

第一章 前言

1.1 研究緣起

各種新資訊設備的需求不斷以驚人的速度快速地成長，藉由這些液晶電視、液晶顯示器、筆記型電腦、數位相機、掃瞄器、PDA…等等，提昇工作效率和生產力，已是不可改變的趨勢了。這些資訊設備，最普遍的發光零件-冷陰極螢光燈管(Cold Cathode Fluorescent Lamp, 簡稱 CCFL)，它是一種水銀放電燈管。目前台灣 CCFL 的產能年產出量大約為十七億支【1】。47 吋液晶電視用的 CCFL 每支含汞量為 4.5 毫克【2】，此未包含汞齊之廢棄物。由於全台每月有好幾千萬支冷陰極螢光燈管產出，在製造過程中，每個月在台灣所產出的廢汞齊數量是可觀的。廢汞齊中含有多種重金屬(如鐵、鈦、鋁、鎘、汞、鎳)，其中汞為有毒重金屬之一，其毒性的高低，因其存在的型態而異。如無妥善處理，將會使整個生態造成嚴重之污染，廢汞齊除了含有汞金屬外，亦含有少量之貴重金屬，如無法將汞回收再利用，它將成為有害廢棄物，亦使稀有金屬逐漸耗竭。目前國內以電漿熔融技術處理廢汞齊，以電漿火炬所產生之高溫，將廢汞齊減容、去毒、固化，但卻無法將汞回收，導致其有處理量之限制。國內液態汞及汞齊是需仰賴進口，造成的高汞含量廢棄物國內亦無能力處理。本研究將進行廢汞齊回收再利用技術之研究開發，研擬出最佳可行之再利用技術，以提供相關政府機關及企業之參考依據。

1.2 研究目的

本研究利用物理方法進行回收再利用技術，對廢汞齊進行重金屬汞之回收，以達到廢棄物減廢與零污染之目的。台灣是電腦生產的王國亦是代工的大廠，平面光源的發展也是名列前茅。由行政院環保署簡報資料如圖 1-1 得知，目前使用於高科技產業的一些原物料，於境內尚未有可行性技術，導致許多廢棄物皆須境外處理。保護環境是大家的責任，我們更應該加緊腳步，讓這高污染性的廢棄物，不再污染到其他國家，進一步做好回收，再利用的程度。希望本研究之結果，可提供相關政府機關及民間企業回收廢汞齊之參考依據。

2004年台灣高科技汞燈管汞金屬物質流分析

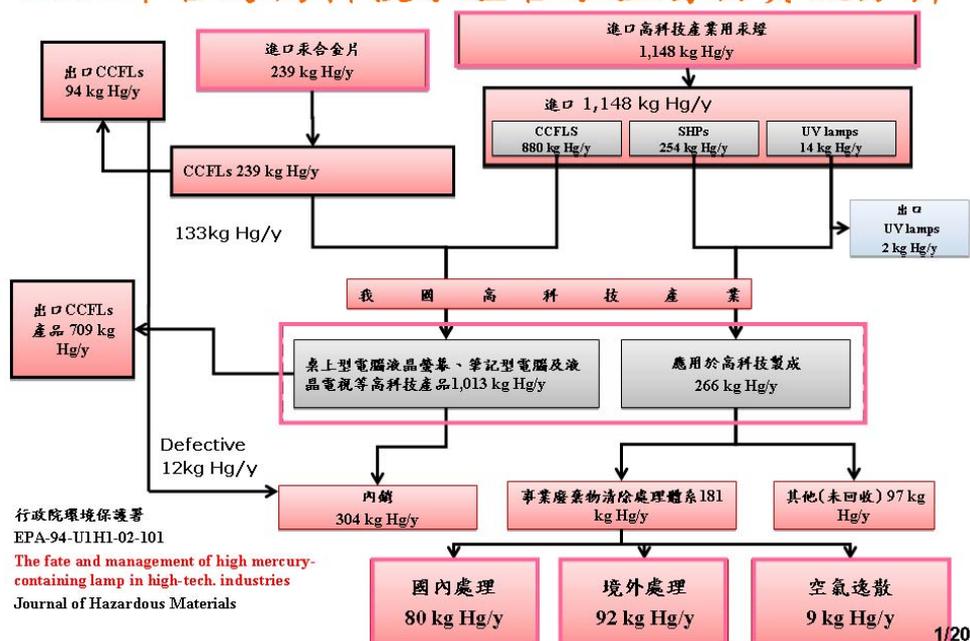


圖 1-1 廢照明光源回收清除處理體系【3】

1.3 研究流程

為達成上述研究目的之需求，本研究工作流程如下圖 1-2 所示。

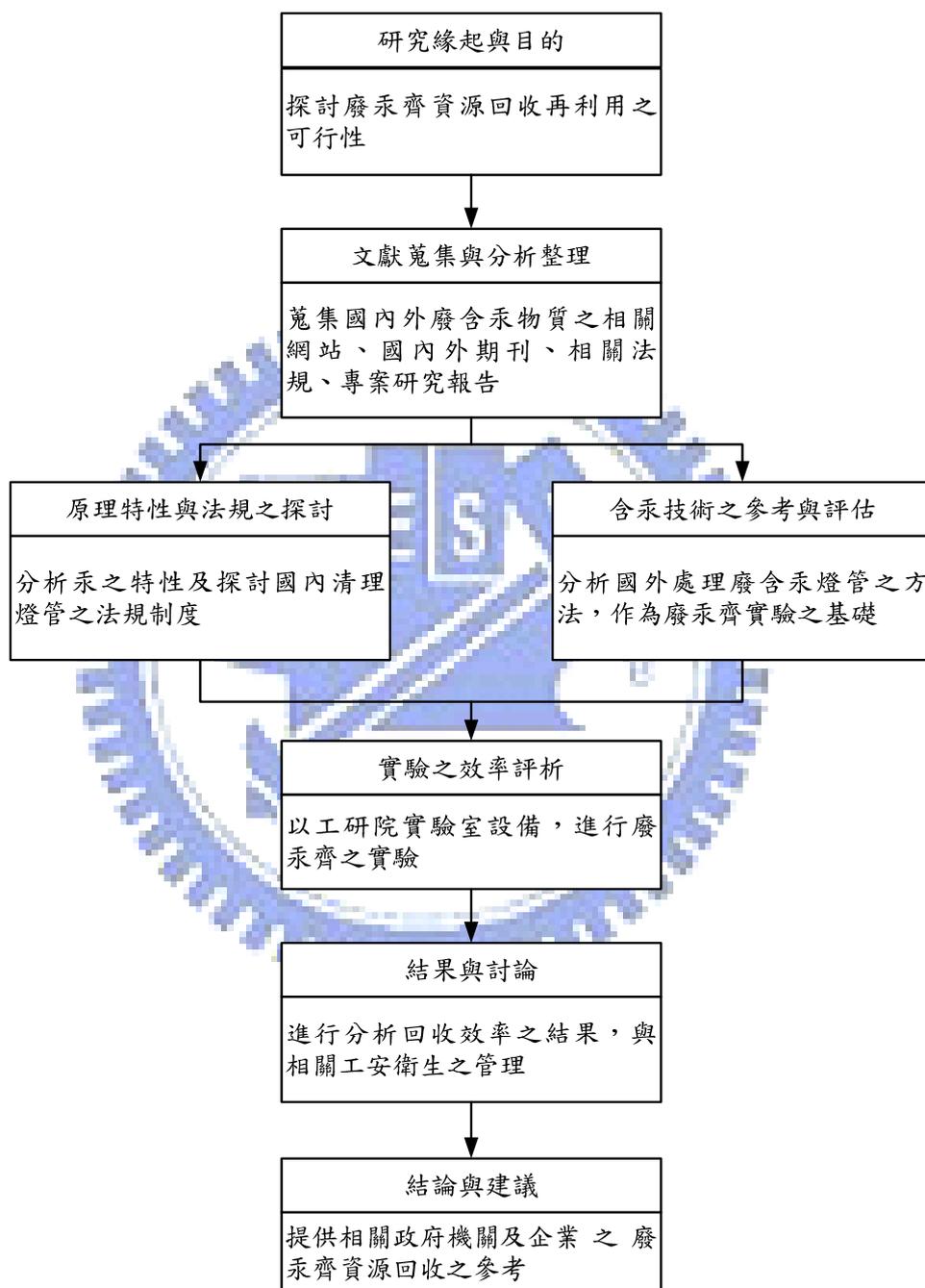


圖 1-2 研究流程

第二章 文獻回顧

為了解冷陰極燈管之廢汞齊回收汞之方法，本章先將冷陰極燈管之製程及應用、汞的特性與危害分別進行介紹，同時蒐集國內汞回收或汞物質處理之相關專案研究報告、研討會論文及法規等相關文獻，以提供相關政府機關及企業之參考依據。

2.1 冷陰極燈管(CCFL)的介紹

冷陰極燈管(Cold Cathode Fluorescent Lamp)簡稱 CCFL，屬於低壓水銀放電燈，它的結構是在玻璃管內壁塗上一層螢光體，並在螢光燈內部封入少量惰性氣體及微量的水銀，此水銀原子於放電中被電子衝擊而產生紫外線，經螢光體轉變為可視光。由於冷陰極燈管不使用燈絲，故無燈絲燒斷或摔斷問題，因此有非常可靠的使用壽命【4】。

自從政府推動兩兆雙星產業，帶動台灣經濟，其中一兆即是光電產業代表 TFT-LCD，全球市佔率 36% 以上【5】。然而讓大家遺忘的是明星產業背後所帶來的新興廢棄物，背光模組(Back light module)為液晶顯示器面板(LCD panel)的關鍵零組件之一，其中包含 CCFL，以 NB、LCD Monitor 單一產品所需求的數量約 1~4 根的 CCFL。由於大尺寸 LCD TV 的 CCFL 需求量大幅增多，如 32 吋 LCD TV 便需使用 16 根長 CCFL，因而這兩年需求超出預期，使燈管廠擴產速度迅速【6】，但廢棄物產生量亦是呈直線上升。全球冷陰極管年消費量 510,568,583 支【7】，冷陰極管之汞消費量為 1506.77 kg/年，相對的 CCFL 於製造過程所使用之汞齊亦是隨著產量增加呈直線上升。製程中的不良品及廢汞齊，該如何妥善處理。相信是供應商或客戶關注的，也是本次論文研究之重點。

2.1.1 冷陰極燈管製程

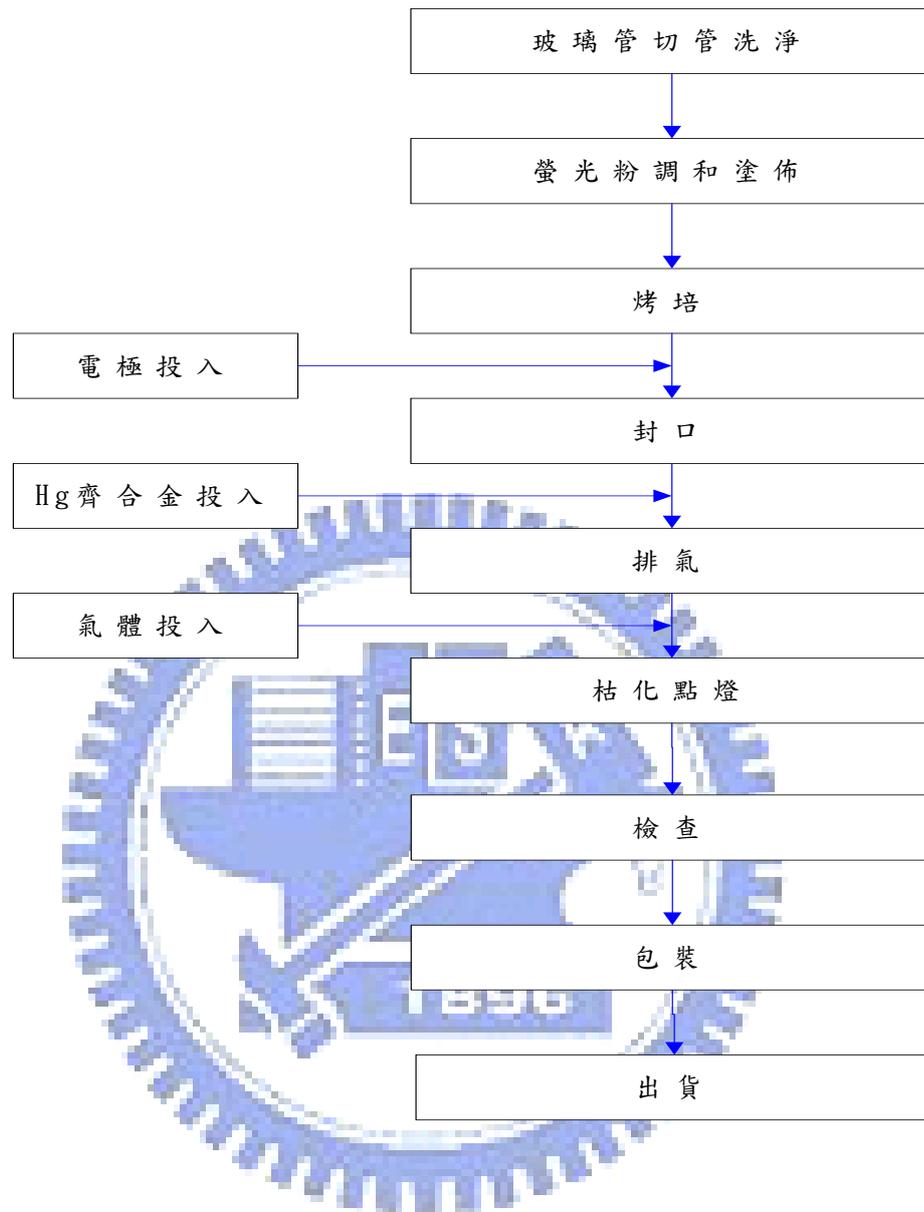


圖 2-1 CCFL 製程【8】

如圖 2-1 製程說明如下：

1. 玻璃管切管洗淨：玻璃管購入後，在製作之前必須先裁切成客戶規格之長度，並將裁切完成之玻管，經由設備清洗，避免雜質或玻璃粉屑留在玻管內。
2. 螢光粉調和塗佈：依客戶需求，調和所需規格之螢光粉，將螢光粉充分攪拌均勻後，經由塗佈設備，將螢光粉塗佈液吸入到玻璃管中，塗佈到玻璃管的一定高度後，螢光粉塗佈液將會把多餘的部份再一次收集到設備中，使螢光粉可以均勻的塗佈到玻璃管上。
3. 烤培：將已塗佈完成之玻璃管，送入烤培設備中，將玻璃管中殘留的水氣去除亦讓螢光粉塗佈液，能更均勻的附著在玻璃管上。
4. 封口：將汞齊(GETTER，又稱吸氣劑)、導絲(LEAD WIRE)、串珠 (BEAD) 用特殊加熱方式讓玻璃管。
5. 排氣(氬氫混合氣體)：先用氬氣 purge 管壁抽真空，再通入氬氫混合氣體。
6. 高壓釋汞：將汞齊以高週波加熱，利用汞會往熱的地方的特性，將汞激發進入玻璃管中。
7. 枯化點燈：藉點燈找出一些塗佈不均勻的半成品，若點燈時呈現不穩定或點不亮的現象，即為不良品。
8. 檢查：再做燈管外觀及電氣特性檢查。
9. 包裝：因燈管為易碎品，在包裝時必須做定容、定量的方式避免運送過程損壞。
10. 出貨：出貨之前分別每一批貨或是每一個型號再作一次抽驗，確定無誤後再出貨。

2.2 汞的特性及危害

水銀是汞的俗稱 (CAS NO. 07439-97-6)，是自然界唯一的液態金屬，銀白色，蒸汽壓 0.0012 mmHg @20°C，常溫下極容易揮發。家裡常用的溫度計、血壓計裡面填充的銀白色物質就是水銀，實驗室用的溫度計、大氣壓計也常填充水銀，工業上常用於日光燈、水銀燈、繼電器、溫度計和血壓計等之製造。水銀是特定化學物質危害預防標準所稱之丙類第二種物質，也是“危險物及有害物通識規則”所稱之有害物，八小時日時量平均容許濃度 0.01 mg/m³【9】。

