO 原理所發展出一種結合吸附與觸媒氧化雙重機制的處理技術。其核心運作原理可拆解為以下幾個關鍵步驟：載體吸附、金屬觸媒披覆、自由基激發與降解及同步原位再生。COAC 是以高孔隙率的活性碳作為基質載體，利用其優異的物理特性，將廢水中的難降解有機物或螯合物吸附並富集至其表面孔洞中。同時活性碳表面披覆了金屬氧化物(例如貴金屬鈦 Ru 或其他過渡金屬)作為觸媒。這些金屬氧化物能大幅增加活性碳表面的反應活性。當系統通入氧化劑(如臭氧)時，表面的金屬觸媒會促進臭氧分解，進而產生具有極高氧化電位的高反應性自由基(如羥基自由基)。這些自由基能打破複雜的化學鍵結，將有機污染物快速礦化成二氧化碳和水等無害物質。COAC 系統透過上述的催化氧化反應，能不斷將孔洞內的有機物分解，達到同步吸附、氧化與活化再生的效果。這不僅免除了傳統處理法易產生大量污泥的缺點，觸媒也能長期循環使用³⁶。

COAC 在國內被用於處理煉焦廢水及含 EDTA 的 PCB 廠廢液等。在採用電解氧化作為預處理釋放銅離子，再串聯臭氧及 COAC 催化氧化技術處理 PCB 錯合廢水時，此串聯組合可將銅濃度降至放流標準($< 1 \text{ mg/L}$)，更將 COD 由原先超過 20000 mg/L 削減至 $5,620 \text{ mg/L}$ ，顯示其同時處理銅及有機物的潛力³⁷。

然而應用異相觸媒氧化的技術常見的技術障礙，諸如觸媒活性受廢水複雜特性阻塞或干擾而快速失效、觸媒材料建置及再生成本較高等問題，均有待更進一步的研究改善³⁶。

總結而言，單純的高級氧化程序 (AOPs) 雖然在破壞穩定配位鍵、將重金屬錯合物轉化為游離金屬離子方面展現其功效，但其本質僅完成了去錯合的初步任務。若後端仍仰賴傳統加鹼沉澱來去除游離重金屬，無可避免地仍會產生大量無經濟價值且具高碳排的重金屬污泥。因此，要真正實現循環經濟與零液體排放 (ZLD) 的終極目標，高級氧化法必須從單獨運作走向整合應用，特別是與後續探討的還原資源化技術進行結合。

4. 還原資源化技術 (Reduction Recovery)

氧化去錯合技術雖能有效摧毀配位基，但重金屬會以高氧化態的游離陽離子型式留在水相中。為了達成符合循環經濟要求的實質資源回收，必須將重金屬提取為具備商業價值的型態。還原技術透過電子轉移機制，將金屬陽離子還原為零價金屬並回收。與基於氧化的策略相比，還原法的好處是不使用高耗能氧化劑，還可以保持配位基的完整性以便重複使用。同時金屬以有用的形式被回收，使得此法在污染物去除與資源回收兩方面都具有吸引力。

4.1 化學還原

單一還原法(sole reduction)去錯合的關鍵優勢是能夠直接針對錯合物的中心金屬作用，將其還原為零價金屬或是使反應關鍵物種持續循環。這個過程繞過了傳統的配位基氧化途徑，從而完成單一步驟還原去錯合與金屬回收。化學還原是透過提供電子來削弱或打斷金屬離子與其有機配位基間的化學鍵。在實務上，這可以藉由還原劑來達成，例如零價金屬（例如 $\text{Fe}(0)$ 或 $\text{Al}(0)$ ）或某些過渡金屬離子（如 Ti^{3+} ）。這些還原劑可以透過幾種方式發揮作用：一是直接將鍵結的金屬轉化為其元素形態（例如 Cu^{2+} 還原成 Cu ），或者產生如氫自由基（ $\text{H}\cdot$ ）等短半衰期物種，進一步攻擊並破壞金屬-配位基。值得注意的是，某些化學還原劑的應用已跨越了單純的還原機制，展現出協同效應的潛力。例如零價鐵（ZVI）除了作為直接還原劑外，在酸性條件下氧化生成的 Fe^{2+} 能進一步催化 H_2O_2 產生 $\cdot\text{OH}$ 自由基，同時 ZVI 表面能將 Fe^{3+} 還原回 Fe^{2+} 實現鐵循環。這種由還原劑驅動的類芬頓（Fenton-like）協同反應，不僅破壞 Cu-EDTA 結構並釋放 Cu^{2+} ，更大幅緩解了傳統芬頓法試劑消耗量高與鐵污泥殘留的問題。

在使用 TiCl_3 處理含鎳錯合物的系統中， Ti^{3+} 水解生成 TiO_2 水合物後吸附 EDTA 配位基，同時還原極為穩定的 Ni(II)-EDTA ，錯合物中的 Ni^{2+} 離子成為 $\text{Ni}(0)$ ，產生的 Ti-EDTA 則藉由混凝和薄膜處理， Ni^{2+} 和 TOC 的去除率分別高達 99% 和 93%，成為具有高金屬回收率的協同吸附-還原技術³⁸。

Mu 等人開發了一種簡單策略，利用金屬銅和甲醛（ HCHO ）從化學鍍銅廢水中同步回收銅與 EDTA。金屬銅活化甲醛產生高還原性的氫自由基（ $\text{H}\cdot$ ），原位分解 Cu(II)-EDTA 錯合物，將中心的 Cu(II) 還原為金屬銅並釋放 EDTA。實驗結果顯示，該策略從實際 Cu(II)-EDTA 廢水（ $\sim 2000 \text{ mg/L}$ ）中回收了 99.9% 的銅，產出高純度銅粉而無需進一步處理；透過後處理的沉澱與酸化，可回收 99.2% 的 EDTA³⁹。

還原劑的選擇會影響反應途徑與成分的最終去向，金屬銅表面上的甲醛活化會產生 $\text{H}\cdot$ 自由基，透過攻擊羧基來降解 EDTA 配體，釋放出 Cu^{2+} 以供後續還原。這條路徑優先考慮配位基的破壞而非保留。與在很大程度上保留 EDTA 完整性的 TiCl_3 方法形成強烈對比，突顯了在還原

策略中，配位基降解與回收潛力之間存在著根本的取捨關係。

共存離子與溶解性有機物的存在令真實廢水的處理系統更形複雜。腐植酸可能透過參與次級配位基氧化的活性氧物質 (ROS) 而抑制奈米零價鐵 (NZVI) 的效能，而硫化零價鐵 (S-ZVI) 則由於形成了穩健的金屬-硫化物，因此在富含腐植質的基質中仍能維持功效⁴⁰。氯離子會加速零價鋁 (ZVAL) 的腐蝕並增強去錯合，而硫酸根離子則會使表面鈍化並抑制反應動力。這些都指向在還原劑的選擇和使用上仍有發展的空間。

儘管某些還原劑或還原物種可以直接將重金屬錯合物還原為金屬，以實現高效同步資源回收，但許多還原去錯合反應對 pH 值有嚴格要求。例如，基於 HCHO 的 Cu-EDTA 還原需要維持在 pH 13，在實際應用中需要投入大量 pH 調節劑，這增加了處理成本和操作複雜性。另外某些催化劑/試劑的成本仍然較高，對大規模應用構成了挑戰。

4.2 電化學還原

電化學還原 (Electrochemical reduction)，常稱為電積 (Electrowinning) 或電沉積 (Electrodeposition)，是將重金屬回收為金屬元素最直接且無需添加化學藥劑的方法。透過在廢水中施加直流電，將游離或弱錯合的金屬陽離子向陰極遷移，並將其還原至其元素狀態（如 Cu(II)/Cu(0) 在陰極表面同步進行的去錯合與金屬回收。本法的主要優勢包括由還原電位差驅動的高金屬選擇性、極少的化學品消耗，以及本質上與資源回收的高度相容性。

然而，直接對極度穩定的重金屬錯合物進行電化學還原面臨著巨大的熱力學與動力學障礙。由於中心金屬被提供電子的配位基緊緊束縛，錯合物的還原電位 (Reduction potential) 相較於游離金屬離子，會發生顯著的負移。此外，在處理中低濃度的 PCB 廢水時，極度受限的質傳速率使得重金屬錯合物難以有效擴散至電極表面。這意味著，要迫使穩定的錯合物釋放金屬並發生還原，需要施加更大的過電位 (overpotential)。在此過程中，陰極電位 (Cathodic potential) 的精確控制決定了金屬回收的效率與選擇性。如果施加的電位不夠負，金屬無法被還原；但若為了強行還原穩定的錯合物而將過電位推得太高，系統將陷入嚴重的副反應，尤其是發生「析氫反應」(Hydrogen Evolution Reaction, HER)，電子會優先被消耗於分解水分子以產生氫氣，而非用於還原重金屬。這會導致系統的法拉第電流效率 (Faradaic current efficiency) 大幅下降，並造成能耗攀升。

Wu 等人透過電化學還原處理含 Cu-EDTA 的電鍍廢水，在陰極將銅還原。研究同時比較還原電位差異，在高錯合濃度下的還原電位均產生負移，Cu(II) - Cu(0) (相對於 Ag/AgCl 為 -0.1 V) 對比 (Ni(II) - Ni(0) 較

高(-1.2V)，所以 Cu-EDTA 較 Ni-EDTA 更容易被分解並透過陰極還原沉積為 Cu(0)，Ni-EDTA 則是依靠陽極的氧化作用去錯合，顯示本法同時在陰陽極均具有去錯合之效用⁴¹。Mao 等人提出了一種無藥劑雙陰極電化學系統，用於處理 Cu(II)-EDTA 錯合物並同步回收銅。碳氣凝膠 (Carbon aerogel) 陰極上原發性產生 H₂O₂，在鈦陰極則負責將 Cu²⁺ 還原為 Cu(I) 和 Cu(0)，分別進行不同的還原反應⁴²。

Shi 等人利用具有極強螯合能力的偕胺肟 (amidoxime) 電極，透過偕胺肟特有的 -N-OH 及 -NH₂ 官能基群，與穩定錯合物的配位基競爭，並搭配在陰極的原位金屬還原，同時提升了選擇性及回收效率，達成 > 95% 的重金屬回收效率⁴³。

儘管電還原法的研究展現了良好績效，但官能化電極在實廠條件下的長期穩定性仍未獲得充分解決，且極少報導其擴展性與成本分析。雙陰極系統增強了動力學，但對於低濃度錯合物 (< 100 ppm)，其能源效率仍不如傳統方法。未來的研究必須考慮具備抗污染與抗氧化能力的多功能電極，並整合混合製程（如電化學-膜過濾）以確保金屬純度。

5.整合性與協同去錯合技術的突破

單純氧化或單純還原機制往往面臨去錯合不完全、能耗過高或選擇性差的問題，當代廢水處理的前瞻作法已轉向整合性技術 (Integrated Technologies) 與協同效應 (Synergistic Effects)。這些系統將多種物理與化學機制整合於單一反應器內，加成各自的優勢，以達成對穩定錯合物的有效處理與資源回收。

