



國立臺灣大學生物資源暨農學院森林環境暨資源學系

碩士論文

Graduate Institute of Forestry and Resource Conservation

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

回收蒸煮處理纖維之性質與再利用

The Properties and Re-Utilization of Recycled
Autoclaving Fiber

曾君傑

Jun-Jie Zeng

指導教授：林法勤 博士

Advisor: Dr. Far-Ching Lin

中華民國 107 年 7 月

July 2018



謝誌



能完成這本論文，首先要感謝指導老師林法勤教授。自大學時代就一直是林老師的導生，不論是職涯發展、課業成績或研究方向，林老師總能考量學生個人特質、興趣而提供合適建議，也尊重我們的選擇，並鼓勵大家跨領域發展，不拘泥於所學領域。能邊工作邊完成碩士學業，也有賴林老師於各方面的包容，不論時間多晚總願收下我的報告或提問並給予指導，這份感謝，永誌於心、不敢或忘。

此外，由衷感謝研究室的同學們，我進去時間很少，不論是老師交代的工作、協助課程進行或是環境維持，很多事情都有賴你們進行，甚至還要麻煩你們協助我的研究或是通知我校內訊息，對你們真是既感謝又愧疚。廉婕、仲呈，謝謝你們在我初入碩班時，陪我討論研究內容，也謝謝廉婕不忘提醒我許多應注意資訊並在口試前數次幫忙修正初稿，讓它更正式、順暢；阿森、英吉、詠涵、子涵，雖然一起修課機會不多，但很開心能夠與你們當同學；感謝致呈協助力學試驗，萬強實驗時跟你聊天是令人印象深刻的時光，也希望你的出國求學之路能夠順利；感謝茜諭、名正、子育、佳旻、振齊，最後口試階段幸好有你們幫忙，祝大家不論是學業或是未來事業上，都能有傲人成績。另外，還要特別感謝曹師傅、俊杰學長與佳如學姊協助實驗進行並提供許多寶貴建議，讓我順利完成研究。

時光飛逝，歷經休學、延畢，多年後終於完成碩士學業。雖然中間一度起過放棄念頭，但也因為學校的人、事、物及學生身分，讓我能在工作之餘，把心思帶回單純的校園，轉換生活情境，短暫脫離繁忙的工作環境；也多虧爸、媽、家人還有Ginger的鼓勵，讓我能有堅持下去的信心與動力。

君傑 謹誌

2018 08





摘要

臺灣生活垃圾中有近 40% 有機纖維，包含無法回收紙類廢棄物與庭園廢棄物，本研究選用都市常見之生活垃圾與廢棄之稻草為材料，將都市生活垃圾透過蒸煮，取出其中有機纖維之成分，一方面藉由焙燒(Torrefaction)提升其能源密度，一方面抄造成板，探討後續多元化利用；廢棄稻草則同樣經由焙燒來提升其能源密度，並將發酵後稻草與都市生活垃圾中取出的有機纖維混合抄造成板。另本研究亦利用基辛格法(Kissinger method)、大澤法(Ozawa method)及直接藉由阿瑞尼士(Arrhenius)反應速率關係式，探討稻草焙燒前後之活化能差異，以瞭解產物之熱穩定性。

焙燒為經過 250-290 °C 等不同溫度處理，並持溫 60-90 min。生質物經焙燒處理後可視為生質煤，接續進行元素分析(Ultimate analysis)及熱值(High heating value, HHV)和熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)等。造粒(Pelletization)方式採環模式擠壓造粒機進行，抄造紙板則採用 CNS11212 物理試驗用手抄紙方式，利用手抄紙機混合不同比例之垃圾與發酵後稻草抄造成垃圾纖維板，並檢測纖維板之物理強度。

本研究結果發現，垃圾纖維中之纖維素含量將近 70%，木質素含量則 $\leq 10\%$ ，如此組成分影響造粒，致使顆粒堅牢度(Pellet durability index, PDI)不符一般使用需求。由元素分析結果觀之，焙燒後各種生質物碳含量增加、氫及氧含量降低，使生質物性質趨近燃煤，尤其在 270 °C、持溫 60-75 min 效果最好，在提升能源密度及節省成本之考量上，均為最佳條件。而透過基辛格法、大澤法與阿瑞尼士反應速率關係式等 3 種方式計算活化能，前兩者結果相近，但後者則有顯著差異。抄造成纖維板後，其力學表現除內聚強度外，抗彎強度、螺釘保持力及抗拉強度皆隨著稻草纖維比例的增加而下降。

關鍵字：垃圾蒸煮、焙燒、造粒、纖維板、活化能、基辛格法、大澤法



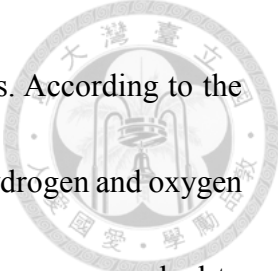
ABSTRACT



Nearly 40 % of organic fibers in urban waste in Taiwan, contains unrecoverable paper waste and garden waste. In this study, urban waste and waste straw were used as materials. Organic fibers were taken out by autoclaving, then made to fiberboards. On the other hand, the energy density was increased by torrefaction. Waste straw also enhances its energy density through autoclaving, and mixes the fermented straw with the organic fibers taken out from urban waste to make fiberboards. In addition, this study also uses the Kissinger method, Ozawa method and the Arrhenius equation to investigate the difference in activation energy after autoclaving of waste straw to understand the thermal stability of the product.

The torrefaction is taken at temperatures of 250 to 290 °C, and maintain the temperature for 60 to 90 minutes. The biomass can be regarded as raw coal after torrefaction, and subsequent experiment with ultimate analysis, high heating value and thermogravimetric analysis. The pellets were manufactured by ring die pellet mill, and the fiberboards is made according to CNS11212 which is the method of preparation of handsheets for physical testing. The fiberboards were mixed with different proportions of urban waste and fermented straw, and the physical strength of them were detected.

The results showed that the cellulose content in the waste fiber is nearly 70 %, and the lignin content was below then 10 %. Such composition affected the pelletization,



resulting in the pellet durability index did not meet the general needs. According to the results of elemental analysis, the carbon content increased while the hydrogen and oxygen content decreased after torrefaction, and the properties of biomass were approached to coal, especially at 270 °C that remains 60 to 75 minutes, and the energy density was improved as well. Also it was the best condition for cost-saving. The activation energy was calculated by three methods, Kissinger method, Ozawa method and Arrhenius equation. The results of first two were almost the same, but the results of Arrhenius equation were significantly different. The mechanical properties like bending strength, screw holding capacity and tensile strength decreased as the amount of straw fibers increase, only internal bond strength shows the opposite way.

Keywords: autoclaving, torrefaction, pelletization, fiberboard, activation energy, Kissinger method, Ozawa method

目錄

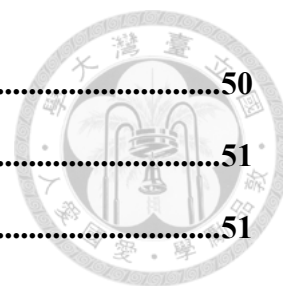


謝誌	i
摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xiii
符號說明	xv
縮寫說明	xvi
第 1 章 前言	1
第 2 章 文獻回顧	4
2.1 生質能	4
2.1.1 生質能轉換技術	5
2.1.2 生質能的發展	5
2.1.3 生質能產業國際發展趨勢	6
2.1.4 我國生質能產業發展現況	9
2.2 垃圾蒸煮	11
2.2.1 臺灣都市垃圾狀況暨現行處理方式	11
2.2.2 蒸煮處理技術	12
2.2.3 蒸煮技術之優點	13
2.3 焙燒	14
2.3.1 焙燒處理的優點	15
2.3.2 焙燒處理產物	16
2.3.3 焙燒分解機制	16
2.4 造粒	19



2.5 活化能	21
2.5.1 阿瑞尼士反應速率關係式	21
2.5.2 生質物熱重分析	22
2.5.3 基辛格法與大澤法	25
2.6 回收纖維抄紙	30
第 3 章 材料與方法	33
3.1 試驗架構	33
3.2 試驗材料	35
3.2.1 垃圾蒸煮物	35
3.2.2 稻草、蒸爆後稻草及發酵後稻草	35
3.3 垃圾纖維造粒試驗	37
3.4 焙燒處理	38
3.5 性質測定	40
3.5.1 元素分析	40
3.5.2 木化分析	41
3.5.3 熱值	42
3.5.4 熱重分析	44
3.5.5 抄板試驗	44
3.5.6 檢測紙板物理性質	46
3.5.6.1 密度試驗	46
3.5.6.2 內聚強度試驗	46
3.5.6.3 抗彎強度試驗	47
3.5.6.4 螺釘保持力試驗	48
3.5.6.5 抗拉強度試驗	49
第 4 章 結果與討論	50

4.1 造粒試驗	50
4.2 木化分析	51
4.3 元素分析	51
4.4 熱值分析	53
4.5 焙燒	54
4.6 活化能	55
4.6.1 基辛格法活化能	55
4.6.2 大澤法活化能	59
4.7 抄板試驗	66
4.7.1 纖維板內聚強度	68
4.7.2 纖維板抗彎強度	69
4.7.3 纖維板螺釘保持力	70
4.7.4 纖維板抗拉強度	71
4.7.5 物理性質綜整	72
第 5 章 結論	74
參考文獻	75
附錄 活化能原始數據	78





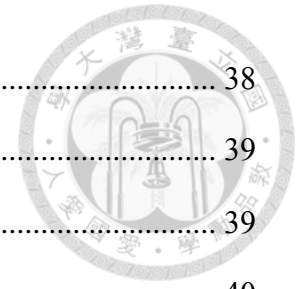
圖目錄



圖 1、2030 年各產業生質能需求示意圖	7
Fig.1 The bioenergy demand situation in 2030.	7
圖 2、2030 年各國生質能需求示意圖	7
Fig.2 The bioenergy needs of countries in 2030.....	7
圖 3、2030 年各國各產業生質能需求示意圖	8
Fig.3 The bioenergy needs of all areas in 2030.	8
圖 4、焙燒生質物成品性質	14
Fig.4 Product quality of torrefied biomass.	14
圖 5、焙燒程序之質量與能量平衡圖	15
Fig.5 A typical mass-and energy balance of the torrefaction process on as received basis.	15
圖 6、木質纖維素材料在熱解前之加熱過程中之主要物理化學現象	17
Fig. 6 Main physico-chemical phenomena during heating of lignocellulosic materials at pre-pyrolytic conditions (torrefaction).	17
圖 7、木質顆粒燃料	19
Fig.7 Wood pellets.	19
圖 8、楊屬植物在不同加熱速率下之微商熱重分析	23
Fig.8 DTG of a poplar wood recorded in nitrogen at different heating rates.	23
圖 9、纖維素(C)、半纖維素(H)與木質素(L)熱解	24
Fig.9 Pyrolytic decomposition at the heating rate 5 K min ⁻¹ : hemicelluloses (H)cellulose (C) and lignin (L).	24
圖 10、木片(實線)與 3 種主成分(虛線)熱解圖	24
Fig.10 Pyrolytic decomposition at the heating rate 5 K min ⁻¹	24
圖 11、楊屬植物在不同升溫速率下之 DTG 曲線	26