在公元前 1500 年的埃及墓穴裡，就已經被發現有汞的存在。其英文名字取自水星 (Mercury)，化學符號 Hg 來自拉丁文「hydragyrum」，液態水銀 (liquid silver) 的意思。古代的西班牙人稱它為快銀 (quicksilver)，表示會動的銀，在中國則稱為水銀。

利用「汞」原子的電子受激發後，能放出紫外光的性質，可製成人們喜愛的日光燈和高壓水銀燈。高壓水銀燈的發展，為廣場、馬路、碼頭等大型場所提供了重要的照明設施，也促進了有機光化學的發展。日光燈的燈管裡面充滿著「汞」蒸氣，打開開關時，「汞」蒸氣分子受到激發，就產生紫外線，紫外線又激發了燈管內壁上的發光材料，才放出柔和舒適的可見光【10】。

在常溫常壓下，純汞和空氣接觸後容易氧化形成氧化汞；氧化汞又極易形成小顆粒，增加表面積造成汞散逸的危險。

華盛頓大學大氣科學系的博士班學生 Philip Swartzendruber，在 2005 年 12 月舉辦的美國地球物理秋季年會 (American Geophysical Union's fall meeting) 發表的研究報告提出，他們在 9000 英尺高的山上進行半年的大氣汞含量測量顯示，儘管在如此高的地方 (9000 英尺的高空已經達到自由大氣的高度，位於大氣邊界層之上，不受地表直接影響的稱之為自由大氣)，大氣中仍可測量到含有“反應性氣態汞” (reactive gaseous mercury，汞和其他物質結合後的產物)，這些反應性

氣態汞容易被雨水從大氣中洗除【11】，造成污染。最近華盛頓大學(University of Washington)的研究者提出，汞在大氣中能被傳送很遠的距離，並且與大氣中其他化學物質結合，形成親水性的物質，如此一來更容易被雨水洗除。被洗除到地面上的汞如表 2-1，而汞的基本特性與毒害性如表 2-2，會轉換成更具毒性的甲基汞(methyl mercury)，隨著食物鏈影響環境與人體。

表 2-1 汞於自然界中之背景濃度【12】

土壤	水域	其它
森林：0.029~0.1ppm 耕作：0.03~0.07ppm 粘質：0.03~0.034ppm 上層土壤：0.01~2.0ppm	河水：1ppb 海水<0.3ppb 雨水：0.045~0.48ppb 地下水：0.01~0.07ppb 河川底泥約：0.2ppm	大氣：0.1~1.0ppb 地殼中平均濃度：0.1ppm 人體頭髮：4~5ppb 人體血液：5~50ppb

表 2-2 汞之基本特性與毒害性【13~14】

沸點	熔點	其它特性	毒害性
356.73°C	-38.83°C	<ol style="list-style-type: none"> 1. 銀白色的光澤，比重是 13.534，唯一在室溫下為液態的金屬 2. 表面張力很大，大約是水的 6 倍。 3. 具有溶解其他金屬的能力。除鐵外，幾乎能與所有的金屬形成合金，統稱作汞齊 (amalgam)。 4. 甲基汞在脂肪組織中的溶解度比在水中的汞溶解 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 容易通過胃腸道被人體吸收，甚至能通過呼吸道、食道、皮膚等途徑進入人體，然後在肝、腎、脾和骨髓中聚集，引起神經系統的疾病，造成急性或慢性汞中毒。 2. 具有生物累積及生物放大作用，毒害性與生物體吸收之難易度亦有關 3. 汞之急性中毒症狀為嘔吐、口腔炎，慢性中毒則由食物鏈進入人體累積，導致

		<p>度大上 100 倍。</p> <p>5. 擁有許多無機和有機化合物，都具有強烈的殺菌效果。</p> <p>6. 在室溫下，避免吸入汞蒸氣。蒸氣比金屬的危害更大，一湯匙的汞在一周內，大的房間的蒸氣達到飽和。</p>	<p>中樞神經傷害</p> <p>4. 汞在動物組織累積濃度之分佈依次為腎肝>腸>脾>腦>心臟>肺>肌肉、骨骼</p> <p>5. 甲基汞不容易被降解，又不能快速排泄。在人體內的半衰期是 70 天。</p>
--	--	---	---

2.2.1 汞對人體健康之危害

日本在 1945-1960 及 1950-1970 年代分別發生過鎘和汞中毒事件，造成日本居民死傷逾千人【15】，因此世界各國對於飲用水或工業排放水均定有標準以保護國民的健康及自然環境。

汞在工業上用途較廣，在生活中也有很多接觸機會，如血壓計、體溫計、水銀電池、日光燈、除草劑及一些藥品均含有汞的成分。汞及其化合物有相似的毒性，進入人體汞含量超過50mg/kg則會產生神經方面的病變，在「逐步限汞、最終禁汞」之國際趨勢下，全世界也針對某些有取代性原料的產品優先限制汞，並針對含汞廢棄物之最終處置有較嚴格的管制措施。

汞是唯一在室溫下呈液體狀的重金屬，在高溫下易成蒸氣，經由呼吸道進入人體。一般可分為金屬汞、無機汞及有機汞三大類。而這些同種類的汞因暴露途徑及急、慢性接觸會有不同程度的臨床表徵。以下為大家介紹其特性【16】。

1. 金屬汞

金屬汞不容易從胃腸道吸收，但胃腸蠕動異常，使金屬汞在胃腸道中停留時間較長，亦會被吸收並造成中毒。在血液中，金屬汞迅速被氧化成二價汞並累積於腎臟，未被氧化的金屬汞，脂溶性高，可通過腦血管再氧化成二價汞而累積在

中樞神經。也會刺激皮膚及黏膜，造成局部皮膚的症狀。

一般急性中毒是於吸入大量汞蒸氣，造成咳嗽、呼吸困難、腹痛、等等症狀。嚴重時會有肺水腫，導致呼吸衰竭而死亡。因此在密閉空間中從事金屬汞加熱時，要特別注意換氣通風，避免過多的汞蒸氣吸入人體，造成中毒【17】。

2. 無機汞

無機汞包括單價亞汞及二價汞，一般以汞鹽形式存在，汞鹽不會經由呼吸道進入人體，它是經由食物及皮膚接觸而累積於腎臟，會刺激腸胃道迅速蠕動而造成腐蝕性傷害及腎臟衰竭。另外，無機汞透過微生物的作用，可以轉化成有機汞，通常有機汞比無機汞化合物更容易被人體吸收，毒性更重，在人體滯留時間也更久，會造成人體無法回復的傷害，甚至是死亡。此外，二價汞能誘發生物細胞內二價鈣的增加，導致細胞的毒殺，或引發細胞程序性的死亡【18】。

3. 有機汞

有機汞化合物的種類非常多，毒性也不同，常為烷基汞、苯基汞或烷氧基汞化合物，其中有一部份屬於脂溶性，它可以經由消化系統被人體完全吸收，例如像甲基汞。當甲基汞經由食物鏈進入人體時，會百分之百被吸收，而穿透母體的胎盤或經由母親的血液，進入胎兒體內累積，另外，也可能造成神經系統的損壞，如大腦麻痺等。自然界中的汞在水體中經過微生物的作用，能夠轉化成毒性更大的甲基汞。在被甲基汞污染的水體中，藻類植物改變了顏色，浮游水生物類大量死亡，對水蚤也有毒害作用。汞及其化合物，對植物的葉、莖、芽和花瓣均造成傷害，也抑制植物的光合作用；而一旦被葉片、根部吸入植物體，人食用含汞的植物，易引起累積性中毒，進而誘發神經性疾病，使手、足麻痺，嚴重時可癱瘓致死【19】。

2.3 回收汞基本原理與方法

廢照明光源回收處理技術在國內外已有相當的處理技術，於燈管部份就有兩種不同的處理方式：拆解（Dismantling）及破碎（Shredding）。拆解處理技術是以逆向的製造流程將廢汞燈管一一的分類，將可再用或有價的物質先回收。破碎處理技術是將整個燈具進行破碎，再依性質做篩選。廢汞的回收技術上可分為乾式及濕式法兩大類，由於溼式法是以水為主，處理後會有含汞廢水產生，導致最終處置會有困難，乾式法是以活性炭將回收後之汞蒸氣再次吸附下來，讓汞氣不會直接排至大氣，因此國內以乾式法處理為優先考量。其兩種處理方式之比較如表 2-3 所示。

表 2-3 乾式與濕式處理方式之分析比較【20】

處理方式	乾式法	濕式法
媒介	以空氣為主	以水為主
技術特性	將燈管（泡）先切斷再以吸除方式將燈管內螢光粉含汞物質去除，再將燈管（泡）破碎進入過濾、分離、篩選處理過程，將各項物質分類再進一步資源化處理	將燈管（泡）以破碎方式進入液體中洗滌玻璃，將有價物質分離，進一步分離出物質再資源化處理
衍生廢棄物/ 有價物	螢光粉、含汞物質、金屬、玻璃及粉塵	高濃度廢液及含汞物質之重金屬污泥
二次污染防治	以粉塵防治設施為主來吸除過濾螢光粉末	粉塵過濾、廢液處理及沈澱重金屬污泥之清理等設施

<p>衍生廢棄物/有價物之處理方法</p>	<p>玻璃類：再生玻璃製品、級配料 金屬類（廢銅）：回收金屬 非金屬類：釉料、填充料 含汞物質類：回收汞等貴金屬衍生之廢棄物如粉塵等，則經適當之中間處理後，再予最終處置</p>	<p>(1) 產生有價物，進一步純化可獲得貴金屬（例如：鈇） (2) 玻璃類：再生玻璃製品、級配料 (3) 非金屬類：釉料、填充料 (4) 衍生之廢棄物如粉塵、廢液、污泥等，經適當之中間處理後，再予最終處置</p>
-----------------------	---	--

2.3.1 國內汞燈管清理方

環保署考量國內含汞廢棄物尚無法以最妥善方式回收再利用，環保署已從91年1月1日起，由各縣市清潔隊、登記合格的回收商或由日光燈的經銷商採逆向回收的方式進行直式的廢燈管回收【21】。

環保署並於94年9月30日開放處理含汞量低於5PPM的廢乾電池，處理後所衍生的廢棄物應依有害事業廢棄物認定標準判定，以確保其衍生廢棄物妥善處理。

由於台灣使用之廢照明種類繁多，環保署便於96年再次修正廢照明光源應回收項目增列環管日光燈、安定器內藏式螢光燈泡、緊密型螢光燈管、燈帽直徑二·六公分以上之白熾燈泡等四項以達到全面回收的目標。

目前國內清除處理含汞廢棄物，除了廢汞燈管外亦增加廢乾電池，其主要依據以下法規規定：

1. 依據廢棄物清理法第十條之一第二項規定，公告廢日光燈管為含長期不易腐化及含有害物質成份的一般廢棄物。
2. 事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準第十七條第二項，公告「含汞及其化合物者，如乾基每公斤濃度高於（含等於）二百六十毫克，應以熱處理法回收汞，低於二百六十毫克者，得採其他方式中間處理；採熱處理法回收汞後，其溶出試

驗結果汞溶出量應低於 0.2 毫克/公升，採其他方式中間處理者，其溶出試驗結果應低於 0.025 毫克/公升。」

3. 廢乾電池回收貯存清除處理方法及設施標準第八條，廢乾電池於國內處理，應符合下列規定：

(1)、處理業者僅得處理錳鋅電池、鹼錳電池（不包括鈕鈷型電池）、鋰電池、鎳氫電池及其它含汞量低於 5ppm 以下之廢乾電池。

(2)、經回收之廢乾電池於處理前應依稽核認證作業完成分類，非經中央主管機關認可，應分類單獨處理。另廢鋰電池應先進行放電程序後再行處理。

(3)、處理後之衍生廢棄物除應依「事業廢棄物貯存、清除、處理方法及設施標準」回收清除處理，每批出場時應進行汞、鎘、鉛項目之毒性特性溶出程序（TCLP）檢測。

(4)、處理過程中應避免污染物質進入土壤或地下水。

(5)、以熱處理法處理乾電池者，應於負壓環境操作並具備密閉之熔煉設備及防爆裝置，並設置金屬回收設備及廢氣收集處理系統。其煙道應設置自動監測設施，每月彙整提交檢測報告予中央及地方主管機關，檢測項目應至少包括總鎘、總鉛、總汞。採用電弧爐作為處理設備者，廢乾電池進料重量不超過廢鐵的 1 %。

(6)、以濕式處理法處理乾電池者，應具備溶解、金屬回收及廢水處理設備，每月彙整提交廢水排放檢測紀錄予中央及地方主管機關，檢測項目應至少包括總鎘、總鉛、總汞。

(7)、一次電池金屬物質回收率，本標準公告後第一年須達 35% ，第二年須達 45% ，第三年須達 55% ；二次電池金屬物質回收率本標準公告後第一年須達 55% ，第二年須達 65% ，第三年須達 75% 以上。

(8)、廢乾電池之處理，本標準未規定者準用事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準之規定。

台灣近十幾年來高科技產業製程所產出的高汞燈、曝光燈管、UV 燈管以及冷陰極螢光燈管等，目前環保署未規劃於公告範圍內，因此國內目前處理這些製程所產出的汞燈大部份必須進行境外輸出至有能力妥善處理之國家。

依據環保署相關研究計劃推估顯示，2004 年有申報於國內廢棄物處理系統之冷陰極管約 4,993,700 支、UV 燈約 486,500 支及曝光燈約 25,700 顆，含廢汞量約 181 公斤【22】，顯示高汞燈管每年之廢棄量及廢汞量是相當可觀，故環保署應輔導國內廠商進行相關回收工作，嚴加控管，避免環境風險提高及不肖業者為謀取暴利隨意丟棄或掩埋含汞廢棄物。

2.3.2 國內廢含汞燈之處理技術

環保署自 91 年 1 月 1 日起，公告回收直式廢日光燈管，國內日光燈管回收處理主要委託公民營廢棄物處理機構。國內處理直式廢日光燈管業者，可以申請環保署補貼處理費用，目前國內共有四家，包括：中台資源科技股份有限公司、宏青企業股份有限公司、博威特實業有限公司以及瑞德環保科技有限公司等。而 94 年度訂定的日光燈（直管）回收清除處理費率為 25.48 元/公斤，補貼費率為 40 元/公斤【23】。

中台資源科技股份有限公司為國內第一家直式廢日光燈管回收處理廠，亦是北部唯一受補貼的處理機構，該公司其直式廢日光燈管之處理設備來自瑞典 MRT（Mercury Recovery Technology）公司，有螢光粉偵測回收、玻璃管拆解、燈管粉碎分離回收以及含汞螢光粉物質蒸餾回收汞等處理設備，目前最高處理量為 450 噸/月。圖 2-2 廢直式燈管回收處理流程圖所示，其主要技術來自 MRT 公司【24】。

宏青企業股份有限公司、博威特實業有限公司及瑞德環保科技股份有限公司皆位於中南部，燈管主要來自資源回收機構。其中，宏青企業股份有限公司之處理設備亦來自 MRT；博威特實業有限公司營業類別有廢家電及廢燈管，其中處理

燈管的設備，除了廢直式廢日光燈管處理設備外，另加裝袋式集塵設備；瑞德環保科技股份有限公司之處理設備主要來自財團法人工業技術研究院的直式廢日光燈管處理設備，而蒸餾冷凝設備為廠商自行研發。