5.1 置換-氧化還原協同技術 (Displacement-Redox Synergy)

5.1.1 置換反應機制

置換技術的理論基礎在於不同金屬-配位基配對之間的穩定常數差異。例如在高度穩定的 Cu(II)-EDTA 或 Ni(II)-EDTA 污染的廢水中，加入三價鐵離子。因為 Fe(III)-EDTA 的生成常數顯著高於 Cu(II)-EDTA，鐵會作為置換劑 (Displacing agent)，自發地將銅或鎳從螯合環中置換出來取而代之⁴⁴。

常見置換反應用於兩段式串聯處理，第一段將錯合物中的中心金屬置換出來，接著利用鹼性沉澱法把游離金屬沉澱。置換法可透過引入競爭性配體或金屬離子有效破壞重金屬錯合物結構，但在實際應用中仍有限制，例如對高穩定性錯合物處理效率有限，且難以達成重金屬資源回收。另外此法的操作涉及兩段 pH 範圍的調整，前段置換反應必須在低 pH 下達成，後續沉澱則是要調成鹼性採用成本更高的重金屬

捕集劑(如 DTC)⁴⁵，藥劑成本加上大量有害污泥的最終處置支出，使得置換沉澱法雖然有簡單操作及高效去除率，但是經濟上及環境友善上仍有待改進。

5.1.2 置換與氧化還原協同技術

為了克服單純置換反應的缺點，便有將置換法與氧化還原過程結合的策略：置換-氧化還原協同去錯合。這種協同技術不僅透過置換反應迅速將中心金屬取代，更進一步利用氧化還原反應協同降解有機配位基，或將重金屬離子轉化為更易去除/回收的形態。

第一種案例是在 UV-光芬頓系統中針對廢水添加 Fe(III)，Fe(III) 與 Cu(II) 產生置換反應後釋放出游離銅離子，並形成 Fe(III)-EDTA 錯合物。一旦 Cu(II) 被置換到溶液中成為游離且不穩定的離子，便可立即透過標準的電積或高選擇性沉澱法予以回收。與此同時，新形成的 Fe(III)-EDTA 中的鐵-配位基錯合物（如 $\text{Fe}^{3+}\text{-OOC-R}$ ）具有極高的光敏感性，在紫外光照射下發生配位基至金屬電荷轉移效應

（Ligand-to-Metal Charge Transfer, LMCT），配位基（如 EDTA 的片段，羧基- COO^- ）將電子轉移至三價鐵還原成二價鐵。失去電子後的配位基變成極度不穩定的自由基狀態（ $\bullet\text{OOC-R}$ ），這個結構十分不穩定而使 EDTA 分子立即發生脫羧與自由基破碎斷裂，脫羧反應將原本的羧基以二氧化碳的形式釋放出去，此時配位基的碳鏈骨架就被徹底斷裂。生成的 Fe(II) 隨後可被環境氧氣或過氧化物重新氧化為 Fe(III)，繼續推動置換循環。這種協同機制提供了極佳的處理效率，並顯著降低了化學藥劑與能源消耗^{46 47}。

另一種置換還原協同技術是基於配位介體的電還原（coordinating mediator-based electro-reduction, CMBER）程序。CMBER 策略透過配位基置換與氧化還原反應，從重金屬錯合物廢水中實現了一步式重金屬回收。Shi 等人利用具極強螯合能力的偕胺肟（Amidoxime）特有的 -N-OH 及 -NH₂ 官能基群做為介體，透過偕胺肟化反應將其固定在流動電極上，當含有 Cu-EDTA 的廢水流經電極時，由於偕胺肟基團對 Cu²⁺ 的親和力大於 EDTA（形成偕胺肟-銅錯合物的 $\Delta G = -6.59 \text{ eV}$ ，極度傾向自發反應），偕胺肟不需要外界施加任何電能，就直接把銅離子從 EDTA 的螯合結構裡置換出來，並錨定在電極表面。此時系統對電極施加一個相對較低的驅動電壓（例如 3V），被偕胺肟抓在電極表面的 Cu²⁺ 直接在電極接收電子還原成固態金屬銅或氧化亞銅顆粒。CMBER 最具工程價值的一環是偕胺肟的孤對電子只能與帶正電的金屬陽離子配位，當 Cu²⁺ 接收電子變成中性的金屬銅後，它與偕胺肟之間的配位鍵就瞬間失效斷裂。金屬銅顆粒會沉積在電極碳基材的孔隙中，而偕胺肟的活性位點會自動清空釋放。這意味著電極實現自我再

生，可以持續置換廢水中的 Cu-EDTA 分子，達成了連續不斷的單步萃取與回收。在 3 V 電壓及 $250 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 水通量下，CMBER 系統達到 97.6% 的 Cu 回收率⁴³。

5.2 電化學氧化還原法

5.2.1 電化學氧化法機制

電化學氧化法中的基礎方法是電芬頓法，係在芬頓法之原則上加入電化學反應，在陽極原位生成過氧化氫 (H_2O_2) 以及於陰極還原再生亞鐵離子 (Fe^{2+})，這大幅減少了外部化學藥劑的添加量，並有效降低了傳統芬頓法中為人詬病的大量鐵污泥。電芬頓法應用於處理螯合廢水（例如含 EDTA-Cu、檸檬酸-Ni 等）的關鍵處理機制是先去錯合，由反應產生的羥基自由基攻擊有機螯合劑（如 EDTA 的 C-N 鍵或羧基），使其降解為小分子有機酸甚至 CO_2 。當有機配位基被破壞後，重金屬離子便會游離出來，再以其他常規技術去除或在陰極沉積回收^{9 12}。

傳統電芬頓技術一般分為兩種：一是利用氣體擴散到陰極原位產生 H_2O_2 ，隨後與外加的 Fe^{2+} 反應的陰極電芬頓過程；二是利用電化學陽極溶解方法產生 Fe^{2+} ，隨後與外加的 H_2O_2 反應的陽極電芬頓過程。以前一類為例說明，其核心反應機制是在酸性條件下，透過向陰極持續通入氧氣或空氣，氧氣在陰極表面發生雙電子還原反應生成過氧化氫；生成的 H_2O_2 與溶液中的 Fe^{2+} 反應，產生具有極強氧化力的羥基自由基；最後反應生成的 Fe^{3+} 會在陰極獲得電子，重新還原成 Fe^{2+} ，形成催化循環⁹。

影響電芬頓法的效率因素主要是氣體質傳效率、pH 限制、電流效率等，後續發展出了多種衍生技術以改善處理效率。如光電芬頓法 (Photo-Electro-Fenton, PEF) 引入紫外線 (UV) 或太陽光照射系統，利用光照加速 Fe^{3+} 還原為 Fe^{2+} 的速率，同時光化學反應能直接降解某些有機錯合物，產生更多的羥自由基^{9 48}。三維電芬頓 (3D Electro-Fenton) 法則是在傳統的陰陽極之間填充顆粒狀材料（如活性碳、金屬氧化物摻雜材料）作為粒子電極。以增大電極比表面積，縮短了物質傳遞距離，提升了羥基自由基濃度與處理效率⁴⁹。非均相電芬頓 (Heterogeneous Electro-Fenton) 將鐵催化劑固定在固體載體（如沸石、樹脂、碳納米管）上，這可以防止鐵離子流失，徹底消除鐵泥問題，並突破傳統 pH 2.5 ~ 3.0 的限制，拓寬反應的適用 pH 範圍⁵⁰。超音波電芬頓 (Sono-Electro-Fenton) 則是結合超音波的孔蝕效應 (Cavitation)，除了能清洗電極表面防止鈍化外，還能促進過氧化氫的分解與物質傳遞⁵¹。

5.2.2 電芬頓協同氧化還原機制

傳統電芬頓法中去錯合游離出來的重金屬離子(如 Cu^{2+})，需要再加鹼轉化為含水銅污泥，後續處理成本較高。近期的整合性技術是將去錯合與陰極電沉積技術結合，在陽極/溶液中進行高級氧化去錯合，陰極不僅負責將 O_2 還原為 H_2O_2 以及將 Fe^{3+} 還原為 Fe^{2+} ，同時也是重金屬沉積的場所。去錯合釋出的 Cu^{2+} 在陰極表面直接還原為金屬銅，達成有機物降解與重金屬資源化回收的同步處理。

此整合技術中陰極同時擔任三種還原反應，一是將 O_2 還原為 H_2O_2 ，二是將 Fe^{3+} 還原為 Fe^{2+} ，三是把從錯合物游離出來的 Cu^{2+} 還原沉積在電極表面。三種反應不可避免地會發生競爭效應，涉及反應的還原電位依序為鐵離子還原($E^0 = +0.77 \text{ V}$)、雙氧水生成 ($E^0 = +0.68 \text{ V}$)、銅離子沉積($E^0 = +0.34 \text{ V}$)及析氫副反應($E^0 = 0.00 \text{ V}$)。上述反應的競爭優勢從熱力學來看， Fe^{3+} 的還原最佔優勢，其次是產生 H_2O_2 ，然後才是游離 Cu^{2+} 的沉積。在實際操作中會施加一個較大的陰極電位(例如 -0.5 V 到 -1.0 V 之間)，確保上述反應都能獲得足夠的能量進行。此時的競爭就取決於溶液中各物質的濃度以及質傳速率。

5.2.3 脈衝電流氧化還原法

電芬頓法去錯合後游離的 Cu^{2+} 在陰極表面還原成金屬銅時，會對系統產生負面效應。首先沉積的銅層會物理性地掩蓋原本碳陰極的活性位點，阻礙 Fe^{3+} 靠近電極表面還原成 Fe^{2+} 。其次，銅金屬是一種良好的還原催化劑，它會促使氧氣獲得電子變成水，因而阻斷 H_2O_2 的生成，並減緩產生羥基自由基的反應，整個電芬頓反應機制就會因此停滯。

為了解決銅在陰極沉積改變電極表面性質，影響後續過氧化氫生成的負面效應。學者利用脈衝電流/電位控制 (Pulsed Current/Potential)，在同一個槽內，透過交替改變電位。先維持在產 H_2O_2 最佳的電位一段時間進行去錯合，然後切換到適合銅沉積的電位。甚至偶爾給予短暫的反向電流讓表面微量的銅剝離，恢復碳電極活性。或是使用具化學惰性和抗污染的摻硼鑽石電極(Boron-Doped Diamond, BDD)，也可以減少陰極金屬沉積干擾活性位點的問題。Kim 等人在含有高濃度重金屬雜質的惡劣環境下，觀察到常規恆電位操作的 H_2O_2 產量會迅速衰減；使用 BDD 電極並經過電位調控及在清洗階段於陰極施加 $+1.7 \text{ V}$ 的強正電位後，可以迫使覆蓋在碳電極活性位點上的微量銅金屬重新氧化溶解，此短暫脈衝能洗淨電極表面，BDD 陰極的過電位能大部分恢復， H_2O_2 穩定產生的壽命大幅延長至 287 小時，整體累積產量是傳統恆流電解石墨電極的 35 倍⁵²。然而利用脈衝電壓交替控制在單一陰極產生 H_2O_2 與金屬回收仍有參數極度敏感，以及易導致副反應的問題待