Fig.11 The DTG curves of poplar wood recorded in nitrogen at different heating rates.	26
.....	26
圖 12、楊屬植物在不同升溫速率下之 TG 曲線.....	27
Fig.12 TG of weight loss curves of poplar wood recorded in nitrogen at 4 heating rates.	27
.....	27
圖 13、基辛格法線性化曲線.....	28
Fig.13 Linearization curve of Kissinger method.....	28
圖 14、都市固體廢棄物抄紙.....	30
Fig.14 Handsheets of municipal solid waste.....	30
圖 15、本研究試驗架構.....	34
Fig.15 Framework of this study.....	34
圖 16、宜蘭市一般生活垃圾.....	35
Fig.16 Municipal solid waste of Yilan city.....	35
圖 17、稻草.....	35
Fig.17 Straw.....	35
圖 18、蒸爆後稻草.....	36
Fig.18 Straw processed with steam explosion.....	36
圖 19、發酵後稻草.....	36
Fig.19 Straw after fermentation.....	36
圖 20、試驗用環模造粒機(a)與其環模(b).....	37
Fig.20 Ring die pellet mill (a) and the ring die (b) of experiment.....	37
圖 21、造粒程序(a)造粒前垃圾蒸煮物(含水率< 10%) (b)投料造粒 (c)造粒成品 (d)乾燥後成品.....	38
Fig.21 Procedure of pelleting. (a) Autoclaved municipal solid waste before pelleting(MC < 10 %) (b) Pelleting (c) Product of pelleting (d) Pellets after drying	

.....	38
圖 22、反應爐.....	39
Fig.22 Torrefaction equipment.	39
圖 23、元素分析儀.....	40
Fig.23 Elemental analyzer.	40
圖 24、熱卡計.....	42
Fig.24 Hot card meter.	42
圖 25、水循環設備.....	43
Fig.25 Equipment of water cycle.....	43
圖 26、熱值測定示意圖.....	43
Fig.26 Schematic of measuring calorific value.	43
圖 27、熱重分析儀.....	44
Fig.27 Equipment of TGA.....	44
圖 28、散漿機.....	45
Fig.28 Pulper.....	45
圖 29、散漿後之垃圾纖維.....	45
Fig.29 Waste fiber after pulping.	45
圖 30、內聚強度試驗示意圖.....	47
Fig.30 Schematic of internal bond strength test.	47
圖 31、抗彎強度試驗示意圖.....	48
Fig.31 Schematic of bending test.....	48
圖 32、螺釘保持力試驗示意圖.....	48
Fig.32 Screw holding capacity test.....	48
圖 33、抗拉強度試材示意圖.....	49
Fig.33 Test material of tensile strength test.	49



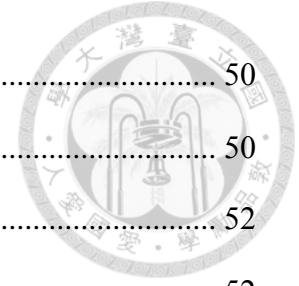
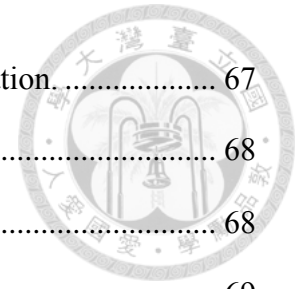


圖 34、顆粒狀垃圾蒸煮物	50
Fig.34 Pellet of waste.	50
圖 35、范氏圖	52
Fig.35 Van Krevelen diagram for different solid fuels.	52
圖 36、稻草纖維之基辛格法迴歸圖	55
Fig.36 Regression graph of straw fiber by Kissinger method.	55
圖 37、焙燒稻草纖維之基辛格法迴歸圖	56
Fig.37 Regression graph of torrefied straw fiber by Kissinger method.	56
圖 38、焙燒蒸爆稻草纖維之基辛格法迴歸圖	57
Fig.38 Regression graph of torrefied straw processed with steam explosion by Kissinger method.	57
圖 39、焙燒發酵稻草纖維之基辛格法迴歸圖	58
Fig.39 Regression graph of torrefied straw after fermentation by Kissinger method.	58
圖 40、稻草纖維之大澤法迴歸圖	59
Fig.40 Regression graph of straw fiber by Ozawa method.	59
圖 41、焙燒稻草纖維之大澤法迴歸圖	60
Fig.41 Regression graph of torrefied straw fiber by Ozawa method.	60
圖 42、焙燒蒸爆稻草纖維之大澤法迴歸圖	61
Fig.42 Regression graph of torrefied straw fiber processed with steam explosion by Ozawa method.	61
圖 43、焙燒發酵稻草纖維之大澤法迴歸圖	62
Fig.43 Regression graph of torrefied straw after fermentation by Ozawa method.	62
圖 44、垃圾纖維板	66
Fig.44 Fiberboards made through urban waste.	66
圖 45、混發酵後稻草之垃圾纖維板	67

Fig.45 Fiberboards mixed with urban waste and straw after fermentation.	67
圖 46、垃圾纖維板之內聚強度	68
Fig.46 Internal bond strength of waste fiberboard.	68
圖 47、垃圾纖維板之抗彎強度	69
Fig.47 MOR of waste fiber board.....	69
圖 48、垃圾纖維板之抗彎彈性模數	69
Fig.48 MOE of waste fiberboard.	69
圖 49、垃圾纖維板之螺釘保持力	70
Fig.49 Screw holding capacity of waste fiberboard.	70
圖 50、垃圾纖維板之抗拉強度	71
Fig.50 Tensile strength of waste fiberboard.	71





表目錄



表 1、臺灣生質能業界案例	10
Table 1 Case of bioenergy industry in Taiwan.	10
表 2、楊屬植物元素分析結果	22
Table 2 Characteristic of poplar wood.....	22
表 3、基辛格法參數值	29
Table 3 Parameter values in Kissinger formula.....	29
表 4、麥草粉填充回收 HDPE 與 PP 之機械性質	31
Table 4 Mechanical properties of the wheat straw flour filled recycled HDPE and PP thermoplastic composites.	31
表 5、MOR、MOE 與內聚強度數值	32
Table 5 values of MOR, MOE and internal bond strength.....	32
表 6、複合中密度纖維板性質	32
Table 6 The properties of composite medium density fiberboards.....	32
表 7、本研究抄板種類代號	46
Table 7 Symbol of the papers	46
表 8、木化分析結果	51
Table 8 Results of wood chemical analysis.....	51
表 9、焙燒 270 °C 稻草元素分析結果	52
Table 9 Conclusion of elemental analysis of 270 °C torrefied straw.....	52
表 10、焙燒後垃圾纖維之熱值與能量密度	53
Table 10 Calorific values and energy densities of torrefied waste fibers.....	53
表 11、焙燒後稻草之熱值與能量密度	54
Table 11 Calorific values and energy densities of torrefied straw.....	54

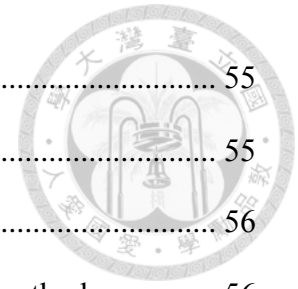


表 12、稻草纖維之基辛格法迴歸方程式	55
Table 12 Regression equations of straw fiber by Kissinger method.	55
表 13、焙燒稻草纖維之基辛格法迴歸方程式	56
Table 13 Regression equations of torrefied straw fiber by Kissinger method.....	56
表 14、焙燒蒸爆稻草纖維之基辛格法迴歸方程式	57
Table 14 Regression equations of torrefied straw processed with steam explosion by Kissinger method.....	57
表 15、焙燒發酵稻草纖維之基辛格法迴歸方程式	58
Table 15 Regression equations of torrefied straw after fermentation by Kissinger method.....	58
表 16、稻草纖維之大澤法迴歸方程式	59
Table 16 Regression equations of straw fiber by Ozawa method.....	59
表 17、焙燒稻草纖維之大澤法迴歸方程式	60
Table 17 Regression equations of torrefied straw fiber by Ozawa method.....	60
表 18、焙燒蒸爆稻草纖維之大澤法迴歸方程式	61
Table 18 Regression equations of torrefied straw fiber processed with steam explosion by Ozawa method.....	61
表 19、焙燒發酵稻草纖維之大澤法迴歸方程式	62
Table 19 Regression equations of torrefied straw after fermentation by Ozawa method.	62
表 20、基辛格法、大澤法與阿瑞尼士活化能結果	64
Table 20 Activation energy of Kissinger method, Ozawa method and Arrhenius equation.	64
表 21、本研究力學表現與文獻結果之比較	73
Table 21 Comparison of mechanical performances in this study with literature results.	73

符號說明



S = Straw, 稻草纖維

L = 全纖維素中灰分質量

T = 絕對溫度

TS = 焙燒後稻草

TSS = 焙燒後蒸爆稻草

TFS = 焙燒後發酵稻草

T_p = 熱重損失時所呈現最大分解量之溫度(K)

V = 試樣經溶劑萃取後之絕乾質量(%)

v = 試片體積(cm^3)

W = Waste, 垃圾纖維

W10 = 100 %垃圾纖維板

W9S1 = 90 %垃圾纖維加 10 %稻草纖維抄板

W8S2 = 80 %垃圾纖維加 20 %稻草纖維抄板

W5S5 = 50 %垃圾纖維加 50 %稻草纖維抄板

$X = (1/T_p) \times 10^{-3}$

α = 樣本的重置損失

β = 升溫速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)