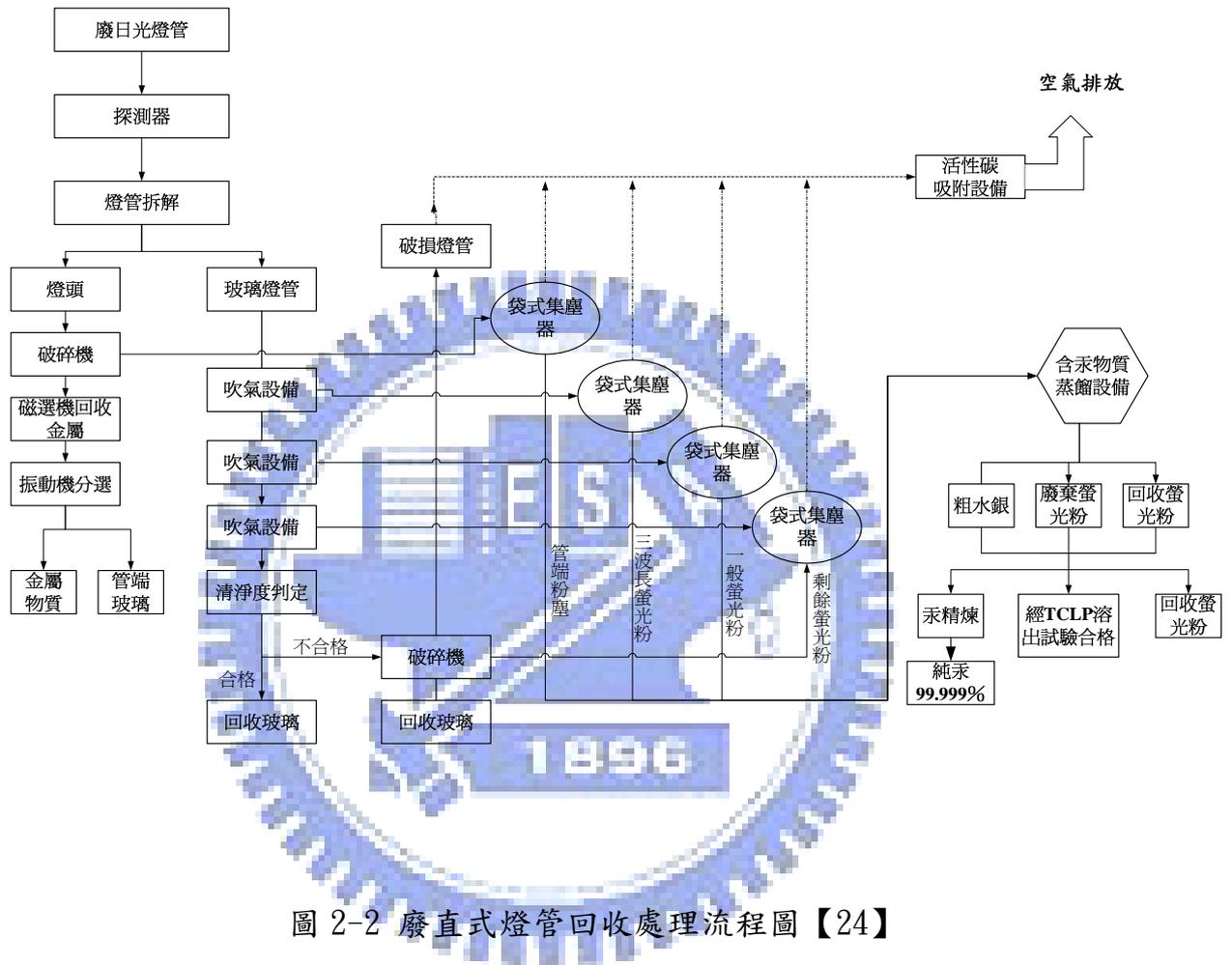


圖 2-2 廢直式燈管回收處理流程圖【24】

2.4 廢含汞燈管處理技術

日本目前清除處理含汞廢燈管是依據廢棄物清理法，相關規範如下：

1. 具有易爆炸、毒性、感染性、對人體或環境有危害的廢棄物界定為特定管制廢棄物。
2. 特定管制廢棄物必須單獨處理處置。
3. 具有毒性之產業廢棄物，為需特別管理之產業廢棄物。

美國目前清除處理含汞廢燈管主要依據以下法規規定：

1. 美國聯邦政府：主要以美國聯邦廢棄物法（Universal Waste Rule）之有害廢棄物管理系統以及有害廢棄物再利用管理修正法規（Hazardous Waste Management System； Modification of the Hazardous Waste Re-cycling Regulatory Program）；Final Rule（Federal Register：May11,1995）為主。
2. 美國各州：處置禁令（Disposal ban）

2.4.1 日本廢含汞燈管之處理技術

1. 野村興產株式會社

日本含汞廢棄物最大之處理公司-野村興產株式會社，成立於1936年，處理工廠位於北海道北端之ITOMUKA礦場。此礦場曾為水銀礦山，成為日本擁有汞提煉與回收技術公司，目前主要處理含汞廢棄物以含汞乾電池及廢日光燈管為主。野村興產株式會社採用溼式處理技術，將破碎完成之廢日光燈管，利用溼式清洗來回清洗，將日光燈管內可能附著之含汞物質去除，再進入其分離與選別之處理程序，將含汞廢棄物一一分類完成。該公司之含汞廢棄物處理量約為4,000噸/年。在整個處理過程中所產生的含汞廢氣，會經由活性碳吸附系統後才排至大氣，而使用溼式處理技術所產出之含汞廢水，會以汞之特性將其進行收集，收集完成後再回到工廠進行提煉汞的程序。

汞回收時以焙燒爐進行，將溼式程序中所收集的汞送進爐內，用液化天然氣與重油當燃料，加熱溫度為 600~800℃，使爐內之汞完全氣化，再經由凝冷器 (condenser) 將汞氣冷凝，使其成為液態之金屬汞，其回收之純度可達 99.99% 之液態金屬汞，若要達到純度高於 99.99% 以上，則需再送回汞精煉系統，其處理流程如 2-3 圖所示。

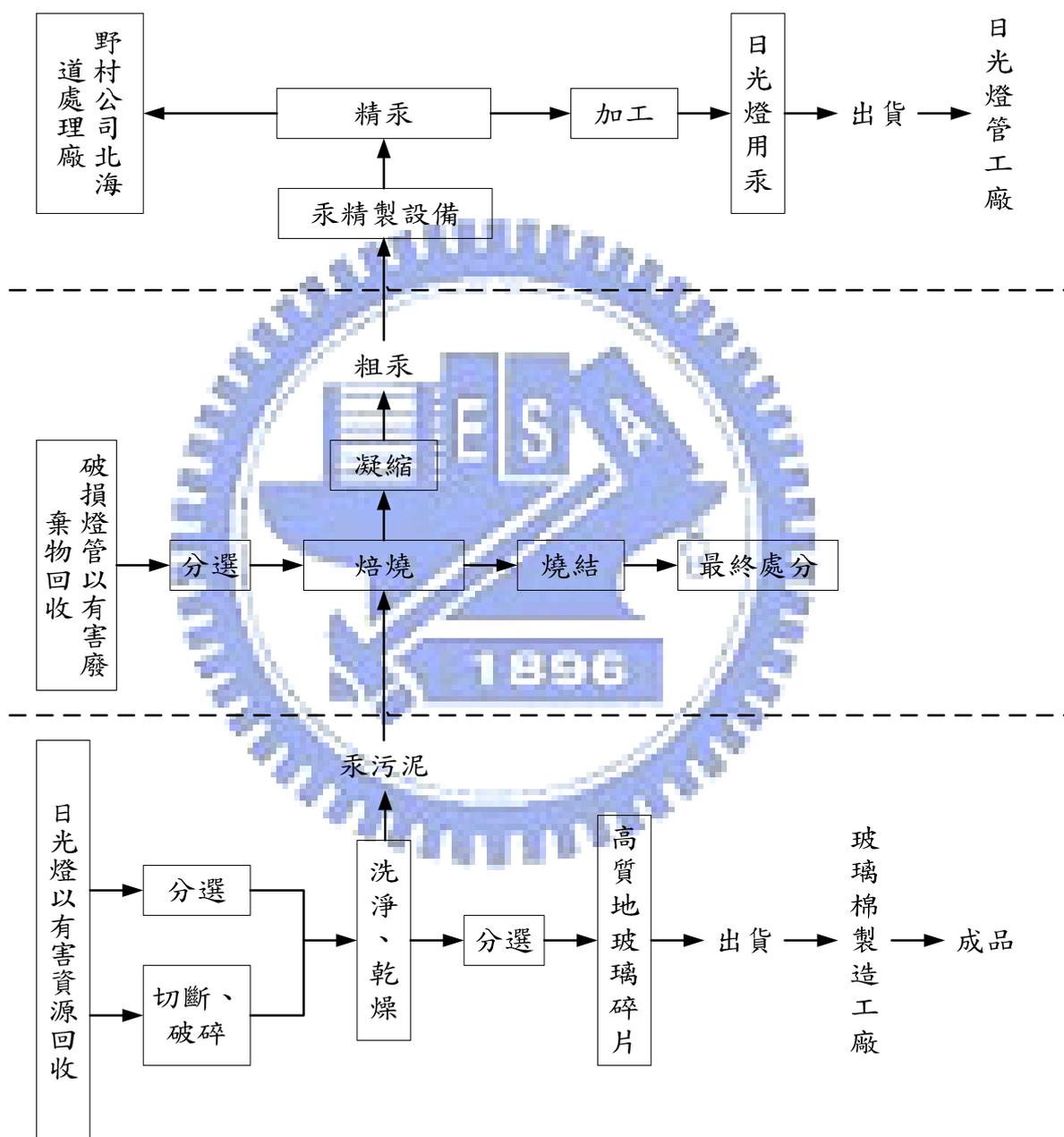


圖 2-3 日本野村興產株式會社回收汞處理流程圖【25】

2. 日本Daiso公司

Daiso 公司成立於 1940 年，其中有三座製造日光燈管及自行處理其下腳料之工廠，成為日本關西地區專業直管與非直管燈具處理機構，它發展出一套廢日光燈管直管與非直管處理系統，稱為 JMR (Japan Material Recycle system) 處理系統【26】。

Daiso 公司處理廢含汞燈管設置濕式及乾式兩套處理技術，早期採用濕式處理技術，由於處理量有限，轉而研發乾式處理技術，目前乾式處理技術只限於處理直管日光燈具。

該公司含汞燈具經溼式處理後所收集之汞須送至野村興株式會社將汞取出，至於廢水中之螢光粉，則採用固化方式。圖 2-4 為濕式廢日光燈管處理操作流程圖【27】。

該公司另一套乾式廢日光燈管處理設備，係由燈管中間切成兩半，再將燈管中之螢光粉以吸除方式將其吸出，吸出的螢光粉送至汞回收設備進行汞回收，最後再將燈管兩端之金屬以切割方式取下，可回收金屬鋁。圖 2-5 為乾式處理廢日光燈管之處理流程圖。

非直管（環狀管、破損管、球形管及高汞燈具）採用 JMR 處理系統，其為濕式處理技術。先進行非直管破碎，利用藥液清洗後進入金屬與非金屬分選程序，汞與螢光粉經由集塵機回收，再利用溫度 600°C 之熱處理回收系統收集汞。

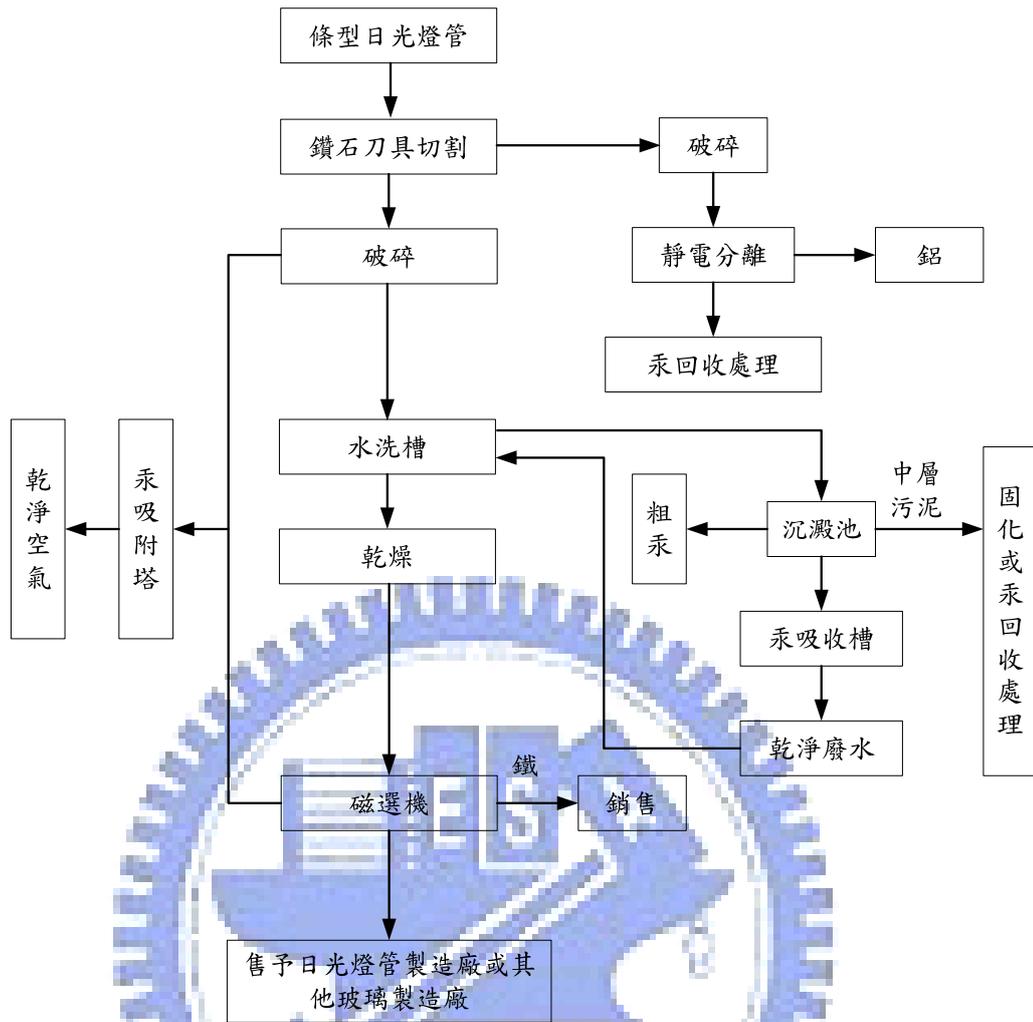


圖 2-4 日本 Daiso 公司之濕式廢日光燈管之處理流程圖【27】

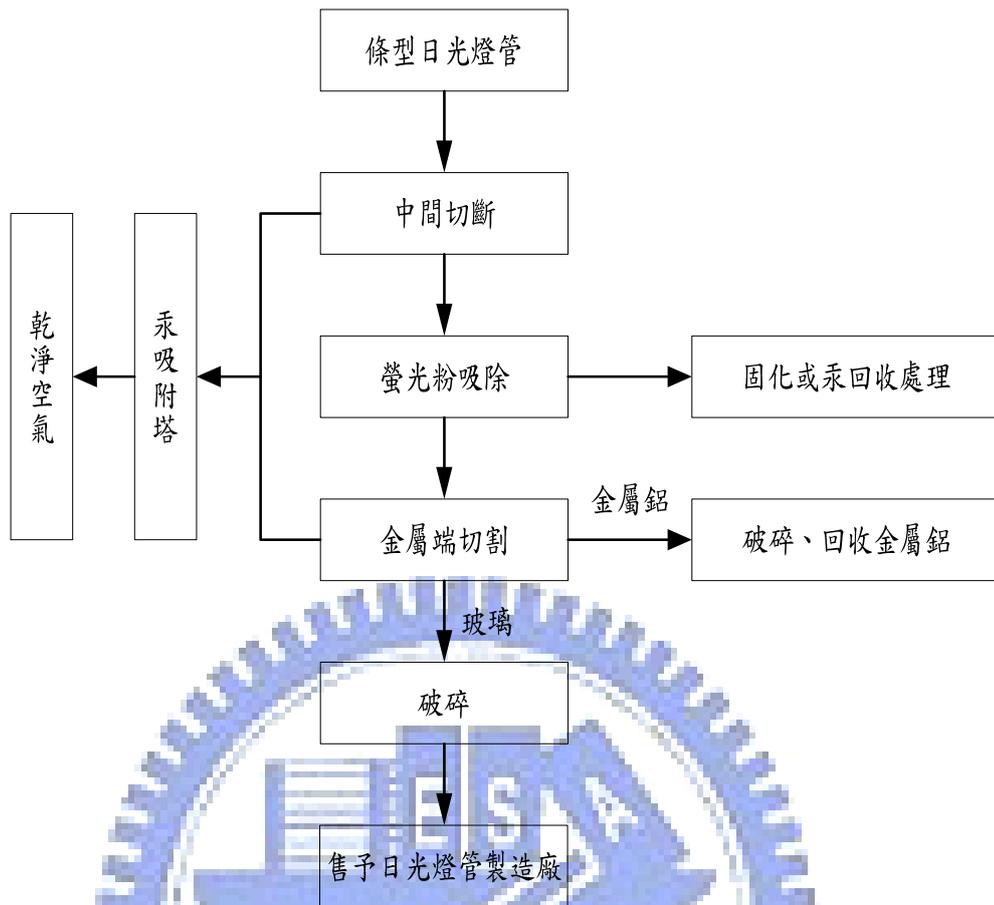


圖 2-5 日本 Daiso 公司之乾式處理廢日光燈管處理流程圖【27】

2.4.2 瑞典廢含汞燈管之處理技術

瑞典 MRT 公司成立於 1979 年，為擁有廢含汞燈管處理設備與專業技術之供應廠商，其處理廢含汞燈管之設備有分為三大部分，分別為直式日光燈管處理系統；混合式廢燈處理系統，可處理直管、環管、U 形管與燈泡；HID 廢燈處理系統，基本流程如圖 2-6 所示【28】。針對直式日光燈管處理上，該公司研發出處理設備 ECM 5000 機型，其處理流程如下：