解決。

5.2.4 雙陰極還原法

為解決沉積金屬覆蓋單一陰極表面的活性位點導致系統癱瘓的問題，雙陰極系統(Dual cathodes)運用在同一個電解槽內，平行或交錯設置兩個材質與功能截然不同的陰極，並透過獨立的直流電源分別賦予不同的電流/電位，讓產生 H_2O_2 與金屬還原沉積在不同的空間中各自以最佳效率進行。

雙陰極系統通常由一個陽極(如 BDD 或石墨)搭配兩個陰極形成「一陽雙陰」的配置。第一個陰極為 H_2O_2 生成陰極，通常為氣體擴散電極(gas diffusion electrode, GDE) 或碳氈，專注於驅動氧氣還原成過氧化氫。控制電極的電位小於重金屬還原電位，或者利用 PTFE 疏水層的特性，在熱力學與動力學上雙重阻絕重金屬離子在此處還原。第二個陰極通常為鈦網、不鏽鋼板或銅板所構成的沉積陰極，於此施加較高的陰極過電位，將透過擴散或對流來到此電極表面的 Cu^{2+} 還原成金屬銅，實現資源回收。雙陰極系統的示意圖如圖-3 所示。

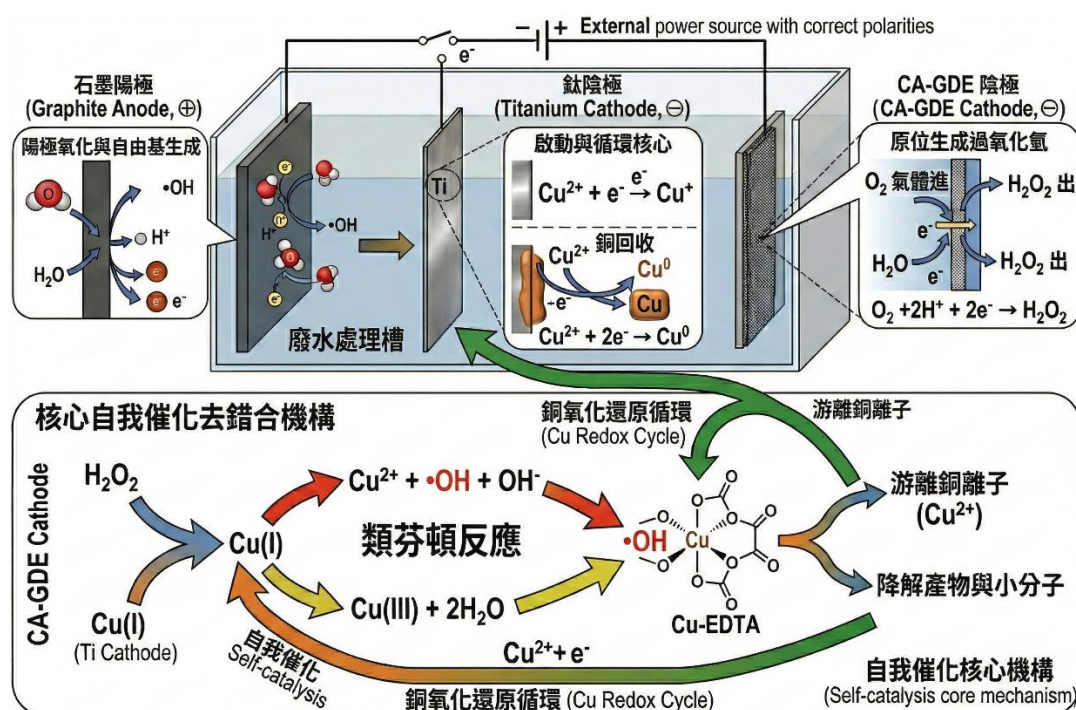


圖-3 雙陰極還原系統示意圖

Mao 等人在以碳氣凝膠(carbon aerogel, CA)與鈦組成雙陰極系統的研究中觀察到中間體 Cu(II) 複合物對 $\cdot\text{OH}$ 自由基的活化活性高於初始的 Cu(II)-EDTA 複合物，因此出現自增強降解作用。 Ti 陰極對 Cu(I) 的增強生成促進了 $\cdot\text{OH}$ 和 Cu(III) 的生成，並在自增強系統中完成銅的氧化還原循環，從而維持其可持續的催化活性。研究同時計算了雙陰

極系統的能量成本分別為錯合物解離能耗 0.011 kWh/g，銅回收能耗 0.057 kWh/g，遠低於單鈦或檸檬酸陰極系統⁴²。雙陰極電化學系統的核心價值在於嘗試了熱力學與物理空間的分離處理，對重金屬錯合廢水的處理提供另外一個技術選項。但是實廠反應槽強烈的水壓、剪應力與長時間的流體沖刷中，確保 PTFE 疏水層在惡劣水力條件下不剝落、不失效，對需具備長期機械穩定性的大尺寸 GDE 而言，是另一個工程挑戰。

5.2.5 電化學膜過濾法

電氧化-還原協同效應的另一個傑出案例之一，是具備自增強 (Self-enhanced) 去錯合機制的電化學膜過濾系統 (electrochemical membrane filtration, EMF)。在 EMF 系統中，反應分為三個關鍵步驟：首先是陽極氧化水產生羥基自由基並攻擊 Cu-EDTA，將其逐步脫羧降解為不穩定的中間產物：銅-有機錯合物 (Cu-organic complexes)。接著系統的陰極透過還原水中的溶氧在原位生成過氧化氫。此時，前一個步驟產生的銅-中間產物會扮演催化劑的角色，與陰極生成的 H_2O_2 發生類芬頓 (Fenton-like) 催化反應，引發連鎖的降解反應。這種利用自身降解產物來加速後續降解的過程，即為「自增強」。當有機配位基被徹底破壞後，游離出來的銅離子 (Cu^{2+}) 會藉由電場驅動，在陰極導電膜表面透過電化學還原或局部高 pH 值的沉澱反應被捕獲，達成金屬回收，同時物理膜過濾掉廢水中的顆粒與膠體。電化學膜過濾系統 (EMF) 示意圖如圖-4 所示。

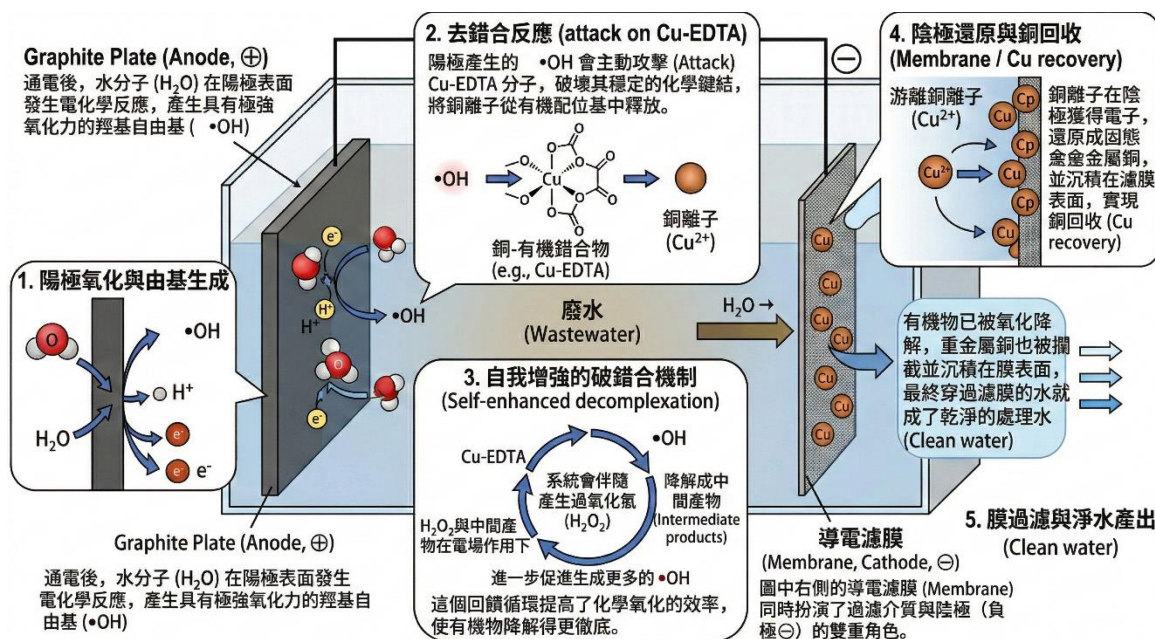


圖-4 電化學膜過濾系統 (EMF) 示意圖

這個自增強迴路加速了剩餘有機配位基的降解，實驗數據證實，若人為排除系統中的自增強機制，去錯合速率將從 $8.8 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ 下降至 4.1

$\times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，證實了該機制的決定性作用。該系統利用中間產物自行生成催化劑，大幅減少了對外部電能與藥劑的依賴，其能量效率達到了極佳的效率，Cu-EDTA 去錯合的能量效率高達 93.5 g/kWh，Cu 回收的能量效率達 15.0 g/kWh，遠遠超越傳統電化學系統⁵³。

5.2.6 過一硫酸鹽（PMS）的陰陽極協同活化法

傳統的高級氧化法通常依賴陽極產生羥基自由基，或是單一電極活化化學藥劑，在能耗與去錯合效率上並無法完全達成更高的要求。Huang 等人將過一硫酸鹽（Peroxymonosulfate, PMS）引入電場後，PMS 同時在陽極與陰極被活化，打破了單一自由基的路徑限制。由於 PMS 的化學結構是 HO-O-SO_3^- ，一端是羥基，另一端是硫酸根。這種不對稱性導致其過氧鍵（O-O 鍵）極度極化且鍵能較低。這使得 PMS 極易接受電子而發生還原裂解，也可以失去電子發生氧化反應⁵⁴。

PMS 是一個極佳的電子受體，當它擴散到陰極表面時，會非常容易地接受一個電子，發生 O-O 鍵的斷裂，瞬間釋放出破壞力極強的硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ；在陽極部分，雖然 PMS 本身已經是強氧化劑，但在具有高陽極電位（例如 BDD）的環境下，PMS 會被直接氧化成過一硫酸根自由基（ $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ）。此外，陽極表面本身會電解水產生羥基自由基，這些局部的羥基自由基也會二次攻擊 PMS，誘發更多元的非自由基路徑，例如生成高選擇性的單線態氧 $^1\text{O}_2$ 。