縮寫說明



B1 = 摻配 1 % 生質柴油

B2 = 摻配 2 % 生質柴油

B5 = 摻配 5 % 生質柴油

B7 = 摻配 7 % 生質柴油

B10 = 摻配 10 % 生質柴油

B20 = 摻配 20 % 生質柴油

B100 = 100 % 生質柴油

CNS = Chinese National Standards, 中華民國國家標準

DTG = Derivative Thermogravimetry, 微商熱重分析

db = dry basis, 乾量基準

E10 = 摻配 10 % 生質酒精

EC = European Commission, 歐洲聯盟委員會

GHG = Greenhouse Gas, 溫室氣體

HDPE = High-density polyethylene

IB = Internal bond strength, 內聚強度

IRENA = International Renewable Energy Agency, 國際可再生能源署

MHT = Mechanical heat treatment, 機械熱處理

MOE = Modulus of Elasticity, 抗彎彈性模數

MOR = Modulus of Rupture, 抗彎強度

NBB = National Biodiesel Board, 國家生質柴油委員會

PET = Polyethylene terephthalate

PP = Polypropylene

SHC = Screw holding capacity, 螺釘保持力

TGA = Thermogravimetric analysis, 熱重分析

RDF = Refuse Derived Fuel, 廢棄物衍生燃料

WF = Wheat straw flour, 麥草粉






第 1 章 前言

依據我國行政院「再生能源發展條例」第 3 條第 2 款的定義，生質能為「指農林植物、沼氣及國內有機廢棄物直接利用或經處理所產生之能源。」上述經轉換為生質能源的生質物 (Biomass) 為生物產生的有機物質，例如：木材與林業廢棄物如木屑、漂流木等；農作物與農業廢棄物如黃豆、玉米、稻殼、蔗渣及稻稈等；畜牧業廢棄物如動物屍體、糞便等；都市垃圾與垃圾掩埋場與下水道污泥處理廠所產生的沼氣；工業有機廢棄物如有機污泥、廢塑橡膠、廢紙、黑液等，大致上分為此數類(吳耿東等人，2007)。

由於廣義的生質物的種類非常多，因此依據各種生質物的物理與化學性質、密集度、經濟性的不同，在技術的分類上可依料源製備、轉換與應用方式作區分如下(經濟部能源局，2007)：

- (1) 料源技術：泛指料源的製備技術，如固態衍生燃料技術、富油脂藻類養殖採收技術及陸生能源作物耕收技術等。
- (2) 轉換技術：
 - a. 生物/化學轉換(Bio-/chemical conversion)：如經發酵(Fermentation)、酯化(Esterification)等程序產生酒精汽油(Gasohol)、沼氣(Biogas)或生質柴油；或利用生物菌種等方法產生氫氣、甲醇等燃料。
 - b. 熱轉換(Thermal conversion)：如以氣化(Gasification)、裂解(Pyrolysis)方式產生合成燃氣(Syngas)或燃油等。
- (3) 應用技術：如生質燃料用於車/船用引擎、發電內燃機、鍋爐、燃料電池等，或進行合成燃料精煉技術，以生產精密化學品等。

當前政府對廢棄物之前瞻性規劃為迎合資源永續及零廢棄趨勢，垃圾清理政策以「源頭減量、資源回收」為主要方向，配合資源永續的觀點，提倡以綠色生產、綠色消費、源頭減量、資源回收、再使用及再生利用等方式，將資源有效循環利用，逐步達成垃圾全回收、零廢棄之目標(王彥棋，2011)。另與「永續能源政策綱領-節



能減碳行動方案」相結合，計畫將現有焚化爐除役後評估轉型為生質能源中心，其中生質物廢棄物低溫裂解（焙燒，Torrefaction）技術與垃圾蒸煮（Autoclaving）分選技術或稱為機械熱處理(Mechanical heat treatment, MHT) 為可供選擇的廢棄物前處理技術(行政院環境保護署網站)。

蒸煮過程主要藉由高壓反應容器中通入飽和蒸氣，將混合垃圾置於高溫水中進行水解，木質纖維類之水解程度是半纖維素(Hemicellulose) 大於纖維素(Cellulose)，再大於木質素(Lignin)。半纖維素與纖維素熱值約為 4,400 cal/g，而木質素熱值為 5,560-6,110 cal/g(黃清吟，2009)，蒸煮時會將溫度控制於半纖維素之水解溫度 150-165 °C，而保留纖維素及木質素等熱值較高之物質。不可回收之塑膠材料膠膜及塑膠袋等會受熱蜷曲成塊(粒)狀而使體積縮減，且容積密度增高易於回收分離，故蒸煮可萃取出垃圾中的有機纖維，再經脫水或焙燒後，可製成品質穩定、高熱值之燃料(王彥棋，2011)。

焙燒(Torrefaction)技術是一種熱化學法，將生質物置於 1 atm 且缺氧之環境下進行低溫碳化，操作溫度介於 200-300 °C、升溫速率小於 50 °C/min。熱處理過程中可將半纖維素熱解，並保留大部分的木質素與纖維素，藉此增加生質物的疏水性。最終所獲之產物為固體生物碳(Biochar)，即焙燒生質物(Torrefied biomass)、部分液態焦油(Tar)、有機揮發物與少量之合成氣(Syngas)，其中固體生物碳是此製程之主要產物，而液體與氣體可做為此製程提供燃料熱源的原料，是一個環保且節能的製程。其所製備而得之生物碳即可供作熱電利用之燃料，具有體積小且均一、能量密度高、含水率低、運送及儲存方便與經濟的優點(Bergman *et al.*, 2005)。

臺灣生活垃圾中有近 40 % 的有機纖維，包含無法回收紙類廢棄物與庭園廢棄物(張家驥等人，2011)，故本研究利用都市常見之生活垃圾與廢棄之稻草為材料，將都市生活垃圾透過蒸煮之方式，取出其中有機纖維之成分，一方面藉由焙燒的方式來提升其能源密度，一方面將其抄造紙板，探討後續多元化的利用方向；廢棄之稻草則同樣經由焙燒來提升其能源密度，並將發酵後稻草與都市生活垃圾中取出

的有機纖維混合抄造紙板。另本研究亦利用基辛格法(Kissinger method)、大澤法(Ozawa method)及直接藉由阿瑞尼士(Arrhenius)反應速率關係式，探討稻草焙燒產物前後之熱分解活化能差異，以瞭解產物之熱穩定性。







第 2 章 文獻回顧

2.1 生質能

面對日益緊縮的能源供需狀況及全球氣候變遷所帶來無數的環境、經濟和社會挑戰，清潔能源及再生性能源的重要性與日俱增。生質能(Bioenergy)是利用生質物轉換所獲得的電與熱等可用的能源，如沼氣、生質柴油、生質燃料等，因利用後排放的 CO₂ 原為植物體從大氣中捕捉之 CO₂，故沒有增加 CO₂ 的淨排放，是兼顧環保並可永續經營的能量來源。生質能與風能、太陽能一樣，具有取之不盡、用之不竭的特性，且技術較成熟、具有商業化潛力、經濟效益高，可併用在傳統能源生產架構中，又兼顧廢棄物回收的效益。因此，在永續能源發展的框架之下，生質能可說是最重要的再生性能源(Gasparovic *et al.*, 2010)。

近年世界各國受極端氣候異常衝擊，造成可觀的經濟損失，尤其是開發中國家更蒙受其害。日本 311 大地震後，興起了全球對於核電安全性之疑慮，各國核能政策逐漸轉變，進而帶動了生質能技術的新浪潮，如何能同時降低 GHG 排放，並增加能源使用多元性，將是未來能源發展的重要課題(陳品秀等人，2015)。依據我國經濟部能源局 2016 年能源供需概況統計，廢棄物及生質能是僅次於石油、煤炭、天然氣及核能的第 5 大能源供給來源，為使用最廣泛的一種再生性能源，其供給量甚至高出排序第 6 的水力將近 3 倍(經濟部能源局網站)。



2.1.1 生質能轉換技術


除直接燃燒技術外，目前已有數種技術能有效轉換生質能利用(經濟部能源局，2007)：

- (1) 生物/化學轉換技術，如生質物經發酵(Fermentation)或酯化(Esterification)等程序轉化成酒精汽油、沼氣、生質柴油等，或利用生物菌種產生氫氣與甲醇等可利用之燃料。
- (2) 熱轉換技術，如氣化(Gasification)、熱裂解(Pyrolysis)、焙燒(Torrefaction)等程序產生合成氣及固態生質燃料。
- (3) 物理轉換技術，如破碎、壓錠、造粒等方式製成垃圾衍生燃料(Refuse derived fuel, RDF)。

本研究著重於生質物熱裂解後作為能源使用之表現。

2.1.2 生質能的發展

生質燃料發展至今已進入第 4 代。第 1 代生質燃料以糧食作物生產酒精、生質柴油，有糧食衝突與能源密度不足等問題；第 2 代生質燃料採非糧食作物製造生質柴油，或以纖維素分離技術製造酒精，但仍有纖維素前處理成本過高等問題；第 3 代生質燃料以微藻為主，透過這類低階的單細胞群體植物，可以產出生質柴油、酒精、 CH_4 、 H_2 、合成氣等，是主要的研究方向。至於第 4 代生質燃料，是以基因重組的細菌捕捉空氣中的 CO_2 進而轉換成燃料，仍屬研究階段，尚無實際產出(經濟部能源局網站)。



第 1 代生質燃料以油脂類作物(大豆、種子等)轉換成生質柴油，以及將糖類、澱粉作物(甘蔗、玉米等)轉換成酒精。因其需廣大土地面積栽種能源作物，連帶造成缺糧、物價上漲與森林破壞等問題。第 2 代生質燃料係將木質纖維素(Lignocellulose)水解成為糖類，透過發酵轉換成為酒精等燃料。其與糖類、澱粉類作物的差異在於木質纖維素大量存在於地球上的草本與木本植物間，如牧草、海藻或蔗葉、玉米梗、稻稈等各式農業廢棄物之中，故不會與現有的糧食作物發生競爭，且因其來源豐富，可減緩過度開墾問題。第 3 代生質燃料以微藻為原料，微藻最具備豐富的油脂含量，是大豆的 25-200 倍；同時，藻油的熱值平均為 33 MJ/kg，較木材熱裂解油之 21 MJ/kg 更高，代表其含有更高的單位能量可供利用。微藻的另一項優點是易於培植且生長迅速，只要 2-6 天即可採收，生產週期是陸生植物無法達到的水準，產量也相對更高。微藻培育時需要大量的 CO₂，故可發揮解決部分 GHGs 排放的問題；此外，微藻尚有多種利用方式，如蛋白質可製動物飼料、碳水化合物發酵成為酒精、N 與 P 可回歸土地成為肥料，整體經濟價值性極高(經濟部能源局網站)。

2.1.3 生質能產業國際發展趨勢

2011 年 9 月，聯合國大會宣布 2014-2024 年將成為全球皆享有永續能源的 10 年，希望於 2030 年時能達成永續能源之目標。據 IRENA 之推估，依照現今科技發展速度，若再生能源技術高於商業技術之實際潛力，2030 年再生能源將可占全球能源之 36%，預期國際能源使用也將快速朝向再生能源發展。而生質能之利用為極具未來前景之能源之一，至 2030 年生質能將占再生能源使用的 60%，且具有多方應用之潛力，如圖 1。根據預期，2030 年全球生質能使用將增加至 108 EJ，建築及製造業占 38%，運輸則占 28%。綜觀國際發展現況，2010 年非洲及亞洲其他發展中國家生質能使用量已達到全球的 1/4，而中國更占了全球的 1/6(陳品秀等人，2015)。

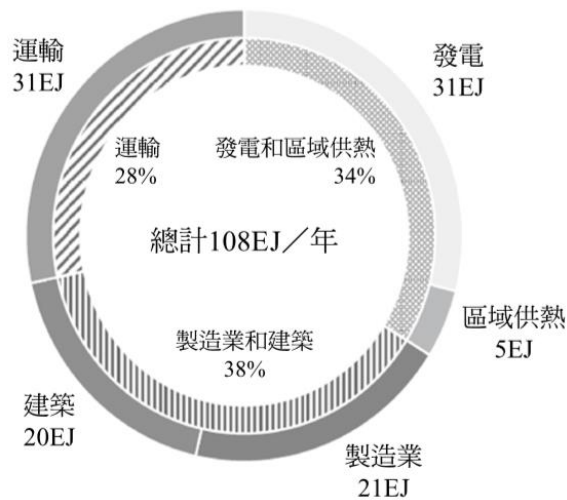


圖 1、2030 年各產業生質能需求示意圖(陳品秀等人，2015)

Fig.1 The bioenergy demand situation in 2030.