1. 未斷裂之廢直式日光燈管進料。
2. 燈管螢光粉識別判斷。
3. 燈管兩端鋁蓋，藉由火鋸切除。
4. 利用螺旋風將日光燈管內之螢光粉吹出。設備會依螢光粉判定結果放

置指定的收集桶。

5. 將乾淨之碎玻璃收集至另一收集桶，而乾淨之碎玻璃可玻璃燈管製造廠當成原料，重新產製新玻璃管。
6. 日光燈管兩端鋁蓋被切除後，至碎玻璃與螢光粉分離之過程，是在負壓環境下進行，而抽氣的過程中需經由活性碳系統處理後才排出至大氣。

ECM 5000 機型每小時可處理 5,000 支直條型日光燈管，其回收之乾淨玻璃可再製日光燈管之原料，所回收的螢光粉亦可再製新的螢光粉。

HID 廢汞燈處理方式為：

1. 將外罩之鈉鎂玻璃敲破，收集後交由玻璃廠重新產製。
2. 拆解金屬頭，同時吸除金屬內含之汞，使金屬可回收再利用。
3. 再將最內層小玻璃管擊碎，內有含汞，成為廢棄物，予以合法掩埋處理。

以上三步驟皆在負壓環境下進行，讓汞氣及含汞物質，減少外洩。HID 廢汞燈處理後之碎玻璃、金屬物質、及廢汞物質，與目前之廢日光燈處理方式相同。

MRT 公司處理廢含汞燈管其汞之回收來自螢光粉。以蒸餾處理設備及冷凝系統回收汞。此設備在真空下可加熱溫度至 700°C，並利用約 5°C 的冷卻循環系統，將汞蒸氣從 500~600°C 之高溫冷卻至 25°C 左右，使汞蒸氣冷凝後順利被收集下來，其汞純度可達 99.99%，蒸餾系統是屬於批次熱處理，每一批次處理時間以每 100 公升廢燈管為例需要 10~16 小時【28】。

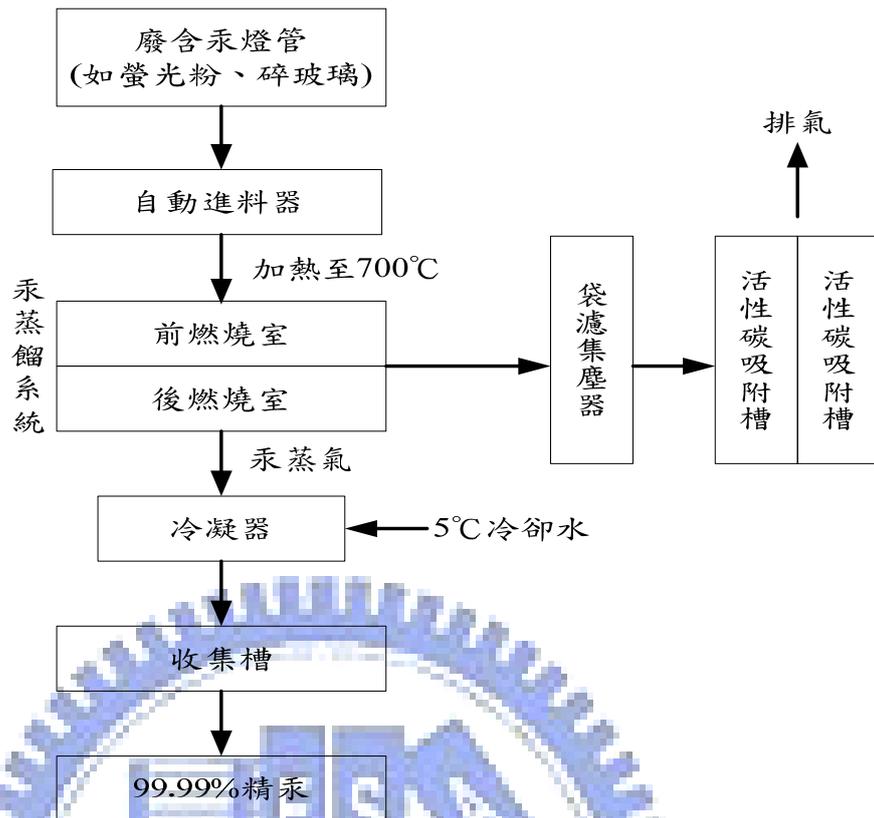


圖 2-6 瑞典 MRT 廢含汞燈管處理技術流程圖【28】

2.4.3 美國廢含汞燈管之處理技術

1. AERC 公司

AERC 公司設有兩座 30 ft³之熱處理爐，利用熱處理技術，每批次處理時間約須 8~12 小時。另設有回收汞純化設備，其回收汞亦是採蒸餾冷凝回收處理，經前處理後的含汞物質分別放置於金屬盤，將其放入蒸餾設備中，處理設備在真空下溫度可加熱至 600~700°C，時間 4~6 小時，便產生汞蒸氣進入冷凝器中，再經冷凝成液態汞進行收集，汞純度只達到 99.99%。廠內有汞純化設備，可達純度更高的純汞。AERC 公司會檢測蒸餾冷凝後殘餘物，以達到低於 TCLP 之標準，以確保汞已順利收集，避免有害物質殘留，才可讓這些金屬或玻璃再回收利用。

在 AERC 公司之汞純化設備中，將首次回收之粗汞送至此設備，經過三個串聯蒸餾器，經過三次的加熱、冷卻及冷凝，最後進入過濾器去除雜質，使其汞純度達 99.999% 之純度。其處理流程如 2-7 圖所示【29】。

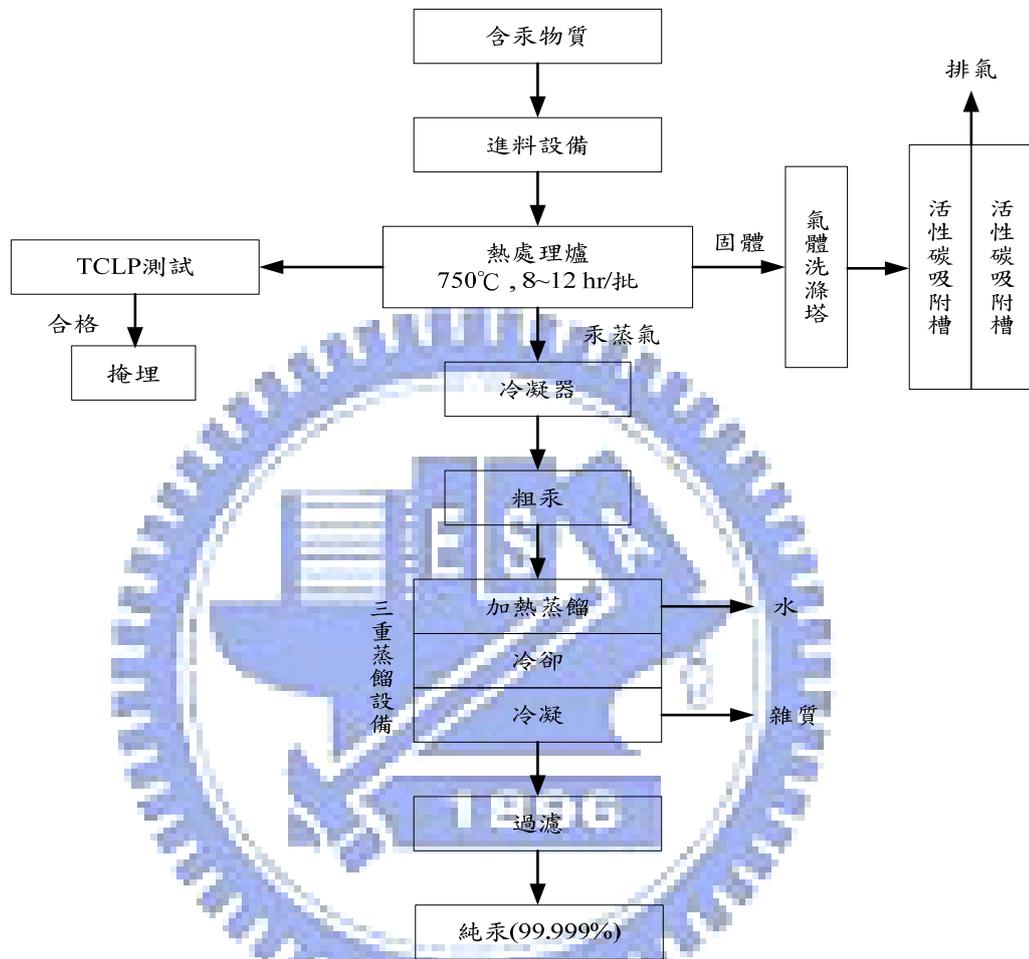


圖 2-7 美國 AERC 汞蒸餾回收處理流程圖【29】

2. The SepaDyne 公司

The SepaDyne 公司開發一套可處理含汞之廢棄物，不限於含汞燈管，此系統亦可回收含汞廢棄物中的汞。此套處理系統包括進料、蒸餾設備、吸收槽、冷凝器、沉降槽及水力旋風器(Hydro cyclone)，其處理流程如圖 2-8【30】所示。該蒸餾設備為一個旋轉真空蒸餾器 (Rotary Vacuum Retort)，使含汞廢棄物加熱溫度至 650~750°C，讓汞於廢棄物中轉變為蒸氣，汞蒸氣便進入衝擊式吸收槽 (Impinger) 與冷凝器，物質經過吸收槽被吸收後會

送至收集槽，而經由冷凝器所排放出的氣體需經過旋風集塵器及活性炭吸收槽，並且排放出之氣體需合乎排放標準才可排出。經收集槽所處理之含汞物質，最後皆送至沉降槽，並在經過 Hydro cyclone 純化後，即可回收到 99.99 %之純汞【30】。

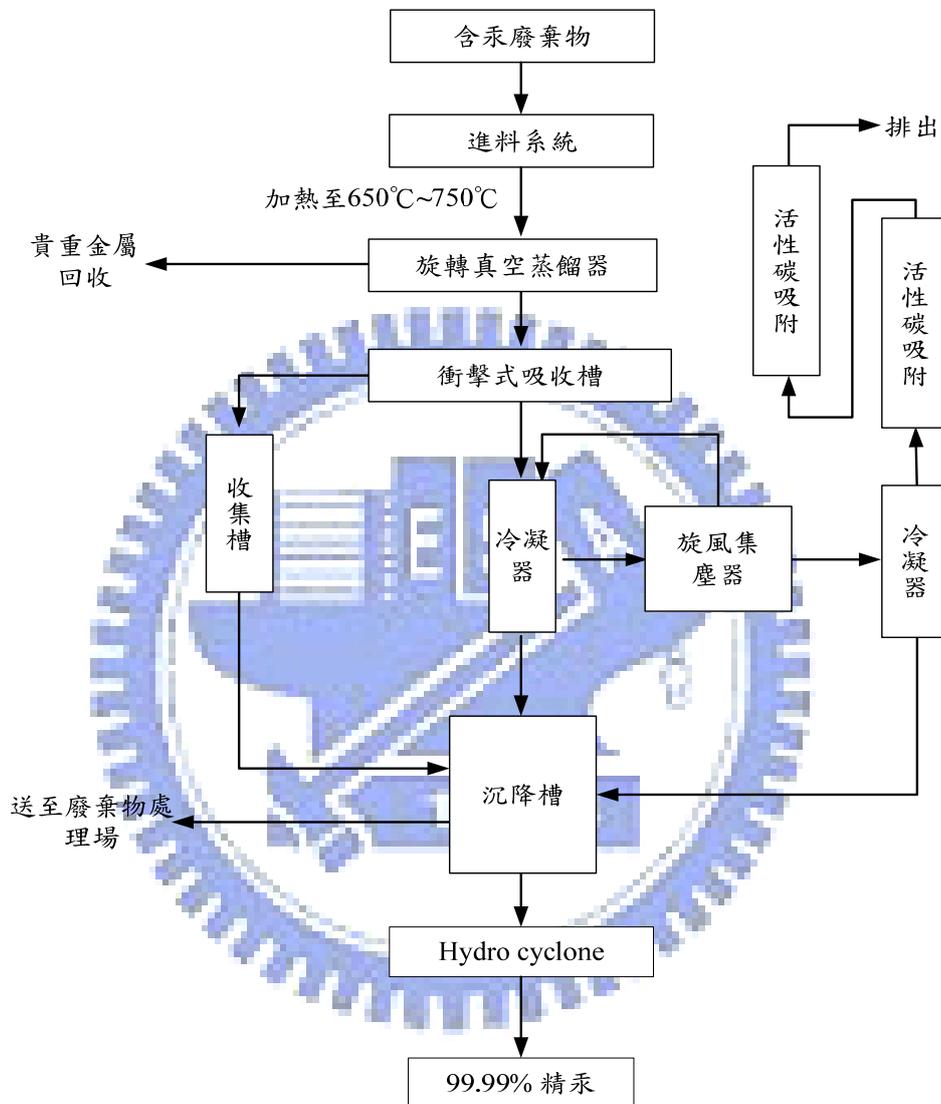


圖 2-8 美國 SepaDyne 汞回收處理流程圖【30】

3. 美國 Mercury Recovery Services 公司

MRS system 是一套以中溫熱脫附去除/回收含汞廢棄物系統，其程序如圖 2-9 所示【31】。

含汞廢棄物進入 MRS 處理系統前須將其壓碎或切成一定的大小，但進入蒸餾設備之前，有添加隔離氧化物、硫化物與氯化物之氣體，避免處理過

程中有氣態硫磺及含氯物質與廢氣混合。該系統之蒸餾設備操作溫度在 $540^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 左右，分兩階段來加熱，第一階段為低溫段，主要去除物質中的水分，而產出的水蒸氣隨著廢氣進入活性炭吸附槽內，第二階段溫度繼續上升，將汞被激發出來，汞蒸氣隨著氣體被帶到冷凝器，而順利收集到液態金屬汞，其純度大約為99%之粗汞【31】。