這意味著系統在同一個空間內形成了多元的氧化物，系統中同時生成了四種強效的活性氧物種（ROS），分別是羥基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）、半衰期更長且適應 pH 範圍更廣的硫酸根自由基（ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ）、超氧自由基（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）及極高選擇性的非自由基活性物種單線態氧（ $^1\text{O}_2$ ）。在陰極區 PMS 被還原成硫酸根自由基去裂解錯合物。在陽極區的有機配位基（如 EDTA）被陽極直接氧化，同時 PMS 被氧化成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 與 $^1\text{O}_2$ ，進一步將有機殘骸徹底礦化。

當配位基被氧化降解後，游離出的 Cu^{2+} 受到電場牽引來到陰極發生還原反應，以固態金屬的形式原位沉積在陰極表面，實現資源化。研究證實 PMS 可以在單一電解槽中，同時被陰極與陽極高效活化，擴展了硫酸根自由基（SR-AOPs）的電化學理論。

研究不僅針對模擬廢水中的 Cu(II)-EDTA 進行測試，更直接處理成分複雜的真實電鍍廢水。系統達成了 99% 的 Cu(II)-EDTA 去錯合率，並且釋放出的游離銅離子回收率高達 99%。其金屬回收與去錯合的綜合能源效率高達 58.18 g/kWh⁵⁴。然而此法必須外加 PMS 的操作方式增加了處理成本，而多種類氧化物彼此競爭的機制，以及陰極產生銅還原沉積造成的電極鈍化效應等等均有待釐清。

5.3 氧化/電化學與特化生物處理之協同處理

儘管高級氧化程序 (AOPs) 與電化學去錯合技術在破壞配位鍵與回收重金屬方面展現出卓越的效能，但若企圖單純仰賴高耗能的氧化劑或電能，將所有有機配位基殘骸徹底礦化為二氧化碳與水，在工程經濟與能源效率上往往面臨嚴重的邊際效益遞減。

根據配位化學的降解機制，強錯合物 (如 Cu(II)-EDTA) 在經歷初步的氧化攻擊與脫羧反應後，會斷鏈生成如 EDDA、IDA 或甘氨酸等較小分子的中間產物。這些低穩定性的小分子有機酸雖然已喪失強大的螯合能力，但仍會以總有機碳 (TOC) 或化學需氧量 (COD) 的形式殘留於水相中。然而，經過局部氧化的廢水，其生物可分解性指標 (BOD_5/COD 比值) 通常會明顯增加。相關實證研究指出，針對含有 Cu-EDTA 的廢水進行微電解與高級氧化協同處理後，廢水的 BOD_5/COD 比值可從原本近乎為 0 (無法生物降解) 顯著提升至 0.42。這項數據證實了，原本具毒性且結構穩固的錯合物，能成功被轉化為適合微生物代謝的易降解物質⁵⁵。

為最佳化能源使用效率並兼顧放流水標準，當前的混合技術路徑 (Hybrid Technology Pathway) 主張在電化學資源回收或 AOPs 去錯合單元之後，串聯生物處理系統，如移動床生物膜反應器 (MBBR) 或薄膜生物反應器 (MBR)。在此整合架構下，高級氧化與電化學擔任精準去錯合與金屬回收的前端任務；而後端的生物系統則作為低能耗的碳源清除者，利用微生物的新陳代謝有效降解殘餘的有機配位基。串聯前端物化程序解毒及後端生物礦化的技術接力，不僅能削減系統的整體能耗與操作成本，更符合了淨零碳排策略的核心訴求。

6. 實現循環經濟與淨零排碳

6.1 從管末處理到閉環資源再生的 ZLD 技術串聯

隨著全球水資源枯竭風險加劇與環保法規對重金屬排放限值的逐步加嚴，傳統電子業與表面處理業面臨了前所未有的營運挑戰。單純依賴化學沉澱等管末處理技術，不僅無法滿足日趨嚴苛的放流水標準，其衍生的大量有害污泥更成為企業沉重的財務負擔與環保隱患。在此背景下，零液體排放 (Zero Liquid Discharge, ZLD) 已不再是前瞻性的環保口號，而是企業確保產能擴充不受水權限制、提升綠色企業形象，並在國際供應鏈中維持競爭力的必要戰略。ZLD 將廢水處理的目標從管末達標排放轉換為水資源的再生與有價物質的回收，實現了循環經濟的閉環架構。

在 ZLD 系統的實務推動中，超濾（UF）與逆滲透（RO）等膜分離技術被大量應用於超純水（UPW）的回收。然而，為追求極致的水回收率，膜系統濃縮端無可避免地會產生濃縮倍率極高（放大了 4 至 10 倍）的鹵水（brine）。這股鹵水富集了極高濃度的重金屬錯合物與背景鹽類，成為 ZLD 框架中最棘手的技術瓶頸。這正是本文前述章節所介紹包含高級氧化法（AOPs）與電化學氧化/還原協同系統等技術發揮關鍵作用的場合。面對高導電度且熱力學極度穩定的錯合鹵水，傳統氧化還原法往往力有未逮；而藉由目前如雙極電活化（EA-PMS）、雙陰極系統或電化學膜過濾（EMF）等前瞻技術，能夠利用鹵水的高導電度優勢（大幅降低歐姆內阻），透過多重活性氧物種（ROS）系統性地拆解高度穩定的配位鍵，並接續在陰極將重金屬回收為高純度固體。這些先進協同技術的發展，成為架構 ZLD 藍圖中高濃縮鹵水資源化的重要拼圖。

儘管資源化與 ZLD 的技術發展方向已然明確，但 ZLD 的全面導入與錯合物資源化仍面臨嚴峻的工程應用壁壘，亟需未來產學界的持續努力。首先是膜系統的穩固性，高濃度鹵水在極限濃縮過程中，極易引發硫酸鈣、矽酸鹽等無機結垢，以及有機錯合物導致的不可逆膜污染，大幅縮短膜組件壽命。其次是複雜基質的干擾與質傳限制，真實廢水中的競爭性離子（如高濃度氯離子）可能引發副反應（如析氯反應），影響自由基的生成效率與金屬沉積的純度，需仰賴更精密的反應器流體力學與具備離子選擇性的電極/膜材料設計。最後是高昂的初期建置成本，高階電極材料（如 BDD）與防腐蝕反應器的初期投資龐大。如何透過技術優化壓低系統的總體擁有成本，是技術落實於產業的關鍵。

6.2 淨零碳排願景下的物質流循環與碳排管理

當前企業的碳排管理已從廠內的直接排放（範疇一）與電力消耗（範疇二），全面延伸至上下游價值鏈的範疇三。傳統化學沉澱法在處理錯合廢水上缺乏環境友善措施且物質流之效率不佳，為去除廢水中的 1 公斤純銅，往往會衍生出 10 至 20 公斤的含銅有害污泥。這些污泥後續的脫水、乾燥、清運與固化掩埋，皆伴隨著相當數量的溫室氣體排放。藉由導入 ZLD 與重金屬電化學原位回收技術，企業得以在廠內將污染物直接轉化為固態金屬資源，以減緩高碳排廢棄物處理鏈對企業減碳效益的負面影響。這項污泥資源化的製程革新，是廢水處理設施在進行溫室氣體盤查與減碳管理時，最具實質效益的減碳規劃之一。

從溫室氣體盤查與生命週期評估的標準化框架來檢視，重金屬的資源化具備極高的實質減碳效益。在傳統 ISO 14064-1 的組織型碳盤查中，化學沉澱法所產生的大量污泥被歸類為廢棄物，其後續的清運與掩埋處置碳排將全數計入企業的範疇三（類別四：營運產生之廢棄物）。然而，

當企業導入電化學協同資源化技術後，廢水中的重金屬在 ISO 14067 (產品碳足跡) 的系統邊界 (system boundary) 內將發生本質上的定義翻轉，從廢棄物轉化為具備商業價值的副產品。開採並冶煉 1 公斤原生銅 (primary copper) 平均會產生高達 1.5 至 8.0 公斤的二氧化碳當量 (CO_2e)⁵⁶。依據 ISO 14067 的碳分配 (Allocation) 與避免衝擊 (Avoided burden) 原則，廠內回收的高純度銅金屬不僅消除了原先廢棄物處理的碳排放量，其替代原生礦料開採所省下的碳足跡，更可作為企業邁向淨零目標的重要碳抵換 (carbon offset) 資產。在完善的碳管理機制下，這項製程革新能實質扣減主要產品 (如 HDI 板或 IC 載板) 的產品碳足跡，使得前端的廢水處理廠不再只是耗能的環保設施，而能轉型為企業在國際綠色供應鏈中創造低碳溢價 (Green Premium) 的重要資產。

在推動電化學資源化的過程中，常面臨系統是否因極度耗能而喪失商業價值的經濟考量。為釐清此項疑慮，必須回歸熱力學與法拉第電解定律進行估算：以從銅錯合廢水中回收銅為例，回收 1 公斤純銅 (約 15.74 莫耳) 理論上需轉移約 31.48 莫耳的電子。經法拉第常數換算，總電荷需求約為 843 安培小時 (Ah)。在合理的高鹽鹵水操作條件下，若控制槽電壓在 5 V (已遠高於 Cu^{2+}/Cu 的理論還原電位 0.34V)，則回收 1 公斤銅的保守能耗約為 4.2 kWh/kg 銅。若再加入考量真實廢水基質中的電流洩漏與質傳限制，以及當前先進模廠的實際操作結果，能耗約在 15 至 30 kWh/kg 銅之間。換算所得的直接電費成本約新台幣 75 至 150 元，仍低於目前高純度再生銅的市場銷售價值 (約 250 至 300 元/公斤)。前端省下巨額污泥處置費，以及後端金屬回收收益的成本效益考量下，資源回收系統初期設置成本較高之疑慮在實務工程上的可行性與投資價值已逐漸浮現。

ZLD 本質上是一種「以能換水」與「以能換物」的技術。在推動水資源封閉循環的同時，若未妥善管理系統能耗，恐將推升範疇二的碳排。因此，在企業層級的碳排策略中，此類先進廢水處理系統必須與企業的綠電採購或廠內再生能源建置有效融合。結合具備低能耗特性的新型電化學協同反應器，方能真正實現水資源再生、高價材料回收與淨零碳排的三贏局面，讓廢水處理正式轉型為驅動企業永續發展的綠色引擎。

7. 結論

面對日益嚴苛的放流水標準與水資源緊缺，台灣 PCB 產業的廢水管理須正視即將到來的典範轉移。傳統依賴化學沉澱的管末處理，在應對高穩定度重金屬錯合物 (HMCs) 時已遭遇熱力學與環境效益的雙重瓶頸，其衍生的大量有害污泥更成為企業永續經營的巨大絆腳石。本文系統性整理了去錯合技術的演進，從基礎的化學氧化還原，邁向結合空間與動力學的先進電化學、