圖 2 及圖 3 預測 2030 年世界各國生質能需求，美國、中國、印度、巴西和印尼占全球的 56%，其中超過 1/3 將作為電力或區域集中供熱使用，並約有 30% 作為運輸用途之生質燃油(陳品秀等人，2015)。

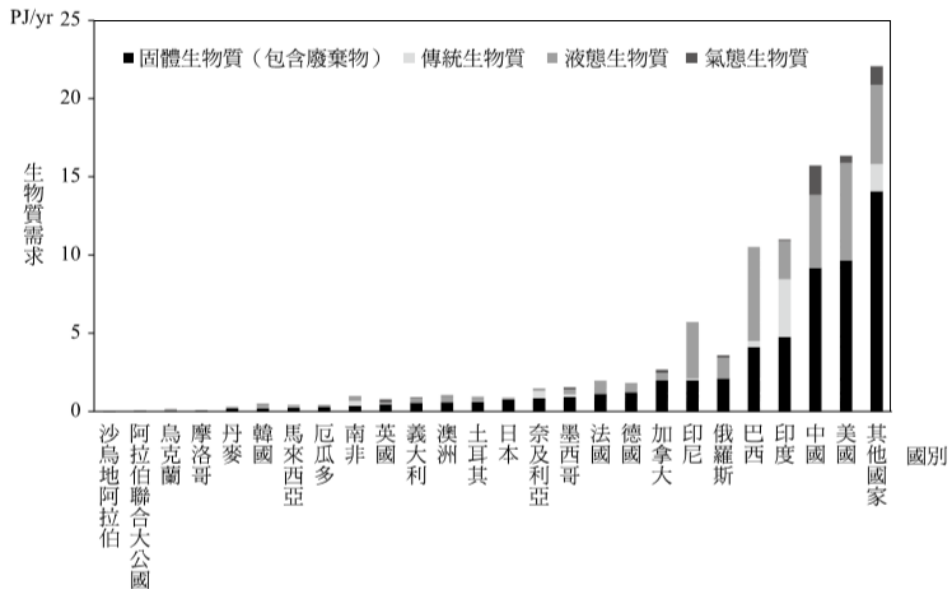


圖 2、2030 年各國生質能需求示意圖(陳品秀等人，2015)

Fig.2 The bioenergy needs of countries in 2030.

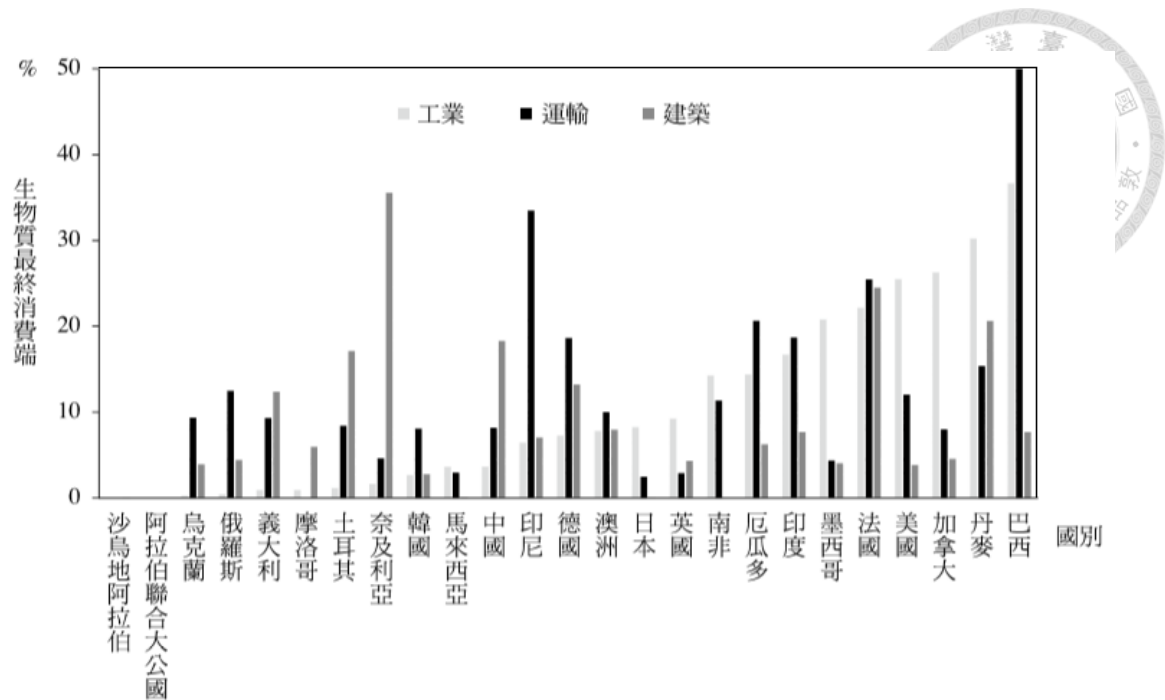


圖 3、2030 年各國各產業生質能需求示意圖(陳品秀等人，2015)

Fig. 3 The bioenergy needs of all areas in 2030.

為落實推動能源與環境政策，各國政府皆積極推動相關法案之訂定，舉部分重要經濟體之生質能產業推動政策如下(陳品秀等人，2015)：

(1) 歐盟：

- a. 依據 2009/28/EC 新再生能源指令，2020 年再生能源應為整體能源消費之 20%，其中交通運輸占 10%；溫室氣體減量 20% 及能源效率提升 20%。規範加強生質燃料永續發展考量。
- b. 依據 2009/30/EC 燃料質量指令，允許生質柴油摻配上限至 B7，並要求 2020 年前交通運輸部分所產生之 GHG 排放量要較 2009 年減少 6%。



(3) 美國：

- a. 美國各州推動的生質柴油政策不盡相同，全面實施較快的州如明尼蘇達州，2015 年實施 B20。
- b. 美國生質柴油製造及銷售廠商所組合而成的 NBB 亦積極推動對於生質柴油的自願性品質保證制度 BQ-9000。

(4) 巴西：2014 年巴西國會通過了上調汽柴油乙醇與生質柴油添加量的議案，將生質柴油添加比率提高至 7%。

(5) 澳洲：針對生質柴油提供補助。

(6) 菲律賓：

- a. 2006 年制定生質燃料法，於 2007 年實施 B1，2009 年增為 B2，而 E10 則面臨較多的挑戰。
- b. 2012 年計有 9 家 B100 生產廠商，總年產能合計約為 39 萬公秉。菲律賓境內之生質柴油並無進出口，2013 年之總產量為 19 萬公秉。
- c. 菲律賓政府之生質柴油實施規劃，自 2013 年為 B5、2020 年為 B10、2025 年為 B20。B5 之規劃因椰子油的價格偏高，目前尚未有明確的實施期程。

提高生質能源的使用比率，不僅能減少對於石油資源的消耗，各國降低石油進口預算亦能擲節資金，同時生質物來源的需求亦能擴大內需，促進國內經濟成長。

2.1.4 我國生質能產業發展現況

我國生物質現存發電廠域主要分為生物質發電產熱及生物質產製燃料，在生物質發電產熱類別中，目前全臺已有 28 座公民營垃圾焚化廠；而我國生物質產製燃料之類別中，有中鋼以生質煤炭供其鍋爐使用，另有石安牧場、味全林鳳營牧場、中央畜牧場及臺糖使用生質沼氣發電，亦有造紙業回收造紙黑液進行生質能產熱，並有承德油脂以廢食用油進行生質燃料油之生產，如表 1(陳品秀等人，2015)。

表 1、臺灣生質能業界案例(陳品秀等人，2015)

Table 1 Case of bioenergy industry in Taiwan.

類別	發電場域
生物質發電產熱	全臺 28 座公民營垃圾焚化廠
生物質產製燃料	(1) 中鋼生質煤炭供鍋爐使用 (2) 石安牧場、味全林鳳營牧場、中央畜牧場、臺糖小規模使用生質沼氣 (3) 造紙業回收造紙黑液產熱 (4) 承德油脂以廢食用油生產生質燃料油

目前面臨的問題，在生質柴油/燃料油方面，我國燃料油原料價格高、收購價格低，市場僅存每公斤新臺幣 1 元之利潤，對於業界投入意願大打折扣；若以出口為導向，運費及進口賦稅之負擔相當龐大，可說是四面楚歌。在生質酒精方面，則是推動主力仍停留在北、高都會區之少數加油站進行示範階段，並採用進口酒精方式進行摻配，在地發展動能不足。另石安牧場不僅利用沼氣發電，並預計販售發酵後之有機液肥，同時出售多餘電力予臺電，成為畜牧業生質能沼氣發電廠榜樣，兼顧節省電費、廢水處理費，更增加售電與其他產品之額外收益。因此，都市廢棄物及畜牧廢棄物相對具發展性，可惜 1990 年積極推廣畜牧業廢水處理設施與沼氣發電機時，並未設置脫硫設備，導致設備易毀損，造成業者後續投入意願低落，否則現在應有更耀眼的成果(陳品秀等人，2015)。