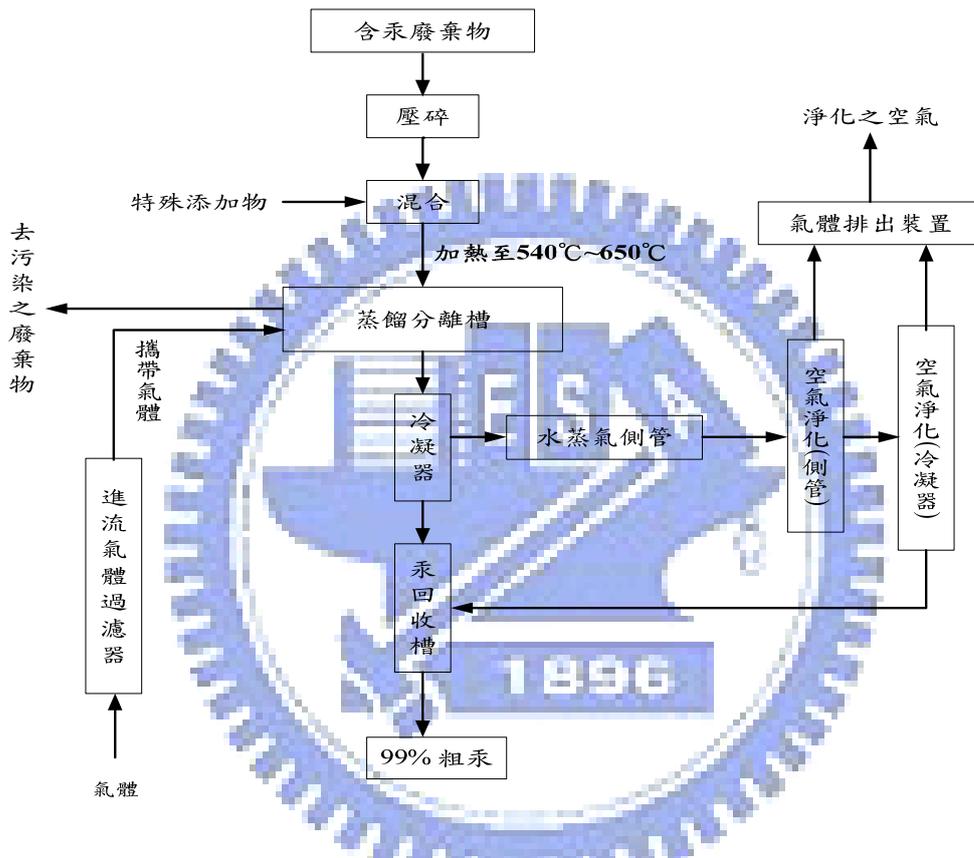


圖 2-9 美國 MRS 去除/回收含汞廢棄物處理流程圖【31】

2.4.4 本研究方法與各國處理方式之比較

由上述國內外相關含汞廢棄物處理技術中，回收汞的方法皆以高溫爐及蒸餾冷凝之方式將汞收集。但處理效率之高與低，皆以溫度來控制可冷凝收集到多少液態汞來呈現回收百分比，故本次實驗也以溫度的方式來探討廢汞齊中所殘留的汞有多少可被收集下來，也比較各國處理汞廢棄物的方法及成本，如表 2-4 所示。

表 2-4 各國處理汞廢棄物的方法與成本分析

程序	本次實驗設備	瑞典 MRT	日本 野村興產系統	美國 AERC
處理物質	廢汞齊	含汞燈管	含汞燈管	含汞燈管
蒸餾設備	負壓高溫爐	批次真空熱處理爐 二次燃燒室	焙燒爐	批次熱處理爐 二次燃燒室
回收設備	冷凝器 收集槽 三重蒸餾器	冷凝器 收集槽 活性炭床	冷凝器 電氣集塵機 精製設備	三重蒸餾器 冷凝器 過濾設備 (2 次)
壓力 (atm)	真空	真空	稍低於大氣壓力	真空
溫度 (°C)	750~950	約 700	600~800	600~700
汞純化	99.999%	99.99%	99.99~99.999%	99.999%
設備成本 (美金)	120 萬	200~240 萬	—	160~180 萬
操作成本 (美金)	約 180 公斤	1.0~1.5/公斤	約 2.00/公斤	約 0.07~0.1/每呎
備註	1. 以實驗設備之比例放大估算之費用 2. 汞純化值為經過三次蒸餾冷凝所得之結果			

第三章 實驗方法與設備

本章節為介紹回收廢汞齊之實驗方法與原理，並透過工研院之協助，進行實驗流程之設計與操作條件之設定，並同時進行檢測分析，以確認廢汞齊回收再利用之可行性。

3.1 實驗原理

本研究參考美國 AERC 汞蒸餾回收及國內工業技術研究院研發回收汞的技術與原理而設計，一般金屬汞於室溫下為液態，汞之沸點為 356.9°C ，熔點為 -38.9°C ，汞蒸汽壓與溫度之關係，如圖 3-1 所示，溫度愈高汞蒸氣壓力愈高，加熱溫度不必太高即可產生一定的汞蒸氣【32】。

國內工業研究院設計之處理含汞廢棄物設備是於負壓狀態中處理。由於本次實驗之含汞廢棄物完全以固態金屬汞型態存在，因此加熱之溫度需較液態金屬汞高，才能有較佳之去除效果。

亦即一般回收汞之理論溫度皆為 360°C ，但固態金屬汞必須將溫度加熱至 400°C 以上，尤其固態金屬汞的成分不同亦會影響其加熱溫度的設定。本次實驗之廢汞齊參考汞齊製造廠（意大利賽斯吸氣劑集團）提供之升溫與停留時間如圖來作為本次實驗之最重要參數設定之一。經冷凝器回收後，收集之液態汞須進行多次蒸餾處理來提升其汞之回收純度，讓其可達 99.999% 之業界原料允收標準。

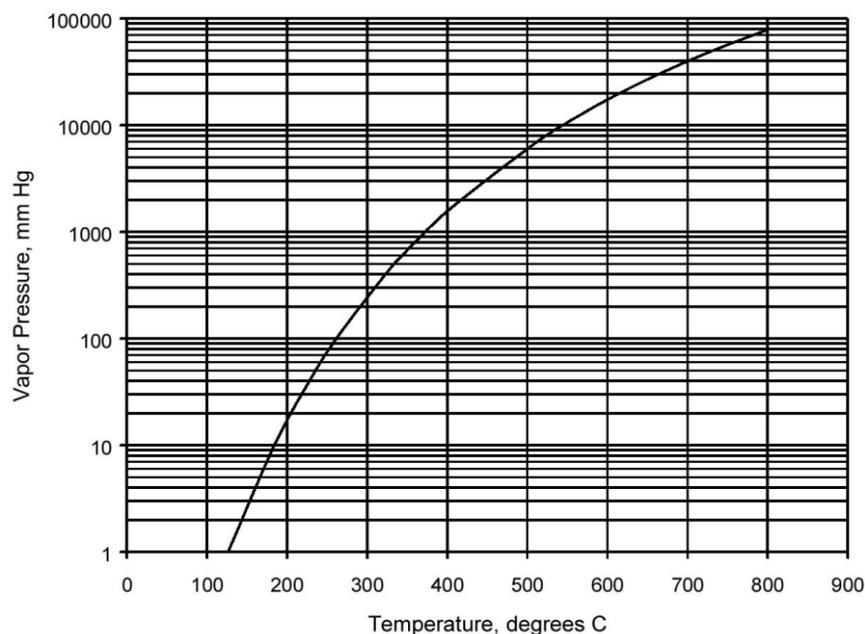


圖 3-1 汞蒸汽壓與溫度之關係圖【32】

3.2 實驗方法與流程

本實驗藉由某機械模具廠之小型模型設備與分析儀器，進行回收使用於冷陰極螢光燈管之廢汞齊含汞量回收汞資源化之研究。本研究使用高溫爐設備回收廢汞齊。實驗設計流程如圖 3-2。

3.2.1 實驗方法

進行實驗前，先以消化法 (NIEA R353.00C) 及 TCLP (NIEA R20113C) 檢測廢汞齊的物理組成，包含玻璃、汞及其它金屬之後將廢汞齊置入負壓高溫爐中，利用高溫燃燒的過程，將合金中的汞變成氣態，再利用惰性氣體 (N_2)。將汞蒸汽帶入冷凝設備。而遺留在爐內之合金，則俟溫度降至安全狀態下後再取出秤重，並記錄經過回收之合金重量，此外，需再進行一次消化實驗及 TCLP，以確認經過負壓高溫爐回收之合金是否有殘留汞。

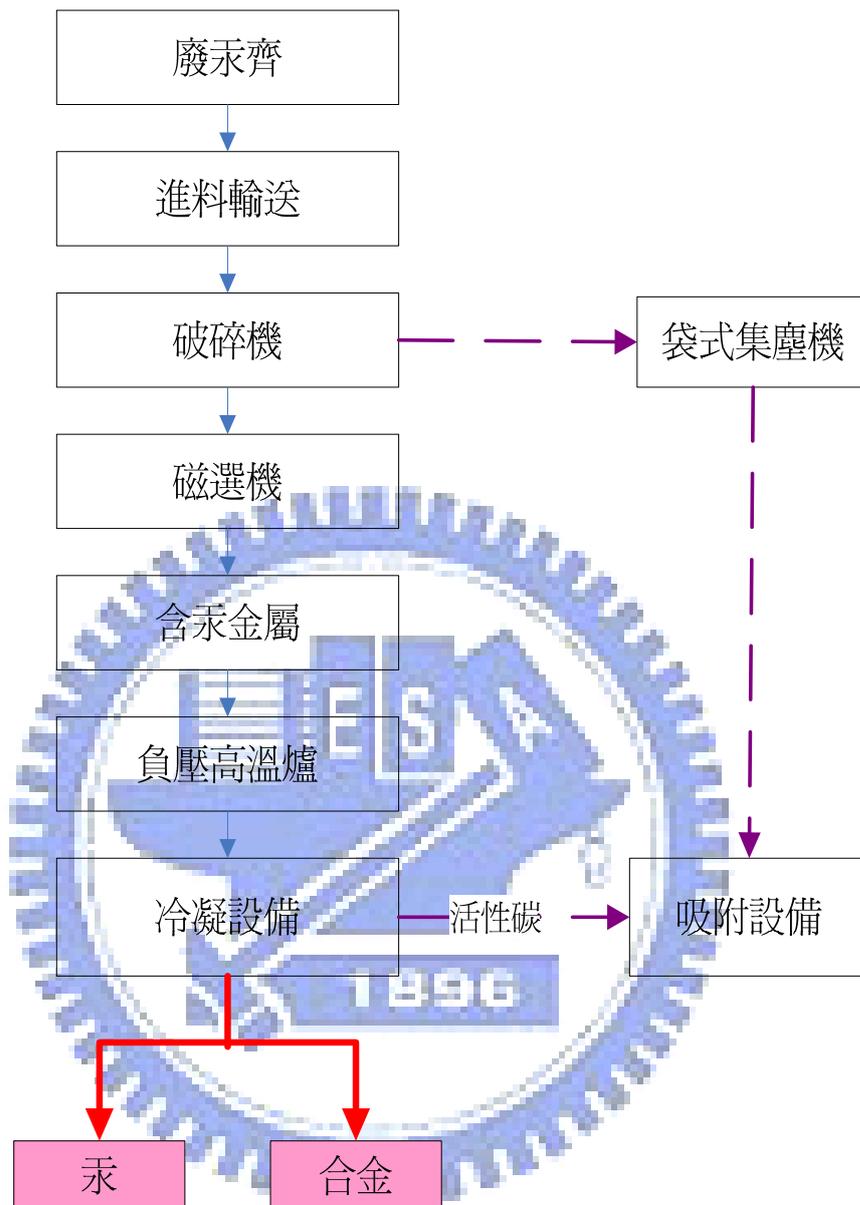


圖3-2 負壓高溫爐處理廢汞齊流程圖

3.2.2 實驗流程

本實驗藉由工研院能環所實驗室之分析汞儀器與負壓高溫爐處理汞設備，探討廢汞齊以負壓高溫爐處理並經由冷凝汞設備回收之效率，其實驗流程如圖 3-3 所示。

廢汞齊先進行破碎前處理，破碎過程中須連結集塵設備，確保碎玻璃之粉塵不會飛揚。之後再經由磁選機將廢汞齊與玻璃分開，碎玻璃則進入收集桶，再將廢汞齊送至負壓高溫爐處理，於負壓真空高溫爐下連續運轉可加熱至 850°C。本負壓可依處理物料性質不同調整處理溫度，上限可達 1100°C。

廢汞齊於負壓高溫爐中氣化後進入冷凝系統，利用冷卻水循環系統，將汞蒸氣從高溫冷卻至 10°C 左右，使汞蒸氣轉變成液態汞的形態便可順利收集。此過程所產生之廢氣均需經過活性碳槽進行吸附作用，使排出廢氣之總汞含量濃度低於法規標準。萬一發生停電狀況時，則所有的氣體會進入第二個緊急密閉桶槽，再送往活性碳槽進行吸附。

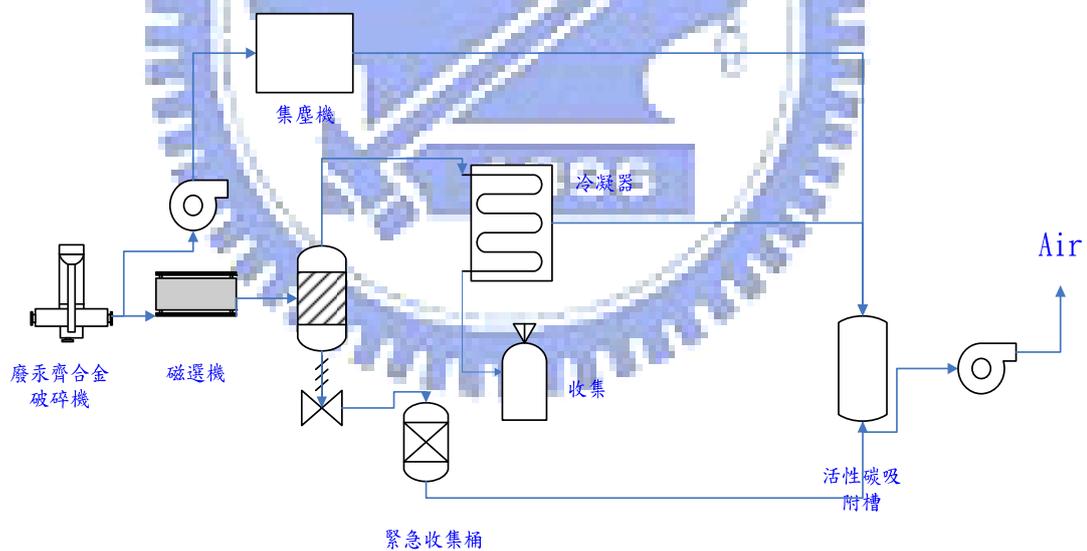


圖 3-3 負壓真空高溫爐系統流程圖

3.3 實驗設備與操作條件

本實驗改變加熱溫度與加熱時間，以探討溫度與時間對廢汞齊回收效率之影響。

3.3.1 實驗設備

廢汞齊經冷陰極螢光燈管製造程序後，它的外層已被玻璃所包住，要取得廢汞齊須將玻璃進行常溫乾式破碎如（圖 3-4），再利用磁選方式將玻璃與合金分離如（圖 3-5）。本研究利用廢棄物前處理技術，將一定量之汞齊置入破碎設備，將廢汞齊中之玻璃予以破碎，透過磁選機之分選功能，將廢汞齊與玻璃分開，分選後無磁性的玻璃便進入貯存桶。廢汞齊可收集置入負壓高溫爐（圖 3-6），負壓真空高溫爐溫度範圍為 300 ~ 1100°C，內部容量 5,000 公升。依據溫度與停留時間讓廢汞齊經高溫蒸發成氣態後，經由冷凝系統（圖 3-7）轉成液態汞並順利收集。當負壓真空高溫爐運轉時如遇停電或設備故障，導致運轉中斷時，則爐內之汞氣會被排至緊急收集設備（圖 3-8）中，利用活性碳系統（圖 3-9）將汞氣吸附，防止意外發生時汞氣會有逸散的情況。