以及物化與特化生物處理之協同系統。然而，從實驗室走向實場應用，業界必須務實面對工程放大的挑戰；例如先進雙陰極或 EMF 系統在處理規模躍升時，往往伴隨著單位能耗非線性劇增的殘酷現實。唯有透過更完善的研究與實廠技術整合落實，方能真正突破技術壁壘，為零液體排放框架中最棘手的濃縮鹵水資源化，提供兼具技術與經濟可行性的解方。典範轉移涉及之處理技術、資源回升及碳排管理之相關關係如圖-5。

展望未來，廢水處理的目標必須與企業的淨零碳排目標有效融合。導入資源化的 ZLD 系統，其核心價值已非單純的水體保護。物質流的閉環回收不僅徹底消除了傳統沉澱污泥對環境的衝擊，更大幅削減了後續清運與掩埋處置所衍生的溫室氣體排放。透過前端製程革新將廢水廠轉型為城市礦山，從中提煉的高純度綠色金屬不僅能創造實質經濟收益，更直接抵銷了原生礦物開採與冶煉的龐大碳足跡，轉化為企業寶貴的碳抵換資產。

總結而言，高濃度重金屬錯合廢水的深度處理與資源化，已不再是企業被動的環保合規成本。若能精準掌握廢水處理、能源消耗與碳排放三者間的平衡，避開單一技術的高碳排陷阱，這將是驅動高科技產業邁向循環經濟、落實 ESG 承諾，並在嚴苛的國際綠色供應鏈中建立競爭門檻的關鍵。

PCB 錯合廢水處理：典範轉移

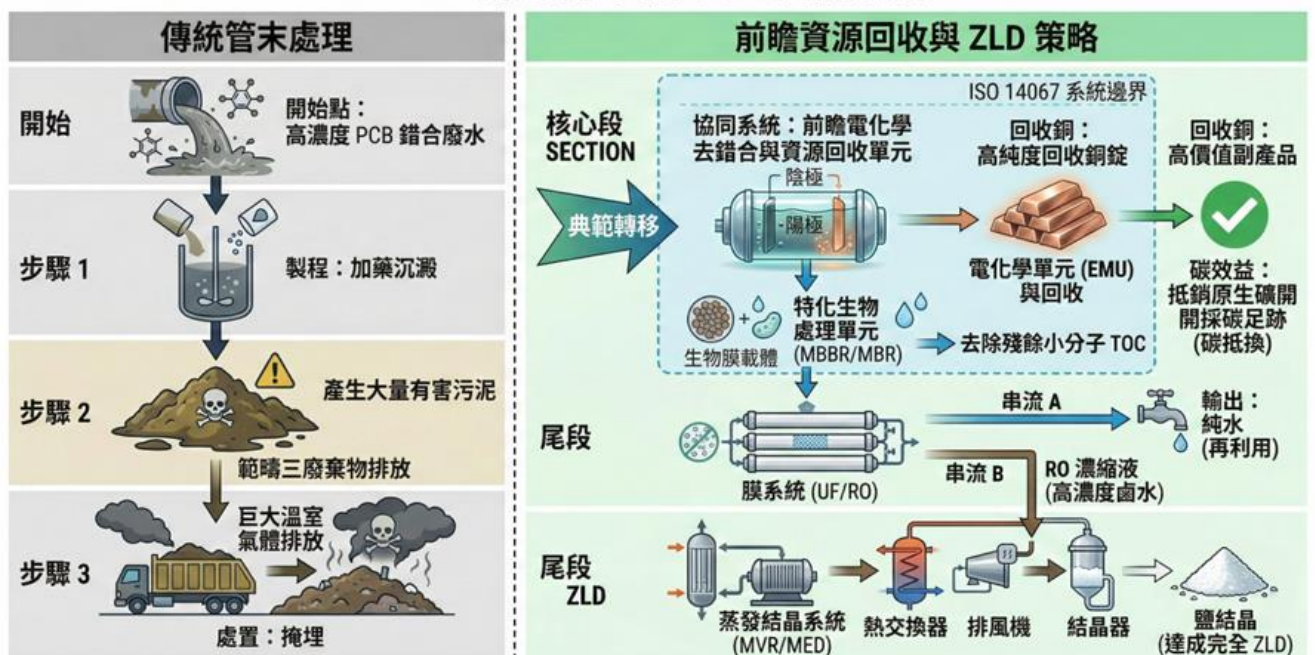


圖-5 PCB 廢水管末處理、資源回收、ZLD 及碳排管理之相關關係典範轉移圖

AI 輔助使用聲明

本文中的圖形製作使用 AI 輔助，分別採用提示詞一次性生成完整圖形 (圖-3 及圖-4)，以及多段提示詞分別生成多重圖形後合併圖形 (圖-1、圖-2、圖

-5)。繪圖輔助工具為 Google nano banana，多重圖形合併時使用 Microsoft Power point.

參考文獻

- [1] Liu, Y. et al., Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2023, 20, 3885.
- [2] Wang, R. et al., Decomplexation for resource recovery from heavy metal complex wastewater: mechanisms, challenges, and future roadmaps. Chemical Engineering Journal 2026, 530,173308
- [3] Lu, L. et al., Advanced strategies for decontamination of heavy metal complexes from wastewater: Bridging efficient removal to resource recovery. Coordination Chemistry Reviews 2026,548, 217238
- [4] Bui, X.T. et al., Integrated approaches for high-efficiency treatment and resource recovery from semiconductor wastewater. Journal of Water Process Engineering, 2026, 81, 109305
- [5] Recotech (2024), Alkaline-etching solution on-line electrowinning recovery system, accessed on 2026/2/15，<https://www.recotech.com.tw/en/products/pcb-alkaline>
- [6] Yang, S. et al., Complexed Heavy Metal Wastewater Treatment: Decomplexation Mechanisms Based on Advanced Oxidation Processes. Progress In Chemistry. 2019, 31(8): 1187 ~ 1198
- [7] Schlesinger, M. E. et al., Extractive Metallurgy of Copper. 6th edition, Elsevier, 2021, ISBN: 978-0-12-821875-4.
- [8] Martinez-Huitle, C. A., & Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes." Chemical Society Reviews, 2006 35(12), 1324-1340.
- [9] Brillas, E. et al., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chemical Reviews, 2009, 109(12), 6570-6631.
- [10] Huang, X. et al., Autocatalytic Decomplexation of Cu(II)–EDTA and Simultaneous Removal of Aqueous Cu(II) by UV/Chlorine, Environ. Sci. Technol. 2019, 53(4), 2036–2044
- [11] Martell, A. E., & Smith, R. M. (1974). Critical Stability Constants. Springer New York, NY. ISBN 978-1-4615-6764-6
- [12] Pignatello, J. J. et al., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2006, 36(1). 1-84.
- [13] Panizza, M., & Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. Chem. Rev. 2009, 109 (12), 6541–6569
- [14] Wojnárovits, L. et al., Comparison of the Rate Constants of $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4\bullet^-$, $\text{CO}_3\bullet^-$, $\text{Cl}_2\bullet^-$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ and $\text{H}\bullet$ Reactions with Organic Water Contaminants. Molecules 2025, 30(18), 3741.

- [15] Barb, W. G. et al., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction. Transactions of the Faraday Society, 1951. 47, 462-500
- [16] Buxton, G.V. et al., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 1988, 17, 513-886.
- [17] Huang, Li. Et al., Removal of Ammonia by OH Radical in Aqueous Phase. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, (21), 8070-8075
- [18] E. Neyens, & J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1-3), 33-50
- [19] Wei, L. et al., A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. Frontier Chemistry. 2020.8.592056
- [20] Anipsitakis, G. P., & Dionysiou, D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13), 3705-3712
- [21] Neta, P. et al., W. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with organic compounds. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(3), 1027-1284.
- [22] Wacławek, S., et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. Chemical Engineering Journal, 2017, 330, 44-62
- [23] Shao, Y. et al., Autocatalytic decomplexation of Cu(II)-EDTA by unactivated peroxymonosulfate: The critical role of in situ complexes-assisted Cu(II) catalysis, Journal of Hazardous Materials, 2025, 498, 139978,
- [24] Taichi Nakamura, Ryo Uchida, Mitsuhiro Kubota, Hitoki Matsuda, Tadashi Fukuta, Comparative studies of wet oxidation of ammonium compounds using persulfate at temperatures of 313-343K under ambient air pressure, Chemical Engineering Journal, 2014, 250, 205-213
- [25] Xu, Z. et al. Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H₂O₂: Efficiency and mechanism. Applied Catalysis B: Environmental. 2017. 20:439-447
- [26] Wang, Q. et al., Effective removal of the heavy metal-organic complex Cu-EDTA from water by catalytic persulfate oxidation: Performance and mechanisms. Journal of Cleaner Production. 2021 314(10):128119
- [27] Zhang, Y., et al. (2022). "The decomplexation of Cu-EDTA by electro-assisted heterogeneous activation of persulfate, Chemical Engineering Journal. 2022 430(4) : 133025
- [28] Sun, M. et al., Effective oxidation decomplexation of Cu-EDTA and Cu²⁺ electrodeposition from PCB manufacturing wastewater by persulfate-based electrochemical oxidation: Performance and mechanisms. Environ. Sci. Pollut. Res. 2024, 31, 30072-30084
- [29] Chen, C. et al., Enhanced ozonation of Cu(II)-organic complexes and simultaneous recovery of aqueous Cu(II) by cathodic reduction, J. Clean. Prod. 2021, 298, 126837,
- [30] Huang, X. et al., Coupled Cu(II)-EDTA degradation and Cu(II) removal from acidic wastewater by ozonation: performance, products and pathways, Chem. Eng. J. 2016 ,299,