2.2 垃圾蒸煮

2.2.1 臺灣都市垃圾狀況暨現行處理方式

依據我國行政院環境保護署 2014 年統計顯示，我國平均每人每日垃圾產生量為 0.863 kg，而平均每人每日垃圾清運量為 0.383 kg；根據 2015 年統計顯示，經分類回收後之生活垃圾中仍含有之可燃份，其組成多為紙類、纖維布類、木竹、稻草、落葉類、廚餘類等，比例高達 81.36 % (行政院環境保護署統計資料庫)。

臺灣地狹人稠，現行垃圾處理以衛生掩埋法搭配處理焚化後底灰與其他殘餘垃圾；在生質能的回收利用上，將回收處理物破碎後壓縮製成棒狀或粒狀之固態衍生燃料 RDF-5，再做為鍋爐燃料使用產生蒸氣或發電。因垃圾組成複雜、燃燒性質不穩定、燃燒後灰分含量高、熱值低，需使用特殊鍋爐與燃燒爐，RDF-5 市場需求少銷售不易。而以焚化法將垃圾燃燒進行熱回收發電，其能源轉化效率最高只約 20 %。為尋求新一代之廢棄物處理方案，並開發新能源減少化石燃料之開採，減少額外 CO₂ 排放，符合環保與永續之綠色再生能源策略，環保署積極找尋新式之垃圾資源化之處理技術，將廢棄物中之生質物種加以再利用，以同時解決垃圾問題並減低燃煤需求，進而達到減碳目標(張家驥等人，2011)。



2.2.2 蒸煮處理技術

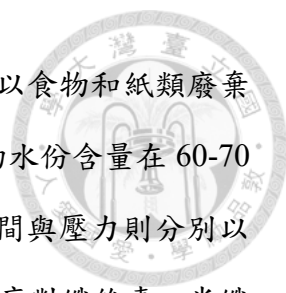
垃圾蒸煮(Autoclaving)屬於以加壓方式進行的MHT技術。MHT係指以機械力、熱能為基礎的技術，可分為下列2種類型(林怡秀，2011)：

(1) 批次反應系統(Batch processes)：為雙槽系統，一槽儲備蒸氣，一槽進行蒸煮。

蒸氣槽將飽和蒸汽注入密閉的蒸煮槽，一般蒸煮條件維持在溫度 160 °C、壓力 5 bar，並持續 45 min 以上。

(2) 連續式反應系統(Continuous-flow processes)：在常溫高壓下進行，將廢棄物噴上水以在高溫下產生蒸汽，接著以機械流動床連續的進料進行蒸煮。整個過程完全自動化，可節省人力，且不論是進料、出料，溫度及壓力都不會大幅變動。

蒸煮技術最早是利用高壓滅菌釜(Autoclave)於醫學上進行滅菌、消毒處理；近年才應用於處理都市垃圾，賦予廢棄物新的生命與價值。垃圾蒸煮過程中，高溫、高壓的蒸氣能發揮消毒與減少垃圾含水量的功效，並對生質物主成分之纖維素、半纖維素及木質素進行水解反應，使得纖維素中的醚鍵、酯鍵或木質素中的苯基甲烷結構被破壞，讓紙張等生質物形成碎屑，除可有效用於堆肥(Roberto *et al.*, 2014)，也進而利於自廢棄物中篩選回收，最終轉化成安定、可再利用之產品(王彥棋，2011)。



蒸煮過程會受到水份、蒸煮時間與壓力的影響。都市垃圾中以食物和紙類廢棄物占最大量，在蒸煮過程中會吸收水分。經研究顯示，最終產物水份含量在 60-70% 最佳，當蒸煮產物水份 > 70%，會因太濕而不易分離；蒸煮時間與壓力則分別以 1 hr、103-276 kPa 為宜，超過該值並不會提升分離效果。蒸煮程序對纖維素、半纖維素及木質素來說，接近高壓熱水前處理法(Liquid hot water pretreatment)，為將生質原料與水一起於反應器內加熱，並適當控制停留時間，以破壞木質纖維素的結構及增進水解效率。熱水在高壓下可穿透生質物的結構，水解纖維素及分解半纖維素，降低纖維素結晶的區域，並使生質物產生多孔性，增加後續處理程序的效率。分解後的半纖維素會形成酸類，作為攻擊醚類鍵結的起始物質，產生一連串的反应水解纖維素。就分選而言，蒸煮有助於獲得較純的有機纖維(林怡秀，2011)。

2.2.3 蒸煮技術之優點

蒸煮技術應用於都市垃圾中有機纖維回收再利用，優點如下(王彥棋，2011)：

- (1) 垃圾中之紙類、有機纖維及廚餘等有機纖維物質經由蒸煮技術處理後所形成之細碎纖維產物，易從廢棄物中分選回收。
- (2) 塑膠類會被高溫軟化蜷縮，減少垃圾體積，且粒徑大小有別於有機纖維，便於後續篩選。
- (3) 原黏貼於金屬或玻璃容器上之紙類標籤會被移除，達成清潔容器表面之功效。
- (4) 高溫高壓蒸煮處理同時發揮消毒、殺菌功能及除臭效果。
- (5) 蒸煮後藉由有機纖維與塑膠類顆粒粒徑大小不同之差異，利用震動篩選工具，即可有效將有機纖維篩選出來。
- (6) 蒸煮後垃圾體積可縮減達 50%，且過程中僅伴隨少量熱損失，有助於能源密度提升。



2.3 焙燒

大部分生質物的利用方式為直接燃燒，但因組成複雜與含水率不均，造成燃燒速率不穩定與影響熱能釋放，故於燃燒前先進行處理，使其燃燒速率快、熱量釋放穩定並易於儲存、運輸，才可稱為良好的替代能源。而焙燒技術為現行較常使用前處理方式，如圖 4 所示，焙燒後生質物具有體積小且均一、能量密度高、含水率低、運送及儲存方便等經濟性優點。焙燒為溫和之預熱解(Mild pyrolysis)或較高溫之無氧乾燥技術(High temperature drying)。其應用原理為將生質物於常壓、缺氧的環境之下逐漸加熱，升溫速率 $<50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，之後維持溫度 $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，經過約 $30\text{ min-}5\text{ hr}$ 處理，使其進料物有限度揮發及碳化，可有效減少生質物體積、水分及揮發性有機物，並降低 H/C 比與 O/C 比、增加其熱值及疏水性，發熱量也能增加 20-25 % (Bergman *et al.*, 2005)。

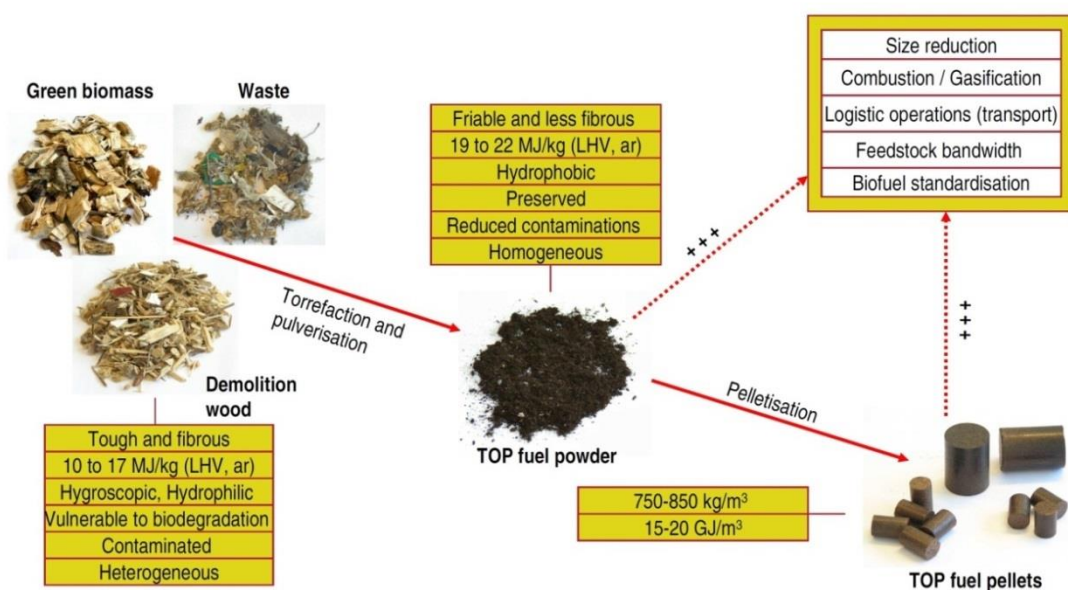


圖 4、焙燒生質物成品性質(Bergman *et al.*, 2006)

Fig.4 Product quality of torrefied biomass. (Bergman *et al.*, 2006)



2.3.1 焙燒處理的優點

以目前研究較多的木材為例，圖 5 為典型焙燒程序之中質量與能量的平衡圖，經過焙燒程序的生質物，約 70 %之固態殘留物會被保存下來，而這些固態殘留物約占原本生質物的 90%熱值，並且產生約 30%焙燒氣體，而這些氣體則占原本生質物的熱值約 10 %，即能源密度提升為 1.3 倍。原本木質顆粒燃料需要與煤共燃才能有效發電，經過焙燒處理再造粒後，即可形成所謂的生質煤(Biochar)，進行直接燃燒，且所產生的灰分與硫化物遠比天然煤低，二氧化碳排放量亦下降(Bergman *et al.*, 2005)。

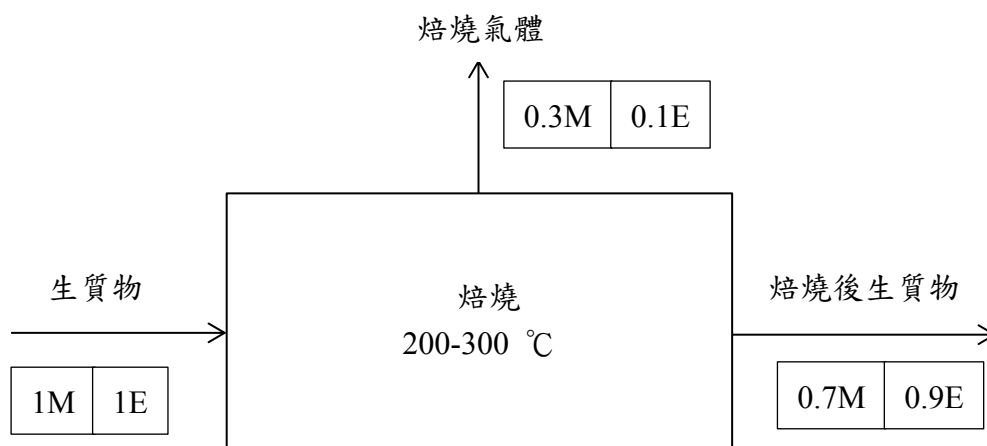


圖 5、焙燒程序之質量與能量平衡圖(E：能量單位；M：質量單位)(Bergman *et al.*, 2005)

Fig.5 A typical mass-and energy balance of the torrefaction process on as received basis.