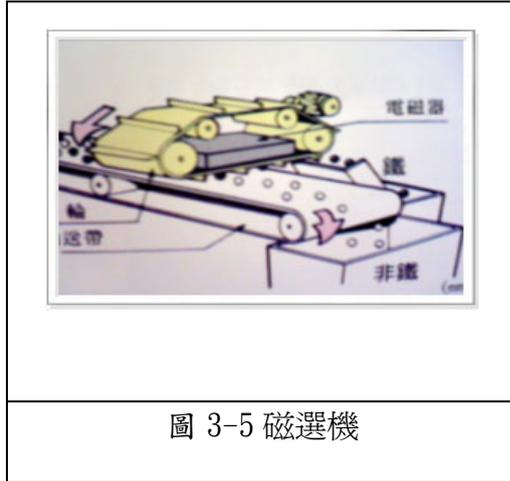


圖 3-5 磁選機



圖 3-6 負壓真空高溫爐

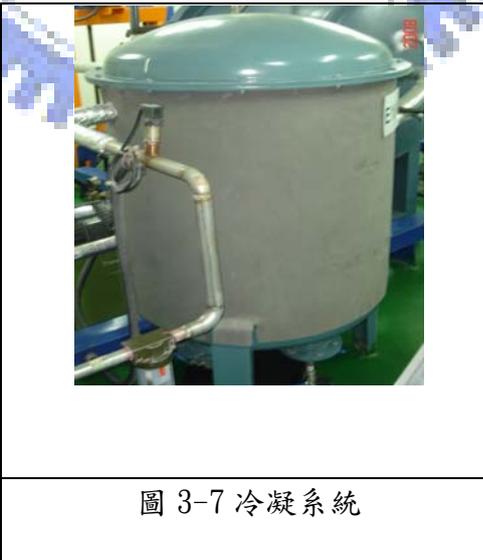


圖 3-7 冷凝系統



圖 3-8 緊急收集設備



圖 3-9 活性碳吸附桶

3.3.2 實驗操作條件

本實驗之操作參數為加熱溫度與時間，因為汞為銀白色易流動的金屬，沸點 356.58°C ，相對密度（水是日常生活中最常見的物質，科學家定其密度=1.00 其它物質與等體積的水作比較，其質量比(mass ratio) 稱為該物質的相對密度）13.5939($20/4^{\circ}\text{C}$ ，常溫為液態，在實驗過程中若要將廢汞齊中的汞加熱成汞蒸氣，其溫度必須要設定高於 400°C 以上。為了將廢汞齊中的汞有效氣化，實驗時參考汞齊製造商（義大利賽斯吸氣劑集團）提供之操作溫度圖（圖 3-10），由圖說明該公司提供之汞齊於溫度 700°C 以上，汞氣才會被蒸發出來，但需要多少時間是未知的，所以本次實驗分別選擇溫度為 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 為其加熱溫度。

負壓高溫爐體須以真空泵浦抽取至一定負壓後，才可進行加熱實驗，本次實驗由工研院設計將壓力分別設定成三組不同範圍-300mmHg、-350~-400mmHg 及-400~450mmHg 進行試驗。再決定於那個負壓下可得到較佳的回收量如表 3-1。

雖然加熱溫度高於汞的沸點 356.58°C，但是加熱過程若要將廢汞齊的汞完全氣化，須較長的加熱時間，所以在實驗過程分別設定以二小時、四小時及六小時。

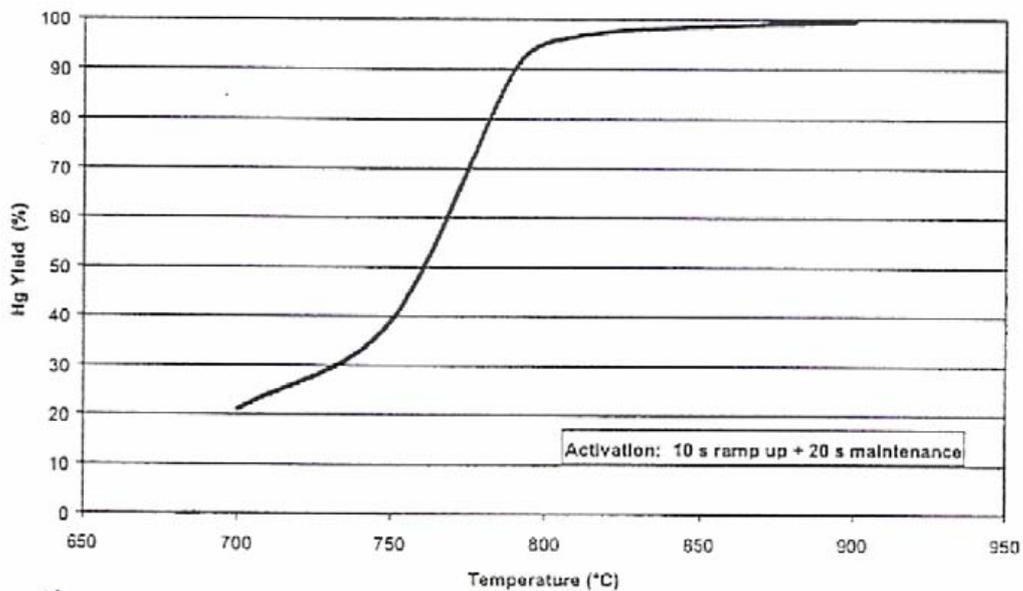


圖 3-10 操作溫度與汞產生量之關係圖【33】

表 3-1 實驗操作條件

樣品名稱	溫度 (°C)	壓力 (mmHg)	時間 (h)	金屬含汞重量 (mg)
廢汞齊	700	-300	2	
	750	-300	2	
	800	-300	2	
	850	-300	2	

樣品名稱	溫度 (°C)	壓力 (mmHg)	時間 (h)	金屬含汞重量 (mg)
廢汞齊	700	-350	4	
	750	-350	4	
	800	-350	4	
	850	-350	4	

樣品名稱	溫度 (°C)	壓力 (mmHg)	時間 (h)	金屬含汞重量 (mg)
廢汞齊	700	-400	6	
	750	-400	6	
	800	-400	6	
	850	-400	6	

3.4 檢測方法

有關本實驗主要之檢測方法包含消化法 (NIEA R353.00C) 及事業廢棄物溶出程序TCLP (NIEA R201.13C)。消化法為本實驗過程中，確認質量平衡所執行之檢測工作；而TCLP則因應法令相關規定所作之檢測，其檢測方式如下：

1. 消化法 (NIEA R353.00C)

本檢測方法乃採用中華民國91年11月28日環署檢字第0910083731號公告—污泥及沉積物中重金屬檢測方法—酸消化法。本方法為強酸消化，在環境中可供利用的元素大多可被溶解，但鍵結在矽酸結構內的元素，在環境中不具移動性，通常不易被本消化程序所溶解。若需全量消化則需使用微波消化法。本方法之兩種不同消化步驟，分別適用於FLAA或ICP及GFAA或ICP-MS分析。（資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所）以下為本方法檢測步驟概述，詳細內容請參酌環檢所資料。

(http://www.niea.gov.tw/analysis/epa_www.htm)

- (1)混合樣品使完全達到均勻後，秤取適量之樣品，使用本署公告之「廢棄物含水分測定方法－間接測定法」，測定樣品中水分含量，以備乾基表示濃度之計算。
- (2)同時取上述均勻後樣品，將樣品放入消化瓶。對於含有大量液體的樣品，只要能消化完全則可用較多量之樣品。
- (3)樣品消化後使用GFAA或ICP-MS分析。
- (4)消化液分析

濃度是以樣品乾重為基準

$$\text{金屬濃度}(mg/kg) = \frac{A \times V}{S \left(\frac{100 - W}{100} \right)}$$

其中：A = 由檢量線算得之處理後樣品中金屬濃度 (mg/L)

V = 處理後樣品之最終體積 (mL)

S = 樣品重 (g)

W = 廢棄物樣品中水分含量 (%)

2. TCLP事業廢棄物毒性特性溶出程序 (NIEA R201.13C)

本檢測方法乃採用中華民國92年11月7日環署檢字第0920080861號公告，此方法為「有害事業廢棄物認定標準」之毒性特性溶出程序 (Toxicity characteristic leaching procedure，以下簡稱 TCLP) 溶出標準，圖3-11為其檢測步驟流程圖。本實驗每批次檢測預計使用樣本量為50公克。(資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所) 此外，依據環保署溶出試驗濃度之規定 (表3-2)，本實驗之總汞溶出標準為0.2 mg/L。

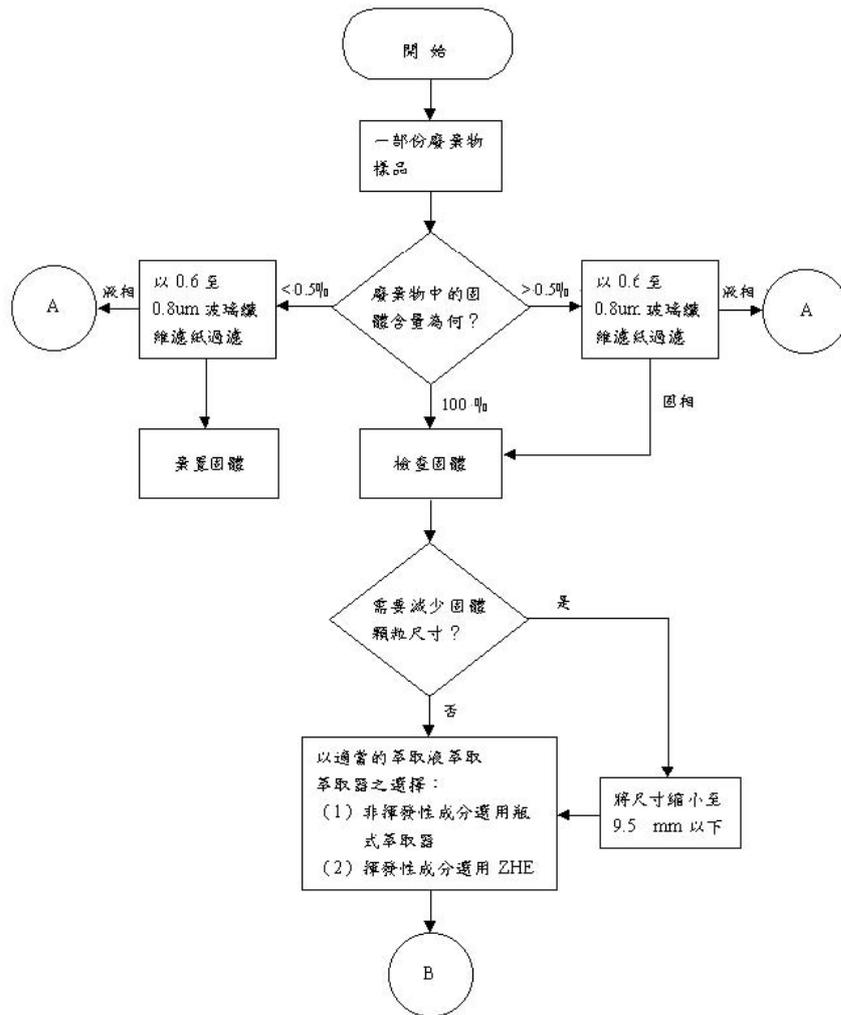


圖3-11TCLP流程圖

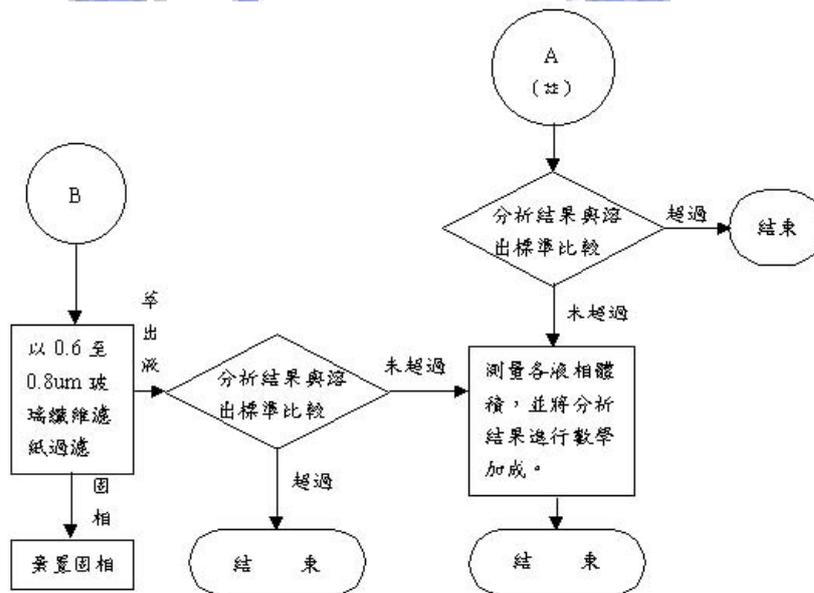


圖3-11TCLP流程圖(續)

表3-2、有毒重金屬之毒性特性溶出程序(TCLP)溶出標準

三、有毒重金屬		
分析項目	英文名稱	溶出試驗標準
		(毫克/公升)
(一)汞及其化合物(總汞)	Mercury and Mercury compounds	〇·二
(二)鎘及其化合物(總鎘)	Cadmium and Cadmium compounds	一·〇
(三)硒及其化合物(總硒)	Selenium and Selenium compounds	一·〇
(四)六價鉻化合物	Hexavalent chromium	二·五
(五)鉛及其他化合物(總鉛)	Lead and Lead compounds	五·〇
(六)鉻及其化合物(總鉻)(不包含製造或使用動物皮革程序所產生之廢皮粉、皮屑及皮塊)	Chromium and Chromium compounds	五·〇
(七)砷及其化合物(總砷)	Arsenic and Arsenic compounds	五·〇
(八)銀及其化合物(總銀)(僅限攝影沖洗及照相製版廢液)	Silver and Silver compounds	五·〇
(九)銅及其化合物(總銅)(僅限廢觸媒、集塵灰、廢液、污泥、濾材、焚化飛灰或底渣)	Copper and Copper compounds	一五·〇
(十)鋇及其化合物(總鋇)	Barium and Barium compounds	一〇 〇·〇

另依據環保署中華民國91年3月5日環署檢字第0910014627號公告，將NIEA M103.00C（重金屬檢測方法總則）修正為NIEA M103.01C。有關樣品之採集體積及保存方法如下表3-3所示，擬以此作為本實驗有關汞相關之檢測依據。

表3-3、水溶液和固體樣品中重金屬檢測之樣品有效期限、需用消化體積和建議的樣品採集體積

檢測項目	形態	樣品消化需用體積(mL)	樣品採集體積(mL)	樣品處理保存的有效期限
檢測重金屬 (不含六價鉻及汞)	總量	100	600	加硝酸使 pH < 2, 6 個月
	溶解性	100	600	現場立即過濾, 再加硝酸使 pH < 2, 6 個月
	懸浮性	100	600	現場立即過濾, 6 個月
	固體總量	2 g	200 g	6 個月
六價鉻	水溶液	100	400	24 小時
	固體	2.5 g	100 g	採樣後一個月內完成萃取, 萃取後 4 天內完成分析
汞	總量	100	400	加硝酸使 pH < 2, 28 天
	溶解性	100	400	現場立即過濾, 再加硝酸使 pH < 2, 28 天
	固體總量	0.2 g	200 g	28 天

資料來源：行政院環境保護署環檢所

3. 廢汞齊之處理效率及回收效率的計算方法

廢汞齊之處理效率及回收效率的計算方法如下：

$$\text{處理效率 (\%)} = \frac{\text{處理前廢汞齊含汞量} - \text{處理後廢汞齊含汞量}}{\text{處理前廢汞齊含汞量}}$$

$$\text{回收效率 (\%)} = \frac{\text{處理前廢汞齊含汞量} - \text{冷凝後收集之液態汞量}}{\text{處理前廢汞齊含汞量}}$$

第四章 結果與討論

本研究針對國內使用於冷陰極燈管之廢汞齊，以熱處理方式進行回收汞之實驗，並探討其回收效率，及回收汞進行再利用之可行性，以作為國內含汞廢棄物處理技術之參考依據。

4.1 廢汞齊全量分析

冷陰極燈管使用之汞齊，經高週波激發汞齊後，汞齊便與冷陰極燈管分離。在整個製程中汞齊不含螢光粉，製程中經高週波瞬間激發之汞齊內有殘存汞，為了解汞齊成份之組合並於實驗進行前依照環境檢驗所公告之酸消化法(NIEA R353.00C)，以濃硝酸及過氧化氫進行樣品迴流消化，及冷蒸氣原子吸收光譜分析儀定量分析，結果如表 4-1 所示，本節將廢汞齊依全量分析結果進行溫度的設定與回收效率之分析，並分別探討加熱時間和溫度對回收效率之影響。

4.2 廢汞齊回收效率實驗結果

本研究首先將汞齊送入密閉破碎機內進行破碎程序，經過磁選後，每一次樣品為 1 kg，再送入負壓高溫爐處理，樣品經過全量分析得知的結果如表 4-1，廢汞齊金屬中含有鋁金屬，汞與金屬鋁結合之下將汞取出時，實驗處理溫度的設定就必須超過 700°C 以上，才能順利將廢汞齊中殘留的汞全收集下來。