23–29,

- [31] Cho, I. et al., Treatment of wastewater containing Cu(II)-EDTA using immobilized TiO₂/solar light, *J. Environ. Sci. Health A*. 2007, 42, 165–170.
- [32] Chen, Y. et al., Targeted decomplexation of metal complexes for efficient metal recovery by ozone/percarbonate, *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57, 5034–5045
- [33] Wu, L. et al., Cu-EDTA decomplexation by uv/peracetic acid oxidation and coupled Cu recovery by alkaline precipitation: efficiency and mechanism, *Chemical Engineering Journal*. 2024, 497, 155678.
- [34] Shi. Y., et al., Performance stability and regeneration property of catalytic membranes coupled with advanced oxidation process: A comprehensive review. *Sustainability* 2023, 15(9), 7556.
- [35] Gao, J., et al., Current Developments in Ozone Catalyst Preparation Techniques and Their Catalytic Oxidation Performance. *Catalysts* 2025, 15, 671
- [36] Nawrocki, J., & Kasprzyk-Hordern, B. "The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation." *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, 99(1-2), 27-42.
- [37] 鄭念媛、陳國源、黃鈺雯、周珊珊、黃志彬，電解氧化結合觸媒催化氧化處理化學銅廢水之研究。中華民國環境工程學會 2025 水環境工程技術研討會。
- [38] Liu, J. et al., Combination of TiCl₃ reduction/coagulation and ceramic membrane filtration for heavy metal complex removal, *Sep. Purif. Technol.* 2025, 353, 128410
- [39] Mu, Y. et al., Simultaneous copper and EDTA ligands recovery from electroless effluent with metallic copper and formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.* 2025, 59, 968–977.
- [40] Liu, Y. et al., Simultaneous sequestration of humic acid complexed Pb(II), Zn(II), Cd(II), and As(V) by sulfidated zero-valent iron: performance and stability of sequestration products, *Environ. Sci. Technol.* 2022, 56 (5), 3127–3137,
- [41] Wu, L. et al., Electrochemical removal of metal-organic complexes in metal plating wastewater: a comparative study of Cu-EDTA and Ni-EDTA removal mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57(33), 12476–12488,
- [42] Mao, R. et al., Self-catalytic enhancement of Cu-EDTA decomplexation and simultaneous Cu recovery via a dual-cathode electrochemical process, *Water Res.* 2025, 268, 122775.
- [43] Shi, W. et al., Strongly coordinating mediator enables single-step resource recovery from heavy metal-organic complexes in wastewater, *Nat. Commun.* 2024, 15 (1), 10828,
- [44] Li, S. et al., Intense removal of Ni (II) chelated by EDTA from wastewater via Fe³⁺ replacement – chelating precipitation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159, 1082-1091.
- [45] Han, M. et al., Deep purification of copper from Cu(II)-EDTA acidic wastewater by Fe(III) replacement/diethyldithiocarbamate precipitation. *Chemosphere*, 2022, 300, 134546
- [46] Jiang, Z. et al., Validation of a combined Fe(III)/UV/NaOH process for efficient removal of carboxyl complexed Ni from synthetic and authentic effluents, *Chemosphere* 2019, 234, 917–924.
- [47] Yuan, Y. et al, Low-Fe(III) driven UV/air process for enhanced recovery of heavy metals

- p>from edta complexed system,
- Water Res.*
- 2020, 171, 115375.
- [48] Enric Brillas E.& Peralta-Hernandez J.M. The recent development of innovative photoelectro-Fenton processes for the effective and cost-effective remediation of organic pollutants in waters. *Chemosphere*. 2024, 366, 143465
- [49] Huang, X. et al., Decomplexation Performance of Cu–EDTA and Parameter Optimization by Three-Dimensional Electro-Fenton. *Front. Environ. Sci.* 2022, 10, 818142.
- [50] Shokri, A.et al., Challenges and Future Roadmaps in Heterogeneous Electro-Fenton Process for Wastewater Treatment. *Water Air Soil Pollut.* 2023, 234, 153.
- [51] García-Espinoza, D. et al., A review of electro-Fenton and ultrasound processes: towards a novel integrated technology for wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res.* 2025, 32, 10530–10552.
- [52] Kim, D.J. et al., Pulsed Electrolysis of Boron-Doped Carbon Dramatically Improves Impurity Tolerance and Longevity of H₂O₂ Production. *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57(18), 7309–7320.
- [53] Wang, Z. et al., Self-Enhanced Decomplexation of Cu–Organic Complexes and Cu Recovery from Wastewaters Using an Electrochemical Membrane Filtration System. *Environ. Sci. Technol.* 2021, 55(1), 655–664
- [54] Huang, Y. et al., Dual Electroactivation of Peroxymonosulfate for Heavy Metal Complexes Decomplexation and Simultaneous Resource Recovery. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2024, 12 (42), 15592–15602.
- [55] Lan, S. Treatment of wastewater containing EDTA-Cu(II) using the combined process of interior microelectrolysis and Fenton oxidation–coagulation. *Separation and Purification Technology.* 2012, 89, 117-124
- [56] Schevko, V. Rio Tinto partners with AWS to supply low-carbon copper for data centers. *Invest.com*, 2026,
<https://za.investing.com/news/assorted/rio-tinto-partners-with-aws-to-supply-lowcarbon-copper-for-data-centers-432SI-4063916>.

燃煤鍋爐底灰於輕質骨材的創新應用

尚竝工程顧問有限公司
環工技師 張名毅

壹、背景與潛力

隨著全球對溫室氣體減排與永續發展的重視，台灣已將「資源循環零廢棄」列為淨零轉型有關的關鍵戰略之一。然長期以來，火力發電在國家能源結構中仍扮演著穩定電力基載的重要角色；火力發電其燃料分成天然氣與煤炭，燃煤送進鍋爐燃燒經高溫燃燒後之固態殘餘物，較輕的塵粒則會隨煙氣被攜帶至後爐，再被靜電集塵設備或袋式集塵器所收集，稱為燃煤飛灰，簡稱飛灰，約占煤灰總量 80%~90%，而較重的顆粒會落至爐膛下方，此為燃煤底灰，簡稱底灰，約占煤灰總量 10%~20%。

燃煤飛灰 R-1106 及燃煤底灰 R-1107（或含燃煤飛灰之底灰）屬於事業廢棄物，依經濟部事業廢棄物再利用管理辦法之規定，底灰的再利用用途限「水泥生料、預拌混凝土原料、混凝土粒料原料、陶瓷磚瓦原料、顆粒保溫材原料、鋪面工程之基層或底層級配粒料原料、瀝青混凝土粒料原料、控制性低強度回填材料用粒料原料、控制性低強度回填材料原料或非農業用地之工程填地材料」，如表 1 及表 2 所示。

國內底灰目前的主要再利用用途為 CLSM，許多可再利用的事業廢棄物多會將 CLSM 視為去化用途，甚至包含許多個案再利用的申請案，底灰在眾多事業廢棄物中屬品質穩定的材料，若能拓展其他更具效益的再利用用途，將原本 CLSM 的市場量轉而容納其他事業廢棄物製成的再生粒料。本次試驗旨在以石門水庫淤泥為主原料，摻配不同重量百分比與粒徑大小之燃煤鍋爐底灰，進行高溫燒結製備輕質粒料，建立評估標準及依據輕質粒料之基本要求，以提高並促進台灣整體資源循環的再利用率。

表 1 114 年飛灰產量與再利用方式

代碼	代碼中文名稱	R-1106 再利用後產品	R-1106 再利用後產品 生產量(公噸)
R-1106	燃煤飛灰	000099:其他	51729
產出量	3806171 噸	230068:紅磚	2939
清運量	3651730 噸	230101:卜特蘭水泥	3790051
		230113:預拌混凝土	76047009
		230124:水泥磚瓦(混凝土磚)	37620
		230126:水泥板	25338
		230136:纖維強化水泥板	132448
		230201:爐石粉	178658.82
		230202:飛灰	126989
		230245:混凝土粒料	18134
		230250:紐澤西護欄	428
		230252:保溫材料	8290
		230253:控制性低強度回填材料(CLSM)	2456350
		230899:其他水泥	83091
		231199:其他未列名水泥製品	14947
總計			82971375

表 2 114 年底灰產量與再利用方式

代碼	代碼中文名稱	R-1107 再利用後產品	R-1107 再利用產 品生產量(公噸)
R-1107	燃煤底灰(或含燃煤 飛灰之底灰)	230068:紅磚	1533.1
清運量	783585 噸	230101:卜特蘭水泥	32321356
產出量	799280 噸	230113:預拌混凝土	1077395
		230124:水泥磚瓦(混凝土磚)	951
		230245:混凝土粒料	34673
		230252:保溫材料	1404
		230253:控制性低強度回填材料(CLSM)	2459375
		230255:控制性低強度回填材料用粒料	104002
		總計	6911469.43

貳、評估對象

煤灰為煤炭燃燒後之固態殘餘物，在煤炭上之黏土、石英與長石礦物等經燃燒後，使其煤灰成分中含有大量 SiO_2 、 Al_2O_3 與 Fe_2O_3 等，與原生黏土有關，而不同煤源、粉煤細度、鍋爐燃燒狀況、發電機組操作等因素則會影響到煤灰性質。而台塑石化股份有限公司燃煤飛灰 R-1106 於近三年度產出約 4,667,920 噸，飛灰因具卜作嵐反應，可取代部分水泥或填塞細粒料使用，適量添加於混凝土中，有助於改善工作性、減少泌水與乾縮、降低水化熱、提高晚期強度、提升耐久性、增進抗硫酸鹽能力與減低鹼粒料反應，國內亦有制定相對應法令規範，如國家標準 CNS 3036、CNS 3090、公共工程飛灰混凝土使用手冊、施工綱要規範第 03050 章混凝土基本材料及施工一般要求等，做為施工檢驗之依據，較具經濟價值，無論是台電公司或台塑集團幾乎都是以有價料進行標售，再利用率達 9 成以上，為混凝土工程常見材料。

而 R-1107 燃煤底灰（或含燃煤飛灰之底灰）因其燃煤底灰為灰黑色顆粒，表面粗糙呈不規則多角狀，類似粗砂，粒料強度低且吸水率高，並不符 CNS 1240 混凝土用粒料之相關規定，亦無相對應之國家標準，因此只能應用於非結構性的混凝土，部分則援引施工綱要規範第 03377 章，作為符合中央目的事業主管機關相關再利用規定之再生粒料，用於控制性低強度回填材料（CLSM）中。然而，CLSM 在國內屬於高度飽和且技術門檻較低的低價值去化市場，許多品質不穩定的無機事業廢棄物（如電弧爐煉鋼爐還原渣（石）、廢磚等）皆將 CLSM 視為最終的去化管道。底灰在眾多事業廢棄物中，本質上屬於化學組成與物性相對穩定的優質材料。若能開發出更高階、更具經濟效益的創新再利用途徑（如製備人造輕質骨材），將原本在 CLSM 市場的底灰產量釋放出來，不僅能提升底灰自身的產業價值，更能騰出 CLSM 的市場空間來容納其他去化困難的再生粒料，對台灣整體的「資源循環率」將產生顯著的連鎖加乘效應。

另一研究選用之石門水庫淤泥，為台灣高屏與中北部典型之水庫沈積物。其物理與礦物學特性如下：高比重：固體比重約為 2.73。高黏土礦物含量：黏土成分含量高達 60% 以上，主要由伊利石（Illite）、綠泥石（Chlorite）及少量高嶺石（Kaolinite）與石英微粒組成。土壤力學分類：屬於低塑性黏土（CL）。極高細度：高達 70% 以上的土樣粒徑小

於 0.01 mm。這代表石門水庫淤泥具有極佳的塑性與成型性，在高溫下極易提供連續且緻密的黏土質熔融相。然而，純淤泥單獨燒結時，往往因液相黏度過高或發泡氣體釋放區間無法精確匹配，導致發泡效果受限或燒結溫度區間過窄。引入富含高二氧化矽、大顆粒剛性骨架的底灰進行改質，理論上可調控整體的玻璃相性質。故本次試驗對象為 R-1107 燃煤底灰及石門水庫淤泥，以評估其再利用用途的方式，此舉不僅能落實「以廢引廢」的循環經濟思維，更能為台灣開創兼具環保效益與工程實用性的創新骨材產品。