(E:energy unit; M: mass unit.) (Bergman *et al.*, 2005)



2.3.2 焙燒處理產物

焙燒技術是熱化學法，在 200-300 °C、1 atm 且缺氧環境下操作，且加熱速率通常較低(<50°C/min)、持溫時間較長(>1hr)，獲得的產物有固體的生質煤、液體的焦油及有機揮發物、氣體等，其中生質煤是此製程的主要產物，而液體與氣體可作為此製程提供燃料熱源的原料，是環保且節能的製程。焙燒過程類似熱裂解系統，生質物之化學結構產生改變，室溫下會有不同的液體揮發物產生；與熱裂解系統的不同之處，在於焙燒產品主要為固體，稱之為焙燒物或焙燒生質物。如以質量比例來看，焦炭(Char)所占比例最大，其餘重要反應產物可分為 CH₃COOH、CH₃OH、CO₂ 與 CO 等。經過冷凝後，液態產物會呈現黃色；相較於未處理的生質物，所有非固體反應物皆有較高含氧量。因此，焙燒生質物中的 O/C 比例遠低於未經焙燒處理生質物的比例，此即焙燒生質物熱值提高之原因(Bergman *et al.*, 2005)。

2.3.3 焙燒分解機制

木本和草本生質物主要由 3 種聚合物結構組成，分別為纖維素、半纖維素和木質素，統稱為木質纖維素。如圖 6 所示，焙燒過程中會發生許多反應，並有不同的反應途徑。這些反應途徑可概分為幾個主要的反應階段(Bergman *et al.*, 2005)。

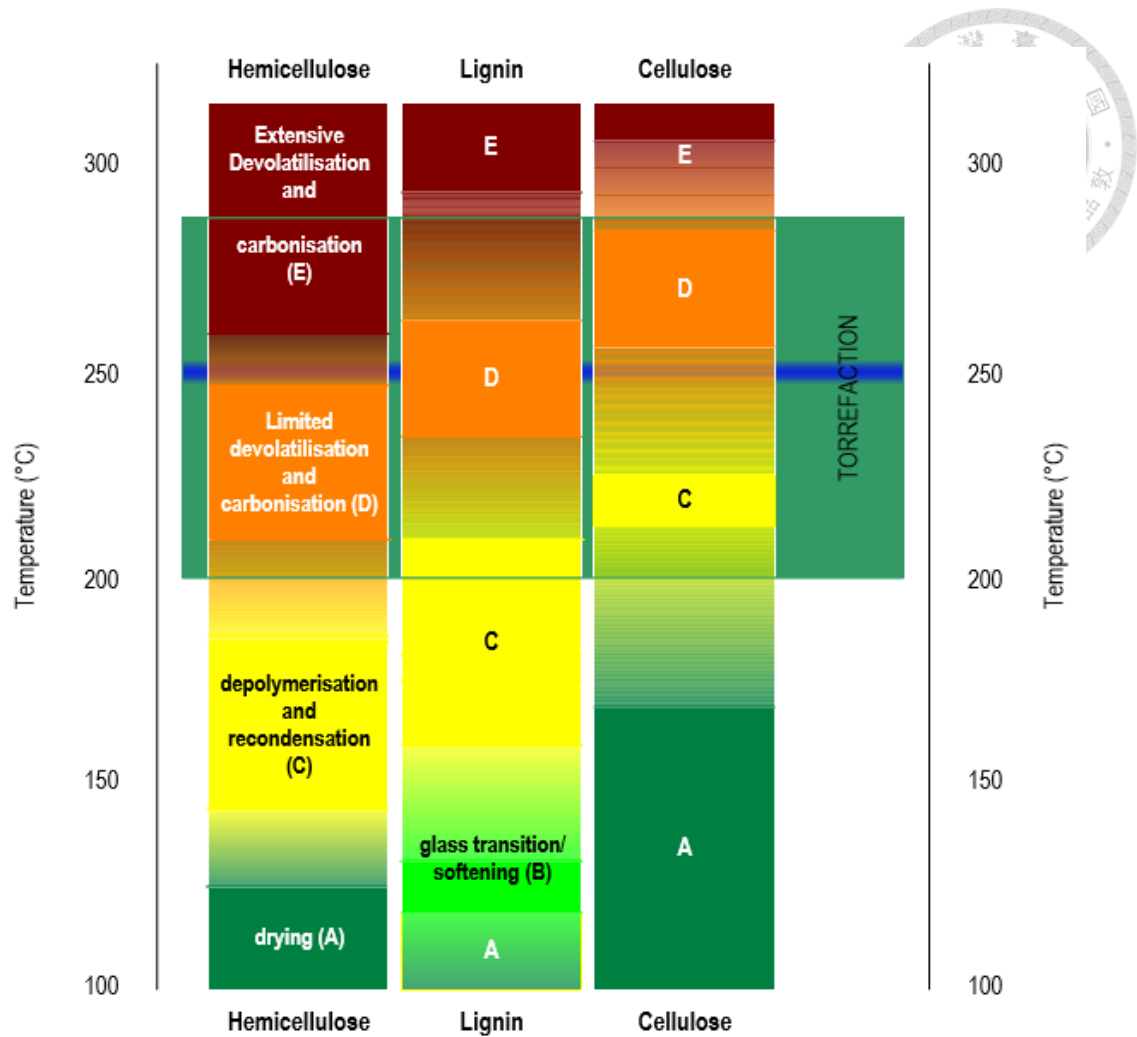


圖 6、木質纖維素材料在熱解前之加熱過程中之主要物理化學現象(Bergman *et al.*, 2005)

Fig. 6 Main physico-chemical phenomena during heating of lignocellulosic materials at pre-pyrolytic conditions (torrefaction). (Bergman *et al.*, 2005)

每種聚合物在焙燒過程中都可以觀察到類似圖 6 的反應規則。在溫度狀態 A 中，生質物發生物理乾燥；當溫度升高到狀態 C 時，聚合物分解，縮短的聚合物在固體結構內凝聚；溫度進一步升高到狀態 D，完整聚合物和在狀態 C 中形成的固體結構產生有限度的脫揮發和碳化。溫度進一步升高到狀態 E，聚合物及在狀態 D 中形成的固體產物產生大量的脫揮發和碳化。對於木質素，還可觀察到狀態 B，

其結構組成發生軟化，變成良好的黏合劑，這對生物質緻密化非常有利。圖 6 藍線將焙燒溫度其分成低溫($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高溫($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)狀態(Bergman *et al.*, 2005)。

一般情形下，半纖維素是最具反應性的聚合物，其次是木質素，而纖維素是最耐熱的。在較低的焙燒溫度下，主要的生質物分解來自半纖維素有限的脫揮發和碳化。對於木質素和纖維素，除了結構中的化學變化之外，則可能有輕微的分解，但是不會有顯著的質量損失。在較高的烘焙溫度下，半纖維素大量分解，產生揮發物與焦炭狀固體產物，木質素和纖維素則發生有限的脫揮發和碳化作用，因此整體反應相形劇烈。總體而言，溫度狀態的轉變是屬於漸進的，在焙燒過程中，大量的脫揮發和碳化仍然被視為是緩慢的過程。溫度轉換狀態取決於生物質的類型和性質，尤其半纖維素的反應性與其分子結構有非常大的關聯，如闊葉樹木材反應就較針葉樹木材更強。一般在半纖維素可觀察到相對劇烈的轉變，但對於木質素和纖維素而言，轉變的發生則相對漸進、不容易觀察到(Bergman *et al.*, 2005)。

2.4 造粒

若是直接將未處理過的木質生質物進行利用，將會有原物料含水率高、研磨性質差、能源密度低等重大的問題存在。這些性質會使得生質物在運送、傳輸以及熱化學轉換等方面消耗過多的成本，並降低後續利用上的效率(蔡佳儒等人，2011)。

造粒可有效減容，降低運輸與儲存成本。造粒係指將粒子透過外加壓力而互相靠近，強迫結合成塊體，當粒子群被壓縮時，會反覆混合與重新排列，歷經鬆散、過渡、壓緊、推移等階段，最後形成緊密狀態。生質物常含有的木質素為一種天然黏合劑，其結構為以苯基丙烷為骨架之網狀大分子，在 70-110 °C 間開始軟化，產生塑性，至 200 °C 以上發生液化，過程中木質素的黏合力將大幅增加；造粒過程可視為一種「熱壓」，透過造粒機施以熱壓，粒子間因受壓而反覆摩擦，局部可能產生高達 150 °C 上的高溫，使木質素軟化，可於未添加黏結劑的情況下製成不易破碎的「顆粒燃料」(許國恩等人，2012)，如圖 7。



圖 7、木質顆粒燃料

Fig.7 Wood pellets.



木質顆粒優點如下(林裕仁，2009)：

- (1) 經高溫壓縮過程所生產木質顆粒之質地堅硬，性質穩定，與石化燃油比較，運輸過程中無危險性，且體積小易於貯存，所佔空間較少，管銷成本相對較低。
- (2) 木質顆粒之比重高於一般木質材料，除具耐燃特性外，其發熱能量效率佳，約為 5kWh/kg，亦即 1 kg 之木質顆粒其發熱能量約等於 0.5 L 之暖氣油料。
- (3) 木質顆粒原料取自木質材料，與其他傳統石化能源比較起來，燃燒後不會增加大氣碳排放量，具環保功能。根據資料顯示，木質顆粒產生 1 MWh 之能量淨釋放 35 kg 之 CO₂，遠低於電能之 935 kg 與暖氣燃油之 375 kg。而在製造過程中其能源使用量僅大約是木質顆粒本身能量含量之 3%。
- (4) 木質材料具再生性，若其來源取自當地，透過良好林木經營管理，原料來源可穩定供應，其價格不致像原油或瓦斯價格易受國際市場波動所影響，較具穩定性。
- (5) 木質顆粒使用方便，燃燒過程煙塵量少，殘留灰分少，於家庭使用時衛生且容易清潔，發電廠使用時設備易於維護。



2.5 活化能

活化能之探討，本研究採用基辛格法與大澤法等 2 種方式計算活化能，兩者皆衍生自阿瑞尼士反應速率關係式並結合 TGA 進行推導，在不清楚反應機制前提下，很適合用來求取活化能。本研究除利用以上 2 種方式計算活化能外，亦直接透過阿瑞尼士反應速率關係式計算出活化能，再比較 3 種活化能數值之差異。