表 4-2 的結果顯示，廢汞齊處理前之含汞濃度介於 4.03~5g/kg 之間，平均濃度為 4.398g/kg，亦即所有的樣品都高達 4000mg/kg 以上，遠超過事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準第十七條第二項所規定之標準值 260mg/kg。由此結果可得知廢汞齊含汞量對環境之危害甚大，值得回收。

真空壓力會影響汞蒸氣導入冷凝器之速度，本實驗分別設定壓力條件為-300mmHg、-350mmHg及-400mmHg，實驗結果如表 4-3 所示，於負壓條件設定為-400mmHg 為可回收量最佳的條件，分別進行各溫度對回收汞效率進行探討。

經過負壓高溫爐處理後可回收的液態汞濃度介於 3.93~4.97g/kg 之間，平均濃度為 4.35g/kg。如表 4-4

表 4-1 廢汞齊全量分析表

廢汞齊 檢測項目	單位	檢測數據	檢測方法
玻璃	%	68	重量法
鋁	%	0.411	NIEA M104.01C
錳	%	3.51	NIEA M104.01C
汞	%	0.5	NIEA M104.01C
鈦	%	2.51	NIEA M104.01C
鐵	%	22.3	NIEA M104.01C
鎳	%	0.424	NIEA M104.01C

表 4-2 廢汞齊處理前樣品含汞分析表

樣品	處理前汞齊汞含量分析 (g/kg)
1	4.029
2	4.254
3	4.176
4	4.507
5	4.038

6	4.224
7	4.400
8	4.722
9	4.604
10	5.007
11	4.507
12	4.303

表 4-3 負壓高溫爐處理後汞收集量

高溫爐	真空壓力	處理前合金汞含量 (g/kg)	高溫爐處理後汞收集量 (g/kg)
700°C	300mmHg	4.029	3.933
750°C	300mmHg	4.254	4.171
800°C	300mmHg	4.176	4.118
850°C	300mmHg	4.507	4.455

高溫爐	真空壓力	處理前合金汞含量 (g/kg)	高溫爐處理後汞收集量 (g/kg)
700°C	350mmHg	4.038	3.973
750°C	350mmHg	4.224	4.173
800°C	350mmHg	4.400	4.353
850°C	350mmHg	4.722	4.689

高溫爐	真空壓力	處理前合金汞含量 (g/kg)	高溫爐處理後汞收集量 (g/kg)
700°C	400mmHg	4.604	4.568
750°C	400mmHg	5.007	4.977
800°C	400mmHg	4.507	4.486
850°C	400mmHg	4.303	4.282

表 4-4 廢汞齊經各溫度處理後之汞收集量

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理後汞收集量 (g/kg)
1	700	2	3.933
2	750	2	4.171
3	800	2	4.118
4	850	2	4.455
1	700	4	3.973
2	750	4	4.173
3	800	4	4.353
4	850	4	4.689
1	700	6	4.568
2	750	6	4.977
3	800	6	4.486
4	850	6	4.282

4.2.1 時間對處理效率之影響

本研究實驗設定三個加熱時間，分別為 2 小時、4 小時與 6 小時，本節將探討在相同加熱溫度不同時間下對處理效率之影響。目的在於探討處理後之廢汞齊是否符合法規標準（低於 0.2 mg/L），讓處理後之貴重金屬可達再利用。讓廢汞齊達到零廢棄之目標。

控制加熱溫度 700°C 時分別進行 2 小時、4 小時與 6 小時之處理，其處理效率各為 97.61、98.38 及 99.21%，此結果顯示溫度 700°C 時於各加熱時間之處理效率可達 98.4% 左右，如表 4-5 及圖 4-1 所示。

表 4-5 700°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金汞含量 (g/kg)	處理後合金汞含量 (g/kg)	處理效率 (100%)
廢汞齊	700	2	4.0293	0.0962	97.61
	700	4	4.0383	0.0655	98.38
	700	6	4.6043	0.0362	99.21

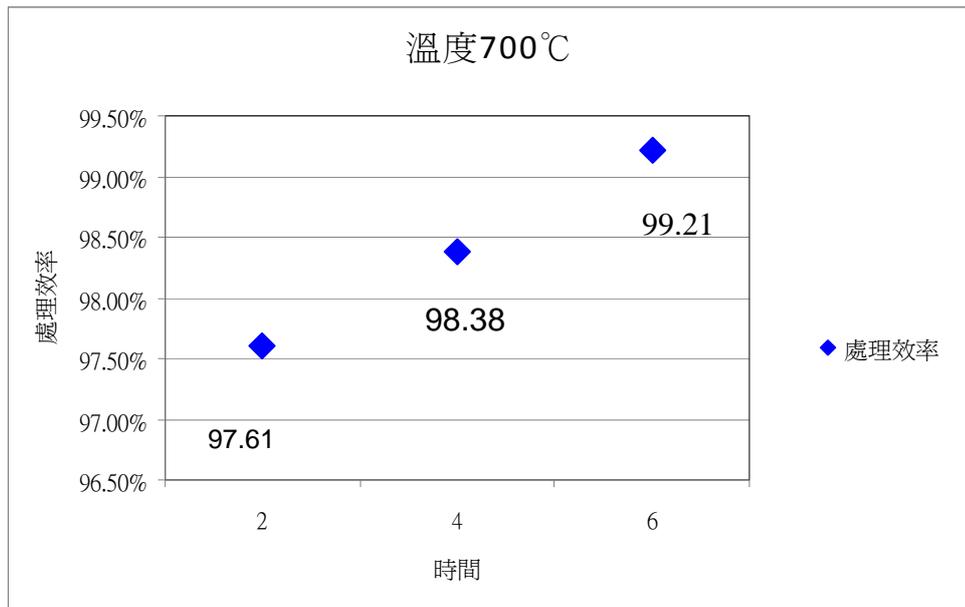


圖 4-1 700°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率關係圖

控制加熱溫度 750°C 時分別進行 2 小時、4 小時與 6 小時之處理，其處理效率各為 98.06、98.77 及 99.40%，此結果顯示溫度 750°C 時，各加熱時間之處理效率可達 98.74%，如表 4-6 及圖 4-2 所示。

表 4-6 750°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金汞含量 (g/kg)	處理後合金汞含量 (g/kg)	處理效率 (100%)
廢汞齊	750	2	4.254	0.082	98.06
	750	4	4.224	0.052	98.77
	750	6	5.007	0.030	99.40

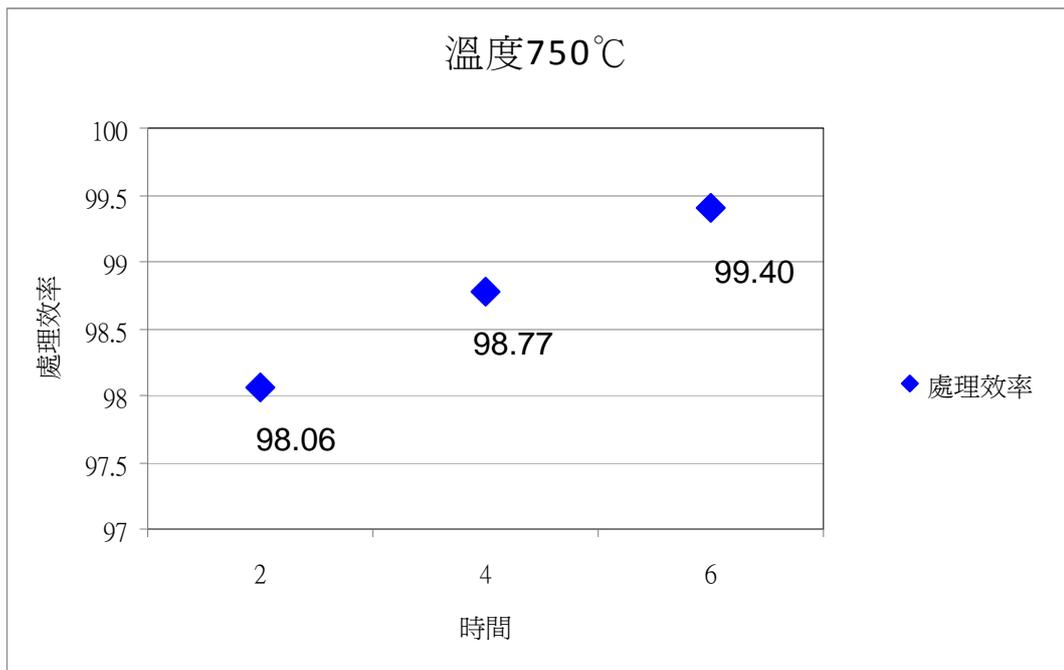


圖 4-2 750°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率關係圖

控制加熱溫度 800°C 時分別進行 2 小時、4 小時與 6 小時之處理，其處理效率各為 98.61、98.93 及 99.52%，顯示溫度 800°C 時於加熱 4 小時之後處理效率可達 99.02% 左右，如表 4-7 及圖 4-3 所示。

表 4-7 800°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金汞含量 (g/kg)	處理後合金汞量 (g/kg)	處理效率 (100%)
廢汞齊	800	2	4.176	0.058	98.61
	800	4	4.400	0.047	98.93
	800	6	4.508	0.022	99.52

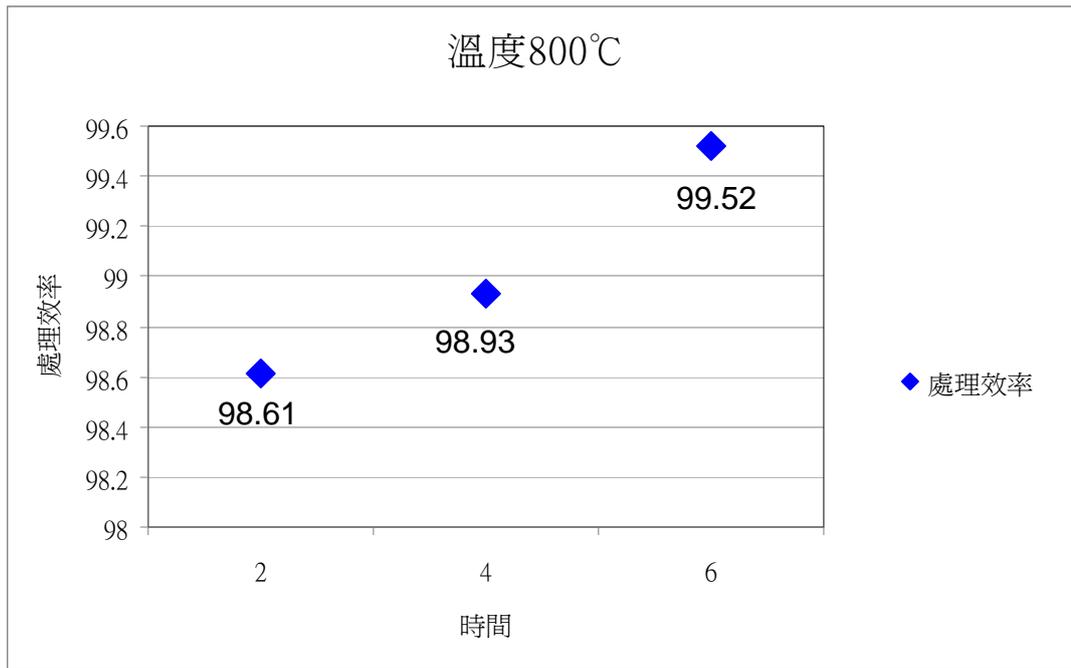


圖 4-3 800°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率關係圖

控制加熱溫度 850°C 時分別進行 2 小時、4 小時與 6 小時之處理，其處理效率平均已達 99.2% 以上，如表 4-8 及圖 4-4 所示。

表 4-8 850°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金汞含量 (g/kg)	處理後合金汞含量 (g/kg)	處理效率 (100%)
廢汞齊	850	2	4.507	0.053	98.82
	850	4	4.722	0.034	99.29
	850	6	4.303	0.020	99.53

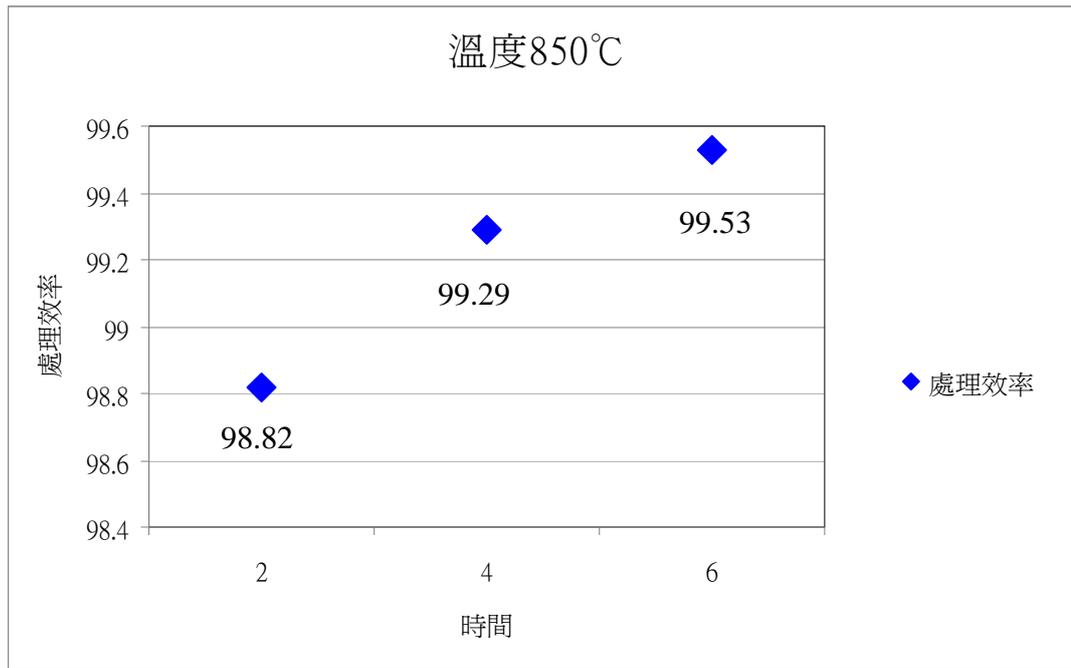


圖 4-4 850°C 廢汞齊之加熱時間與處理效率關係圖

綜上所述，廢汞齊回收汞的溫度必須要高於 750°C 以上會有較理想的回收效率。溫度達到 850°C 時，廢汞齊於不同時間下之處理效率大都可達到 99.00% 左右，加熱時間只要 4 小時，大於 4 小時後的處理效率並無顯著之影響。

4.2.2 加熱溫度對液態汞回收的影響

當加熱溫度分別為 700°C、750°C、800°C 與 850°C 時，加熱時間 2、4、6 小時，廢汞齊經過負壓高溫爐處理後於冷凝系統可以回收之液態汞，平均每公斤可收集到近 0.4 公斤的液態汞如表 4-9 所示。冷凝條件之設定會於 4.2.3 節介紹。

表 4-9 溫度對液態汞的回收量

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金 含汞重量 (g)	高溫爐處理後汞收集量 (g/kg)
廢汞齊	700	2	1000	3.9331
	750	2	1000	4.1712
	800	2	1000	4.1180
	850	2	1000	4.4548

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金重量 (g)	高溫爐處理後汞收集量 (g)
廢汞齊	700	4	1000	3.973
	750	4	1000	4.173
	800	4	1000	4.353
	850	4	1000	4.689

樣品名稱	溫度 (°C)	時間 (h)	處理前合金重量 (g)	高溫爐處理後汞收集量 (g)
廢汞齊	700	6	1000	4.568
	750	6	1000	4.977
	800	6	1000	4.486
	850	6	1000	4.282