參、實驗方法

煤灰取樣 50kg（乾），蒐集煤灰化學成分分析，另進行煤灰產製輕質粒料之燒製試驗，項目包括：

1. 煤灰粒徑分析
2. 煤灰直接燒製為輕質粒料之試驗及可行性評估
3. 依煤灰化學成分尋找合宜之水庫淤泥進行輕質粒料燒製配比研擬
4. 不同配比之煤灰輕質粒料燒製試驗
5. 輕質粒料顆粒密度、吸水率及燒失量試驗
6. 依據輕質粒料基本性質評估其工程適用性

肆、試驗結果

一、燃煤鍋爐底灰基本性質試驗

1. 取樣時燃煤鍋爐底灰含水率為 46.02%
2. 廠商提供之化學成分如表 3 及圖 1 所示

鍋爐底灰化學組成以 SiO_2 成分為最高，達 66%，二氧化矽是堅硬耐磨物質，一般加入矽灰改善混凝土的抗磨性，故以燃煤鍋爐底灰作為部分矽灰替代添加物。

表 3 鍋爐底灰原料檢測結果

化學組成 (%)								單位：wt%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
66.16	22.56	0.96	3.76	2.04	0.99	1.12	2.07	0.34

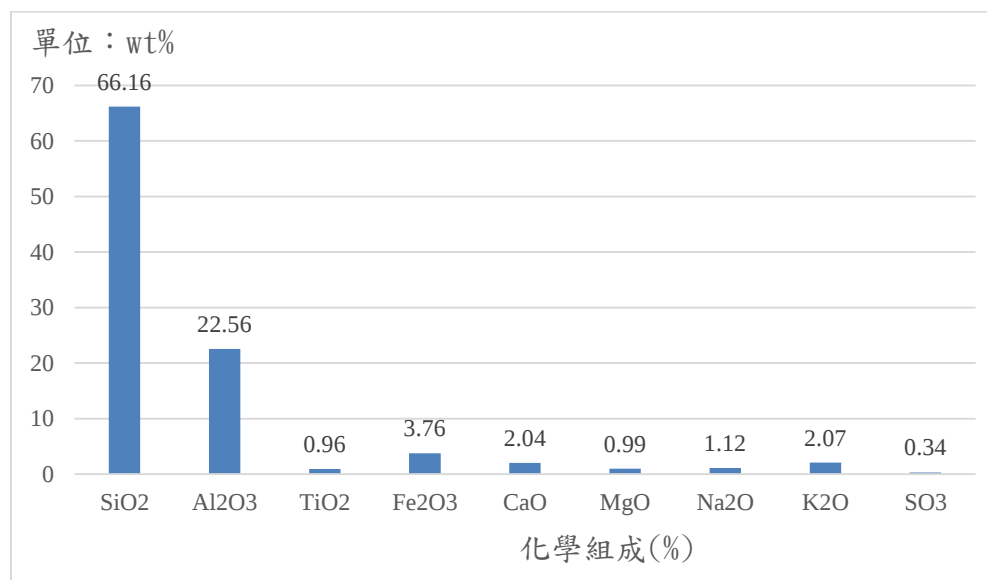


圖 1 鍋爐底灰原料檢測統計圖

3. 燃煤鍋爐底灰原料篩分析如表 4 及圖 2 所示

燃煤鍋爐底灰的原料粒徑一般主要介於 0.1 mm 至 19 mm 之間。其顆粒大小與細砂相近，主要分布於 #4 篩網以下，細度模數 (FM) 通常落在 2.3 到 3.7 的範圍內，適合作為工程級配原料、控制性低強度回填材料 (CLSM) 或瀝青混凝土的骨材。

本次分析主要對底灰進行原料篩分析以評估其取代天然砂石 (細粒料) 用於混凝土、控制性低強度材料 (CLSM) 或建材製品時的物理性質。結果顯示通過 #4 篩 (4.75 mm) 約有 72.3% 的顆粒，其主體結構與「砂 (細骨材)」非常接近。通過 #200 篩 (0.075 mm) 僅 0.8% (細粉含量極低，這與極細的飛灰有顯著差異)，可知鍋爐底灰中顆粒均勻化後有利於依工程內容需求調整二者之配比。

表 4 燃煤鍋爐底灰原料篩分析表

篩號	留篩量 (g)	留篩百分率 (%)	累積留篩百分率 (%)	過篩百分率 (%)
3"	0	0.0	0.0	100.0
2/3"	0	0.0	0.0	100.0
3/4"	2.5	0.4	0.4	99.6
3/8"	35.0	5.8	6.3	93.7
#4	128.5	21.5	27.7	72.3
#8	155.5	26.0	53.7	46.3
#16	70.0	11.7	65.4	34.6
#30	44.5	7.4	72.8	27.2
#50	112.5	18.8	91.6	8.4
#100	29.0	4.8	96.5	3.5
#200	16.5	2.8	99.2	0.8
底盤	4.5	0.8	100.0	0.0
總重	598.5	100.0	F. M. =	4.1

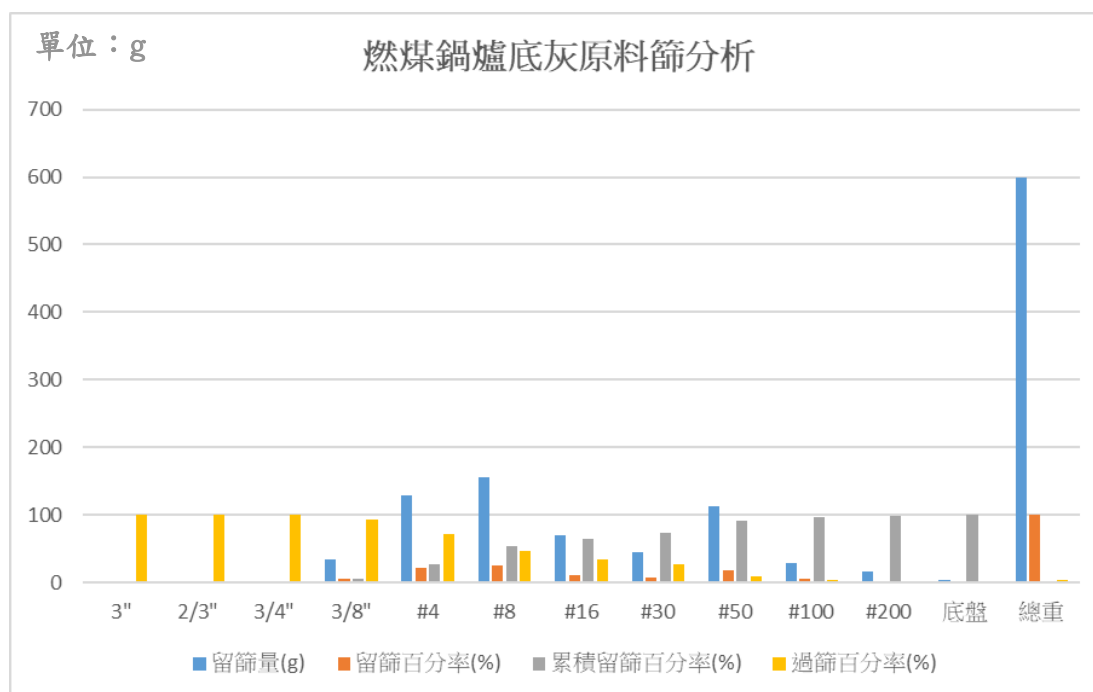


圖 2 燃煤鍋爐底灰原料篩統計圖

二、燃煤鍋爐底灰燒製為輕質粒料之配比

試驗時採不同粒徑燃煤鍋爐底灰燒製為輕質粒料之配比如表 5 所示，以瞭解不同配比之輕質粒料密度範圍。

1. 底灰摻配量的影響 (15% vs 30%)：

在 #50 篩 (A 系列) 中，當底灰摻配量從 15% (AF 平均 1.235) 提高到 30% (AT 平均 1.154) 時，平均顆粒密度反而呈現下降趨勢。此現象極具科學探討價值：燃煤底灰本身內部富含多孔性殘留碳粒與空心微珠 (Cenosphere)，當其取代部分緻密的水庫淤泥 (比重 2.73) 時，高比例的底灰直接引入了更多初始物理孔隙；且底灰中之化學成分在高溫下提供了適度多餘的膨脹相，促使減低整體密度。

但在 #100 篩 (B 系列) 中，摻配量從 15% (BF 平均 1.116) 提升至 30% (BT 平均 1.186) 時，密度卻微幅反彈上升。這顯示當底灰顆粒極細且濃度高達 30% 時，大量的微細矽酸鹽微粒可能充當了高效的「填充劑」與「強效助熔劑」，高溫下產生了過多的液相，導致生料球內部的大孔隙在高溫下發生局部「熔融塌陷」(Collapsing) 現象，多餘的液相填滿了氣孔，反而使冷卻後的骨材內部結構趨向緊密，密度因而微幅上升。

2. 底灰粒徑細度的影響 (#50 vs #100)：

橫向對比低摻量(15%)組別：AF(平均 1.235)與 BF(平均 1.116)，可發現粒徑較細的 #100 篩組別 (BF) 擁有更低的顆粒密度，顯示粒徑較細之底灰能顯著增加燒結效果。因細顆粒底灰具備極高的比表面積，高溫下與黏土反應的化學動力學速率更快，共晶液相生成的均勻度大幅提升，能形成分佈更均勻、更細小的氣孔，以防止氣體溢散。

表 5 燃煤鍋爐底灰燒製為輕質粒料之配比

粒徑	摻配重量百分比 (%)		編號
	燃煤鍋爐底灰	石門水庫淤泥	
通過#50 號篩	15	85	AF
	30	70	AT
通過#100 號篩	15	85	BF
	30	70	BT

三、燃煤鍋爐底灰輕質粒料物理性質測定

由表 6 及圖 3 可知，本次樣品顆粒密度介於 $1.03\sim 1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 之間，燒失量則介於 3.9%至 8.5%，分布相當均勻且型態穩定，統計分析如下：

1. 粒徑大小對吸水率的決定性支配特徵

(1)A 系列（通過#50 篩）：吸水率範圍為 4.6% ~ 8.6%。

(2)B 系列（通過#100 篩）：吸水率範圍為 4.9% ~ 11.3%。

從數據分布可以清晰觀察到，採用更細粒徑（#100 篩）的 B 系列，其整體吸水率顯著高於 A 系列。例如 BF1~BF6 的吸水率均穩定維持在 10.5%~11.3% 的高位區間，而對應的 AF1~AF6 則多處於 5.2%~7.0% 的低位區間。

2. 毛細孔隙機理分析

當底灰粒徑極細（#100 篩）時，雖然有助於降低密度，因大量微細氣體生成的膨脹壓力可能導致局部的陶瓷外殼破裂，或者是超細微粒在冷卻收縮時，於表層形成了較多微小的「開口孔隙 (Open Pores)」或毛細孔通道。這些微細的開口孔隙雖然不影響整體的輕質骨架（密度依然低），卻會透過毛細管作用將水分吸入體內，導致吸水率爬升。