2.5.1 阿瑞尼士反應速率關係式

1889 年，瑞典科學家阿瑞尼士在研究蔗糖水解的速度與溫度之關聯時，用速率常數 k 的自然對數 $\ln k$ 對溫度的倒數 $1/T$ 作圖，得到一條直線。學術上， $\ln k$ (或 $\log k$) 對 $1/T$ 作圖，稱為阿瑞尼士圖。阿瑞尼士圖上的線性關係可表示為：

$$\ln k = \ln A - C/T \quad (1)$$

C 為常數。引入氣體常數 R ，可將這樣的線性關係改寫為：

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

或

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

上面的經驗表示式(2)和(3)，都稱阿瑞尼士反應速率關係式，包括 2 個重要的參數 A 和 E_a ，這 2 個參數通稱阿瑞尼士參數。其中參數 A 稱為 A 因子或指前因子(pre-exponential factor)，與速率常數 k 有相同單位，它來自阿瑞尼士圖上的截距。阿瑞尼士把由圖上斜率導出的能量因子 E_a 稱為活化熱，後來被科學文獻改稱為阿瑞尼士活化能。按照國際純化學和應用化學聯合會 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的觀點， E_a 的準確定義是阿瑞尼士圖上該直線在溫度 T 下的斜率：

$$E_a = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} \quad (4)$$

從活化能的定義(4)看，反應溫度 T 升高，速率常數 k 相應增加， E_a 必為正值，絕大多數的化學反應呈現這樣的趨勢(羅渝然等人，2010)。



2.5.2 生質物熱重分析

前文中提到，生質物有許多轉換成為能源的方式，其中焙燒是在低溫狀況下讓生質物熱解(Pyrolysis)的處理模式；而在探討生質物分解的模式中，TGA 為頗具效率的方式，讓我們了解溫度與生質物分解的關係，進而推算出分解所需的能量，了解使用這種再生能源所需付出的成本。生質物分解是一系列複雜的反應，受到升溫速率、溫度、壓力、遲滯時間、濕度、樣本組成分與顆粒大小等因素影響。Katarzyna (2011)等人利用 TGA 來呈現楊屬植物(*Populus spp.*)在 2、5、10、15 K min⁻¹ 等 4 種不同的升溫速率條件下，其分解所需的能量，並發現其歷經之 3 個階段：水解、主動熱解(Active pyrolysis)及被動熱解(Passive pyrolysis)，而其分解過程又受到木材組成與成分濃度的影響。元素分析結果如表 2(Katarzyna *et al.*, 2011)。

表 2、楊屬植物元素分析結果(Katarzyna *et al.*, 2011)

Table 2 Characteristic of poplar wood (Katarzyna *et al.*, 2011).

Ultimate analysis (wt %)	
C	45.5
H	6.26
N	1.04
O*	47.2

*calculate by difference

而在不同升溫速率下，其 DTG 圖型如圖 8，如同前述，可以觀察到木材熱解的 3 個階段，以及纖維素與半纖維素分解的 2 個峰值(Katarzyna *et al.*, 2011)。

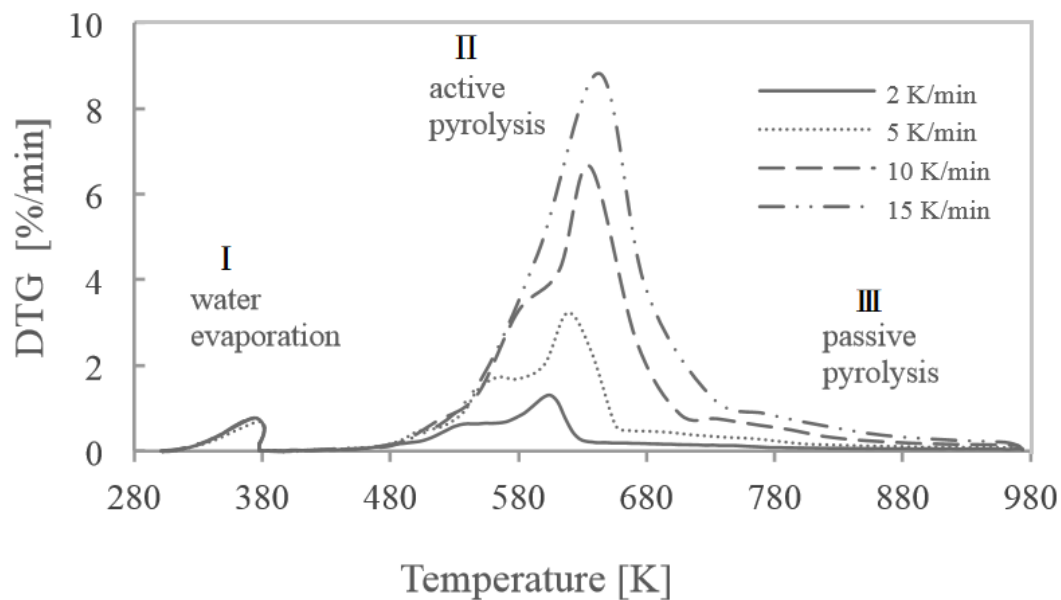


圖 8、楊屬植物在不同加熱速率下之微商熱重分析(I：水解；II：主動熱解；III：被動熱解)(Katarzyna *et al.*, 2011)

Fig. 8 DTG of a poplar wood recorded in nitrogen at different heating rates(I: dehydration; II: active pyrolysis; III: passive pyrolysis)(Katarzyna *et al.*, 2011).

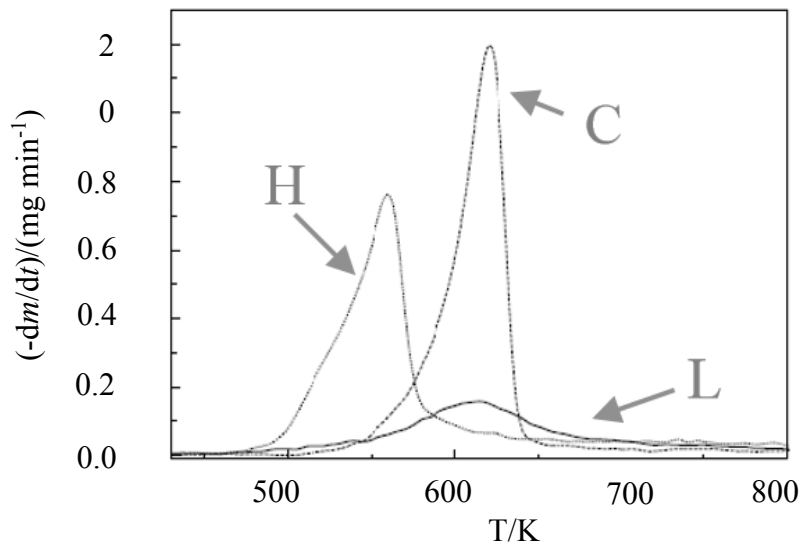


圖 9、纖維素(C)、半纖維素(H)與木質素(L)熱解(Gasparovic *et al.*, 2010)

Fig.9 Pyrolytic decomposition at the heating rate 5 K min⁻¹: hemicelluloses (H)cellulose (C) and lignin (L) (Gasparovic *et al.*, 2010).

Gasparovic (2010)等人亦透過 TGA 來解釋木材的分解，如圖 9 及圖 10，纖維素與半纖維素的分解主要發生在主動熱解階段，熱解溫度分別為 523-653 K 與 473-653 K，而木質素則在主動熱解與被動熱解 2 個階段，都可觀察到其分解發生，溫度範圍為 453-1173 K，且無明顯峰值。

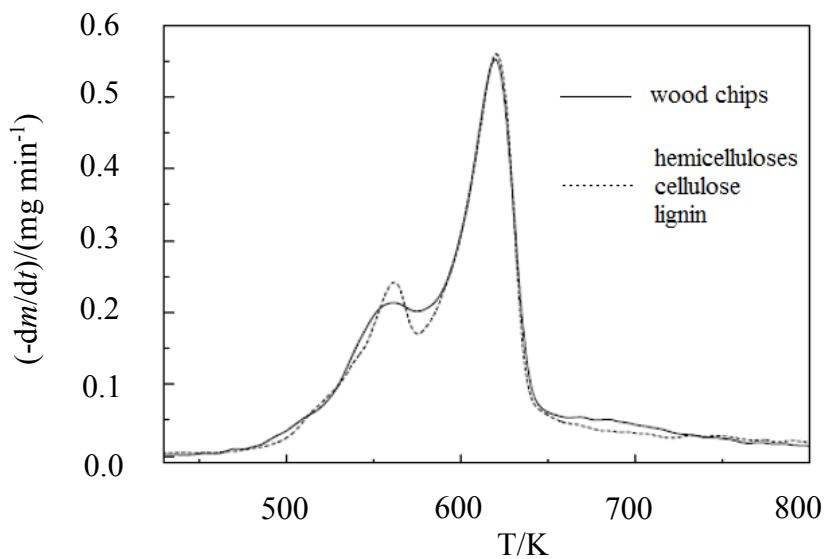


圖 10、木片(實線)與 3 種主成分(虛線)熱解圖(Gasparovic *et al.*, 2010)

Fig.10 Pyrolytic decomposition at the heating rate 5 K min⁻¹ (Gasparovic *et al.*, 2010).



2.5.3 基辛格法與大澤法

基辛格法與大澤法是透過在不同升溫速率試驗中，用升溫速率與熱重分析中峰值溫度的關係作圖，再從其線性方程式之斜率與截距推導出反應之活化能。依據 Katarzyna (2011) 等人整理：

固態反應的動能依式(5)描述：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

其中 α 為一變數，代表樣本的重量損失，其描述如式(6)。

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (6)$$

m_i 為樣本初始重量、 m_a 為熱解過程中重量， m_f 則為熱解後之重量。結合式(5)與(3)獲得式(7)，式(7)已可透過 TGA 結果計算出活化能。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

多數學者以一階反應來描述該反應式，故 $f(\alpha)$ (或 $f'(\alpha) = -1$)可寫成式(8)。

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

結合式(7)與式(8)得式(9)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

在 TGA 試驗不同升溫速率 $\beta = dT/dt$ ，式(9)可改寫成式(10)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

式(10)描述物質隨著時間進行分解，且須透過多組不同的升溫速率來進行。

基辛格法用 $\ln[\beta / T_p^2]$ 對 $1 / T_p$ 作圖， T_p 為 DTG 曲線峰值所對應的溫度，其線性方程式與試驗數值相符，而其斜率等同於 $-E_a/R$ ，截距為 $\ln[AR/Ea]$ ，通常假設其為一階反應式。