4.2.3 冷凝溫度對回收效率之影響

本實驗將冷凝溫度各分別設定 0°C、5°C 及 10°C，從負壓高溫爐至冷凝系統，距離為 100 cm，管徑 2 cm，管路材質為 SUS304，冷凝槽內冷凝管長為 50 cm，經負壓高溫爐回收汞平均可回收 97.5%~99.5%，如圖 4-6 所示。回收效率可以得知溫度與時間的控制是否為最佳條件及冷凝的效果是否良好。結果顯示將冷凝溫度設定於 10°C 之平均回收效率出現較低，探討其原因為冷凝管路距離負壓高溫爐之距離較遠與投入的料數量未達一定量所造成。0°C 的回收效率較好，但須避免管路會有結冰的現象，導致回收時間過長，本實驗探討冷凝溫度對於回收效率較佳的情況為冷凝效率大於熱值即可得到有效的回收汞。

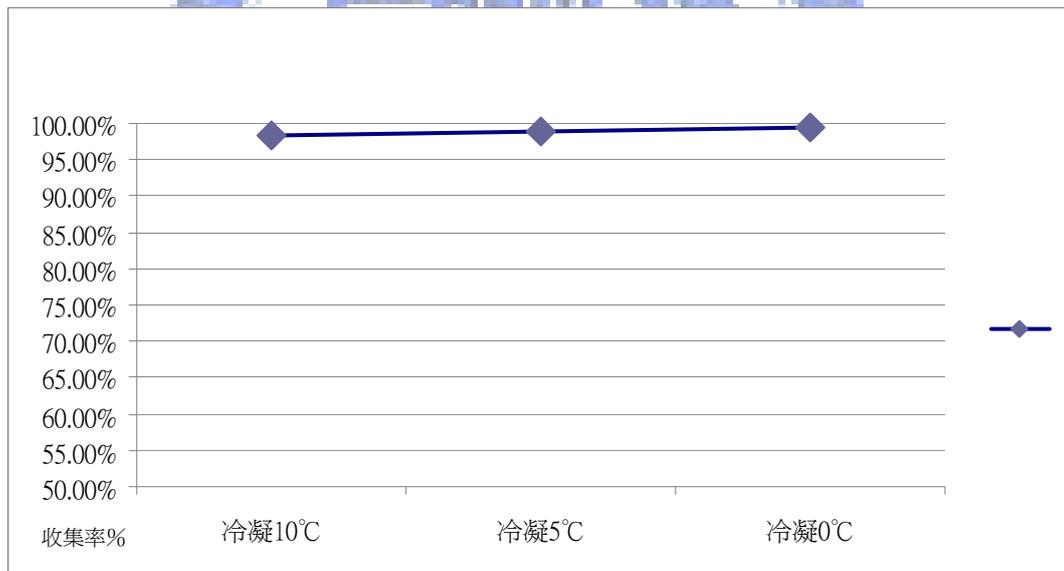


圖 4-5 冷凝溫度對回收效率關係圖

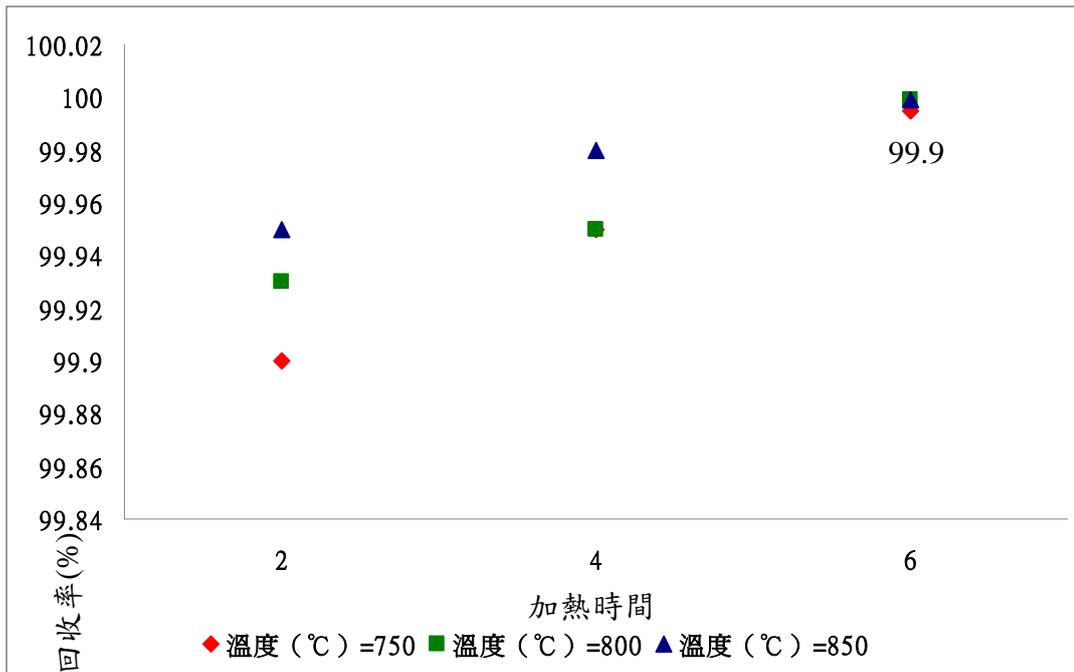


圖 4-6 廢汞齊溫度與回收率關係圖

4.2.4 真空抽吸壓力對回收效率之影響說明

真空壓力會影響汞蒸氣導入冷凝器之速度，本實驗進行前分別設定真空抽吸壓力條件為-300mmHg、-350mmHg 及-400mmHg，以探討真空壓力對回收汞效率之影響，並決定高溫爐於處理時之負壓設定值，實驗結果如表 4-7 所示。

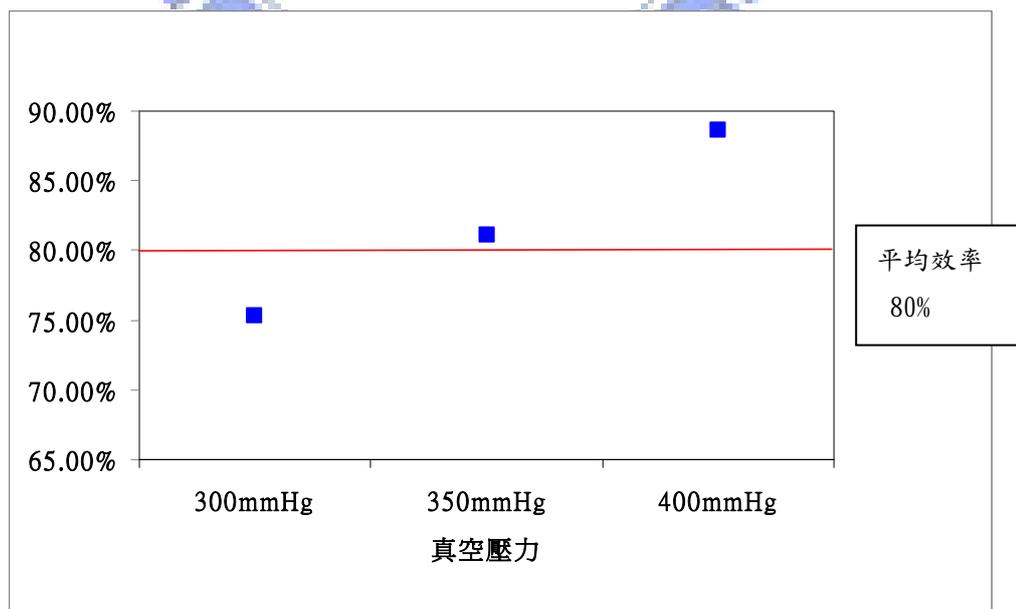
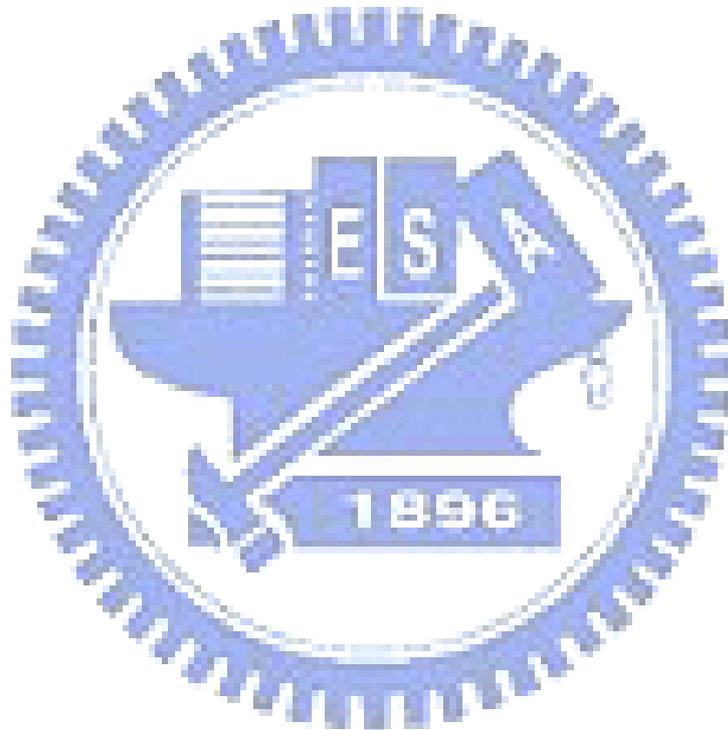


圖 4-7 真空抽吸壓力對回收效率關係圖

由圖顯示結果可知，在不同的真空抽吸壓力之下所進行回收效率平均在 80% 以上，其中當真空壓力設定在 -300mmHg 之回收效率低於是 80%。導致回收效率較低的原因，推論為抽吸速度太慢導致汞遇冷後馬上冷凝在爐內邊緣所致。



第五章 結論與建議

本研究以實驗及參考相關文獻之方法，進行真空高溫爐處理廢汞齊之回收效率之研究，並由實驗結果探討加熱時間與溫度對回收液態汞之影響，以提供環保相關單位或國內業者之參考。本次之研究獲得結論與建議如下：

5.1 結論

1. 廢汞齊處理前含汞濃度介於 4029~5007mg/kg 之間，平均濃度為 4398mg/kg，樣本之差異不大。
2. 廢汞齊經由真空高溫爐 750°C 處理後，效率大都可於 99.9% 以上。
3. 廢汞齊中的殘餘汞含量相當高的，以本次實驗數據呈現的結果表示，處理一公噸的廢汞齊可以回收 4~5 公斤的液態汞，證明廢汞齊是值得回收的。
4. 廢汞齊經妥善處理後，其餘的為有價金屬，可再進行有價金屬的再利用，讓原有廢棄物轉為完全有價之資源。
5. 回收汞除了控制適當的溫度外，負壓環境是其中一個最大的因素，它能減少汞逸散及處理人員的安全。

5.2 建議

1. 本研究結果顯示使用於冷陰極燈管的廢汞齊，因產品受歐盟市場的約束，含汞量有一定的限值，所以大家忽略了冷陰極燈管與汞齊廢棄時的後端處理問題。故建議環保署可以細分含汞燈具含汞量之使用代碼與性質。
2. 本研究結果顯示使用於冷陰極燈管之廢汞齊，回收之水銀量很大，故建議環保署重視廢汞齊回收量，可以減少水銀進口。

3. 廢汞齊進入真空高溫爐處理時，除了要注意汞齊內的合金性質、加熱溫度及時間等影響因子外，將來的處理場所須採負壓環境。在管理部份，操作時應重視安全衛生管理，及現場處理廢含汞廢棄物之操作人員應有充足之專業訓練，並接受過緊急應變的定期訓練，工作場所進入汞處理專區須著裝 A 級防護衣，確保操作人員的安全並訂定標準作業程序。
4. 本研究探討廢汞齊回收汞之可行性，其回收純度基本上都可達 99.9%，以再利用的精神，廢棄物可回製程使用時便算是成功完成再利用。但有些產品屬高階電子產品，所要求之純度較高，所以建議未來再利用回收廠於汞齊進入真空高溫爐處理後，所收集之液態汞，經過多次蒸餾，便可順利達到純度為 99.999% 以上的純汞，除了可以依市場的階級要求並提升其附加利用價值。
5. 現行日光燈或其它燈源尚未有取代汞的可行技術普遍於市場中，但製程改為廢汞齊投料時，可有效的控制人員吸入汞的危害，又可控管汞的使用量，汞齊於常態下不揮發，無形中減少汞的支出成本。又使用後之廢汞齊可將剩餘的汞回收後進入其它電子零件，可形成循環系統，減少礦產開發，未來應鼓勵製造業朝向低汞與安全投汞或汞齊製造等之方向努力。

參考文獻

- [1] 許嘉玲，工商時報，2006/12/25。
- [2] 李國鼎，談歐盟 RoSH 實施對策，2006/5/1。
- [3] 行政院環境保護署，「2004 年台灣高科技汞燈管汞金屬物質流分析」，宣導教材。
- [4] 冷陰極燈管發光原理，<http://www.sca.com.tw/09a.htm>。
- [5] Denise，科技產業資訊室。
- [6] 高崇文，2007 技術 IT 週報，背光模組產業，2005。
- [7] 國際貿易局，<http://sme.nat.gov.tw/>。
- [8] 威力盟股份有限公司客戶簡報資料。
- [9] 鄭蓉瑛，勞工安全衛生簡訊第 63 期，行政院勞委會勞工安全衛生研究所，93 年。
- [10] 蘇明德，《科學發展》2008 年 9 月，429 期，64 ~ 70 頁。
- [11] Vince Stricherz, "Mercury In Atmosphere Could Be Washed Out More Easily Than Earlier Believed", <http://www.uwnews.org/>, Dec. 7, 2005.
- [12] 顏佳慧，汞污染場址整治復育與監督管理之實證研究，碩士論文，國立台北科技大學，台北，2003。
- [13] 蘇明德，《科學發展》2008 年 9 月，429 期，64 ~ 70 頁。
- [14] 江康鈺、王鯤生，廢棄物焚化過程重金屬分布及排放之特性，工業污染防治，第 70 期，1999。
- [15] 方天熹，物理雙月刊（廿三卷三期）2001 年 6 月。
- [16] 侯丞、何啟功，高醫醫訊月刊第十八卷第十期。
- [17] 侯丞、何啟功，高醫醫訊月刊第十八卷第十期。
- [18] R. Lutter and E. Irwin, "Mercury in the environment : A volatile problem," *Environment*, vol. 44, no. 9, 2002, pp.27-35

- [19] S. J. Balogh, Y. Huang, H. J. Offerman, M. L. Meyer and D. K. Johnson, "Episodes of elevated methylmercury concentrations in prairie streams," *Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 8, 2002, pp.1665-1666.
- [20] 國立台北大學資源管理所，廢照明燈源（不含日光燈直管）處理技術及成本效益評估計劃，台北市：行政院環境保護署，2003。
- [21] 金興工程顧問股份有限公司，廢日光燈管回收清理探討計畫，行政院環境保護署，1999。
- [22] 國立台北科技大學，廢棄物資源化技術暨附加價值提昇研究計劃，台北市：行政院環境保護署，2005。
- [23] 張添晉、孔慧雯、邱盈璋，「國內外高汞資源化再利用與管理」，廢棄物資源化技術暨附加價值提昇研討會，台北市，2005。
- [24] 中台資源科技股份有限公司簡報。
- [25] 邱盈璋，廢含汞燈熱脫附處理技術之研究，碩士論文，台北科技大學，2006。
- [26] 瑞典 Mercury Recovery Technology 公司網站，<http://www.mrtsystem.com>。
- [27] 日本 Daiso JMR system，<http://www.jmrsys.co.jp/flow.html>。
- [28] 財團法人成大研究發展基金會，廢照明光源回收清除處理體系建置計畫，行政院環境保護署，2001。
- [29] 李清華，廢日光燈之回收與再生處理，2007。
- [30] 瑞典 Mercury Recovery Technology 公司網站，<http://www.mrtsystem.com>。
- [31] 美國 AERC 公司網站，<http://www.aerc-mti.com>。
- [32] TRU and Mixed Waste Focus Area, "The SepraDyne™- Rадuce System for Recovery of Mercury From Mixed Waste," Innovative Technology Summary Report, September, 2002.
- [33] 劉秋男、阮國棟，含汞有害廢棄物(土壤及污泥)之各種熱處理技術，工業污染防治，第 60 期，1996。

[34] Washburn, C., Hill E, “Mercury retorts for the processing of precious metals and hazardous wastes,” *JOM*, Volume 55, 45-50, April 2003.

[35] 義大利賽斯吸氣劑集團公司網站，<http://www.saesgetters.com/>