相反地，通過 #50 篩的 A 系列因含有稍微偏粗的底灰顆粒（ $0.15\sim 0.30\text{mm}$ ），這些偏粗的顆粒在高溫熔融時未完全溶入玻璃相，而是充當了不熔的「剛性骨架」，有效阻止了內部氣孔向外連通，並協

助表層形成了更為完整、連續且緻密的「封閉式防水瓷釉表殼」，將內部孔隙與外部完全隔絕，因而締造了低至 4.6%~5.9% 的驚人防水吸水率表現。

3. 燒失量 (Loss on Ignition, LOI) 數據檢討與熱重反應特徵

在 AT 系列 (底灰 30%) 中，觀測到全場最低的單點燒失量 3.9% (AT1)；而在 AT7 與 BT7 中則觀測到最高值 8.5%。

燃煤底灰本身的殘留未燃碳 (Unburned Carbon) 是提供燒失量的重要產源。當底灰摻配量高達 30% 時，若部分取樣中含有較高比例的粗顆粒未燃碳，其在高溫下氧化燃燒釋放 CO₂，便會直接拉高燒失量 (如 AT6 的 8.1%、AT7 的 8.5%)

統計對比發現，燒失量較高 (7.5%~8.5%) 的試樣，其顆粒密度通常維持在相對穩定狀態，但若燒失量過大，則可能伴隨吸水率的微幅波動。這說明適當的燒失量 (約 6.0%~7.5%) 代表內部的發泡劑與未燃碳發生了充分且適度的氣化反應，這正是促成粒料內部形成均勻多孔結構、成功輕質化的主要機制。

表 6 燃煤鍋爐底灰輕質粒料物理性質測定表

樣品編號	顆粒密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	燒失量 (%)
AF1	1.40	7.08	7.3
AF2	1.22	5.25	7.8
AF3	1.12	5.71	7.8
AF4	1.43	5.96	6.7
AF5	1.10	5.83	6.3
AF6	1.14	5.28	6.4
AT1	1.11	5.5	3.9
AT2	1.09	5.6	4.5
AT3	1.06	5.9	5.2
AT4	1.31	4.6	6.6
AT5	1.15	5.2	7.5
AT6	1.14	6.9	8.1
AT7	1.22	8.6	8.5

樣品編號	顆粒密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	燒失量 (%)
BF1	1.10	11.3	6.2
BF2	1.07	11.2	6.4
BF3	1.06	10.8	6.7
BF4	1.16	11.0	7.5
BF5	1.14	10.5	7.9
BF6	1.08	10.8	8.0
BF7	1.20	8.3	7.9
BT1	1.37	8.7	6.6
BT2	1.31	8.6	6.5
BT3	1.25	8.6	6.4
BT4	1.07	11.3	6.5
BT5	1.03	4.9	7.3
BT6	1.12	8.0	8.1
BT7	1.15	8.9	8.5

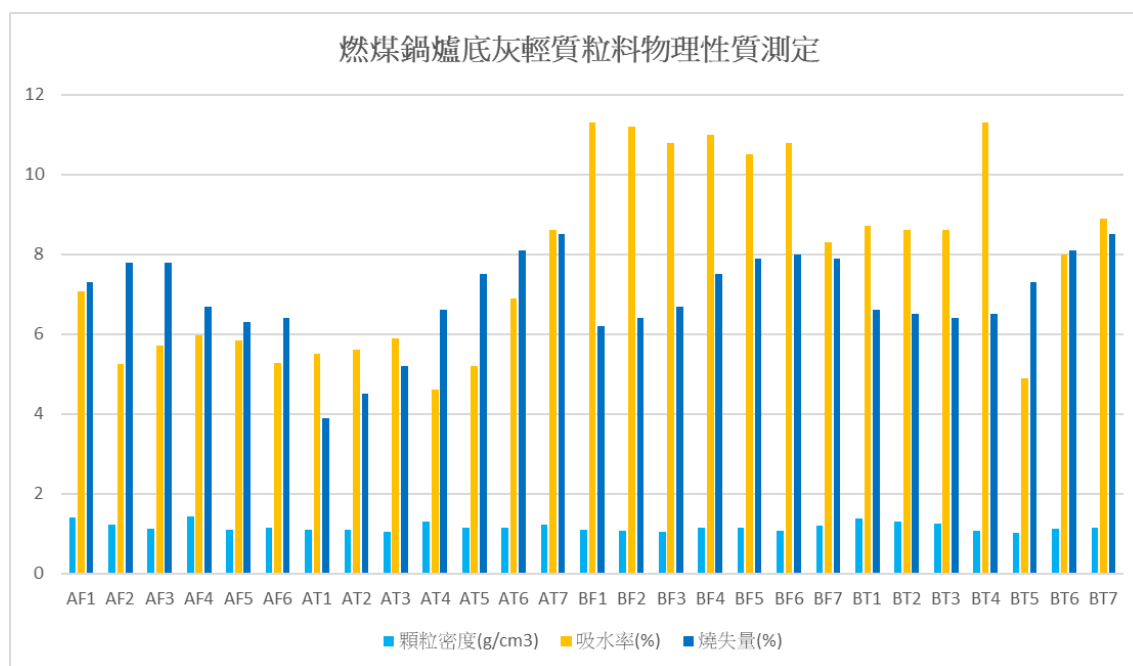


圖 3 燃煤鍋爐底灰輕質粒料物理性質測定比較圖

伍、結果與討論

- 一、本次以石門水庫淤泥為主原料，摻配不同重量百分比與粒徑大小之燃煤鍋爐底灰，進行高溫燒結製備輕質粒料，對於評估標準依據輕質粒料之基本要求為顆粒密度 $\leq 1.8 \text{ g/cm}^3$ ，吸水率 $\leq 20\%$ 。

- 二、石門水庫淤泥為台灣目前普遍使用燒結輕質粒料之原料，比重約 2.73，黏土成分含量高達 60% 以上，屬於低塑性黏土 (CL)，有高達 70% 以上的土樣粒徑小於 0.01 mm。
- 三、以石門水庫淤泥作為主原料，以通過 #50 號篩及 #100 號篩之燃煤鍋爐底灰作為輔助材料，並分別摻配 15% 及 30% (重量百分比)，製備輕質粒料。研究成果顯示，燃煤鍋爐底灰輕質粒料，可於 1150°C 至 1175°C 高溫下成功燒結出輕質粒料，其顆粒密度範圍介於 1.03 g/cm³ 至 1.40 g/cm³，吸水率範圍介於 4.6% 至 11.3%，而燒失量則介於 3.9% 至 8.5%，符合一般規範要求輕質粒料顆粒密度 ≤ 1.8 g/cm³，以及吸水率 $\leq 20\%$ 之標準。其中，摻配通過 #100 號篩燃煤鍋爐底灰，由於粒徑較細，輕質粒料燒結效果更佳，依實驗結果判斷燃煤鍋爐底灰燒結輕質粒料具有可行性。
- 四、基於燃煤底灰/水庫淤泥基輕質粒料完全符合 CNS 3691 《結構用輕質骨材混凝土用輕質骨材》之核心指標 (密度與吸水率)，具備極高的實用價值。建議針對以下不同的二類再利用用途進行工程適用性之深度剖析。

1. 結構用輕質混凝土

適用配比：建議採用 AF 系列與 AT 系列 (因其吸水率 < 9%)，能確保混凝土拌合時的工作性與抗壓強度。

相較於天然砂石 (約 2.65 g/cm³)，本試驗再生骨材密度僅約 1.15~1.24 g/cm³，可使整體混凝土自重減輕 30% 至 40%。應用於高層建築、大跨度橋樑工程，能顯著降低結構物恆載 (Dead Load)，進而大幅縮減下部基礎與墩柱之斷面尺寸，提高整體的抗震耐受力。

2. 節能保溫與隔音工程材料：

適用配比：可引進 BF 系列，雖然其吸水率略高 (~11%)，但其顆粒密度最低 (平均 1.116 g/cm³)，代表其內部富含極高的閉氣孔率。

空氣是極佳的熱絕緣體，高氣孔率賦予了該粒料極低的熱傳導率 (Thermal Conductivity)。可用於製備輕質保溫磚、隔音樓板墊

層、或預鑄保溫牆板。

五、整體而言，燃煤鍋爐底灰具有作為輕質粒料原料之潛力，透過直接使用作為輔助原料的方式，不僅可減輕燃煤鍋爐底灰預處理之負擔，提升原料再利用率，亦有助於落實廢棄物減量與循環經濟之目標。

參考文獻

- [1] 雲林縣環境保護局，"113 年度事業廢棄物管制及空氣污染防治整合管理計畫"，民國 114 年 12 月。
- [2] 環境部，"事業廢棄物申報及管理資訊系統"，民國 115 年 4 月。
- [3] 臺灣營建研究院，"燃煤底灰於混凝土的創新應用"，民國 112 年 2 月。
- [4] 行政院公共工程委員會，公共工程雲端服務網
"https://pcic.pcc.gov.tw/pwc-web/service/tec0301"。
- [5] 台灣電力公司
<https://www.taipower.com.tw/2289/2363/2391/2393/10787/normalPost>
- [6] 台灣電力公司，"煤灰海事工程應用手冊"，民國 114 年 8 月

徵稿啟事

- 一、 本會會訊提供會員及專家學者發表環境領域新知、技術與專業經驗等。
- 二、 專題稿件以環境相關理論與實務、環境法規、環境保護理念之論述為原則，採技術報導或論文等撰寫形式皆可，文長以 8000 字以內為原則，所附圖表或照片應清晰，稿件禁止以公司集體智慧，有著作權、業主版權疑問或抄襲複製等情事，以免觸法。
- 三、 會訊以雙月刊週期出版，出版日期為奇數月 10 日，投稿稿件須於出版日之 15 日以前，以電子檔案寄（送）抵公會。
- 四、 專題稿件稿酬之文字單價為每字新台幣 2 元，原創照片與圖表單價為每幀新台幣 500 元，每篇稿酬以新台幣 12,000 元為上限；特殊專文之稿酬另案處理。
- 五、 本會負有以下權利與義務：
 - （一）專題稿件之審閱。
 - （二）提供審閱意見請撰稿者修改或回覆。
 - （三）決定專題稿件刊登與否。專題稿件之審閱及審閱意見之提供，必要時得請相關專長之專家學者擔任。
- 六、 會訊為專業交流之發佈管道。具名撰稿者刊登之稿件內容，不代表本會的意見或立場。具名撰稿者應遵守智慧財產權等相關法令，以及無條件負擔因其稿件內容刊登所衍生之責任。

各公會會員大會、理監事會會議紀錄

中華民國環境工程技師公會全國聯合會

無

台灣省環境工程技師公會

無