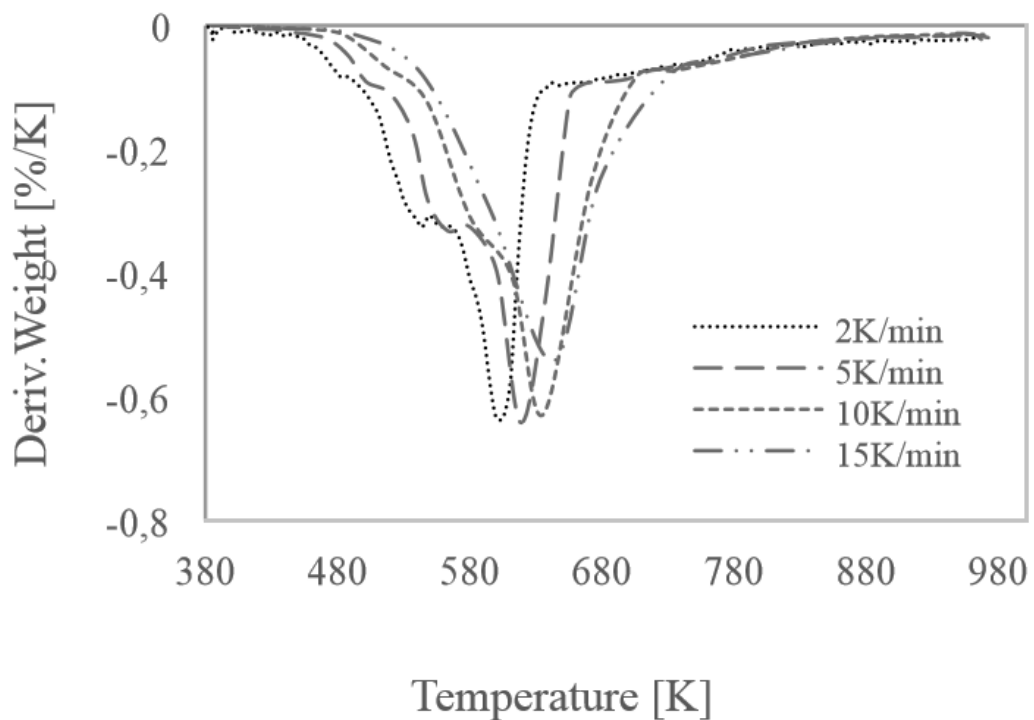


圖 11、楊屬植物在不同升溫速率下之 DTG 曲線(Katarzyna *et al.*, 2011)

Fig.11 The DTG curves of poplar wood recorded in nitrogen at different heating rates (Katarzyna *et al.*, 2011).

依據 Lv (2010) 等人及 Katarzyna(2011) 等人研究，發現 T_p 會隨著升溫速率的增加而上升，熱解的起始與結束溫度也同步上升，且 TG 曲線的位置、最大分解速率都隨著升溫速率而異。從圖 11、12 中可觀察到，TG 圖中最大值所在的點位與 DTG 圖中最小值所在的點位，都隨著升溫速率的上升而往高溫的方向移動。這種現象起因於熱轉移的限制(Heat transfer limitation)，在低加熱速率下，系統提供較大的瞬時熱能，且氣體可能需要較長的時間與爐或樣品的溫度達到平衡。而在同一時間和溫度範圍內，較高的升溫速率反應時間較短，樣品分解所需的溫度也較高，這導致曲線向右位移。

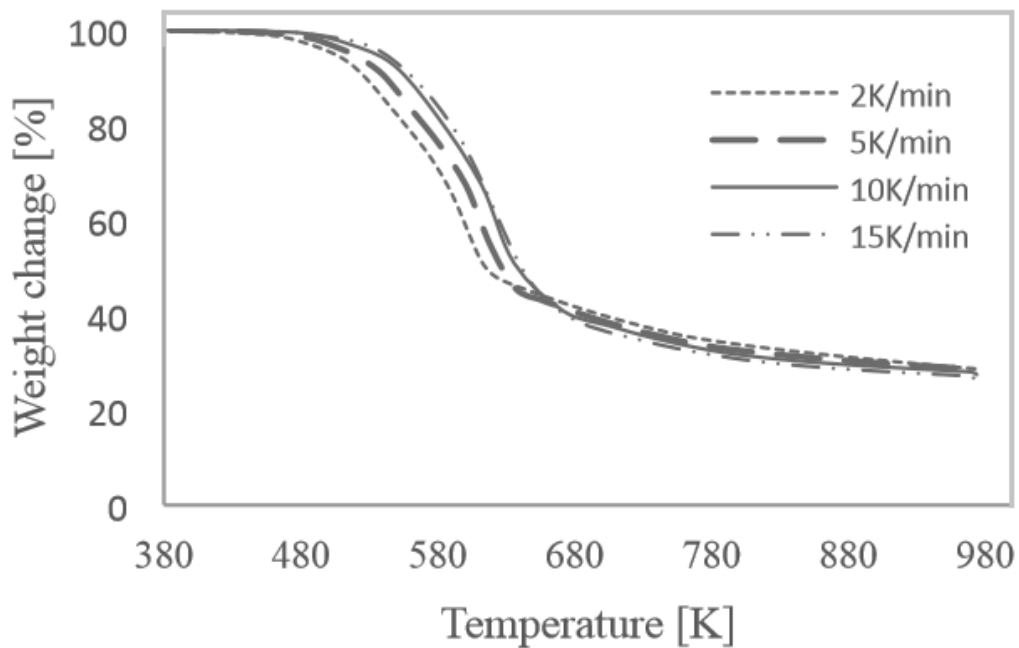


圖 12、楊屬植物在不同升溫速率下之 TG 曲線(Katarzyna *et al.*, 2011)

Fig.12 TG of weight loss curves of poplar wood recorded in nitrogen at 4 heating rates
(Katarzyna *et al.*, 2011).

承上，可以推導出式(11)，利用 T_p ，在不同升溫速率下，可求出活化能：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (11)$$

β ：升溫速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

T_p ：熱重損失時所呈現最大分解量之溫度(K)

A：A 因子(min^{-1})

R：氣體常數(J/mol K)

E：活化能(KJ/mol)



如圖 13，將式(11)中的 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 對 $(1/T_p)$ 作圖，可以得到一條直線，由其斜率 (E/R) 即可求得活化能 E ，進一步由圖形截距得到 $A(\text{min}^{-1})$ ，依此公式可得知生質物經過焙燒後其熱解動力學之變化。

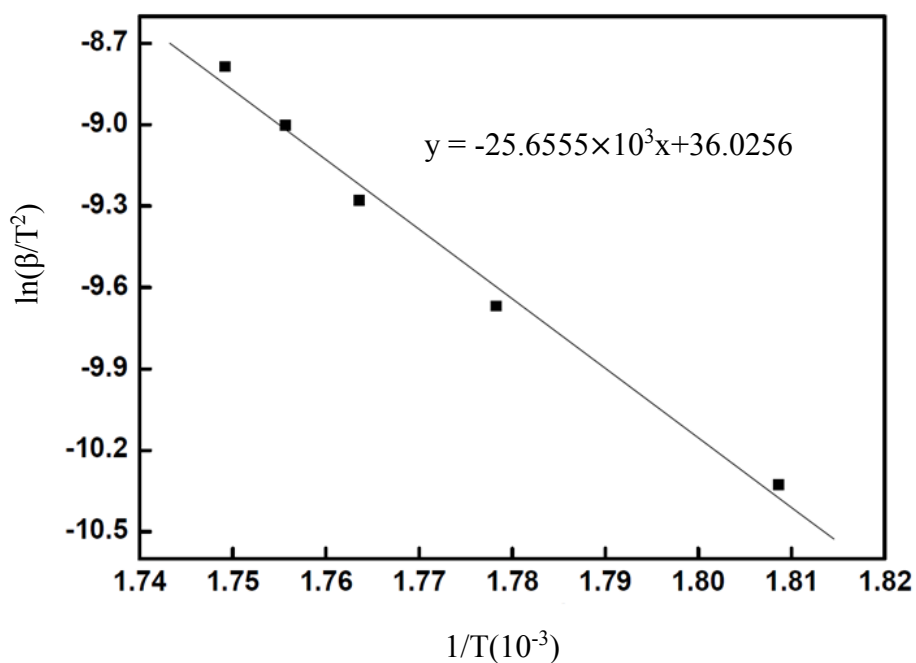


圖 13、基辛格法線性化曲線(Lv *et al.*, 2010)

Fig.13 Linearization curve of Kissinger method (Lv *et al.*, 2010).



表 3 為 Lv (2010) 等人計算基辛格法時所整理之參數值。其中 X 代表 $(1/T_p) \times 10^{-3}$ 。

表 3、基辛格法參數值 (Lv *et al.*, 2010)

Table 3 Parameter values in Kissinger formula (Lv *et al.*, 2010)

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	X^2	βX^2	$\ln(\beta X^2)$
10	552.9	1.8086	3.2712	32.71	-10.33
20	562.4	1.7783	3.1622	63.24	-9.67
30	567.0	1.7636	3.1104	93.31	-9.28
40	569.6	1.7557	3.0824	123.30	-9.00
50	571.7	1.7492	3.0596	152.98	-8.79

大澤法如式(12)，其中 $g(\alpha)$ 為此反應動力學機制的積分函數。相對於基辛格法，大澤法是利用積分的概念來推導出活化能計算式，將式(12)中的 $-\ln(\beta)$ 對 $(1/T_p)$ 作圖，同樣可以得到一條直線，由其斜率 (E/R) 即可求得活化能 E ，進一步由圖形截距得到 A (Lv *et al.*, 2010)。

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.311 - \frac{E}{RT_p} \quad (12)$$

熱解反應通常會伴隨著揮發性物質從樣本表面逸失，為避免這些物質無法順利逸出而造成的局部反應加速，通常會在處於液態氮的低溫狀態下，將樣本研磨成小顆粒狀以增加反應面積。而在實際應用上，即使是相同來源的樣本與控制條件，不同試驗室利用基辛格法作出的試驗結果，其活化能也會有近 10 % 的誤差。為了加強試驗精確度，建議試驗者在 $0.5-10 \text{ K min}^{-1}$ 之升溫速率區間下，重覆試驗來降低試驗結果的誤差 (Roger *et al.*, 2012)。

2.6 回收纖維抄紙

Aue (2003)等人利用碎漿機處理芝加哥市的都市固體廢棄物(Municipal solid waste, MSW)，先將塑膠、玻璃、抹布、提袋等透過篩網分離，剩餘成分製漿後再以自動紙漿成型機造紙，其成品如圖。由於紙漿來自於粗篩，含有大量污染物，包括細砂以及在典型的篩選和清潔過程中應被除去的物質。考慮到這些手抄紙的密度僅 0.423 g/cm^3 及其受污染程度，該團隊認為這種成品之後續利用值得進一步評估。

純粹討論回收纖維抄紙物理性質之文獻較少，多為將纖維加入其他材質以探討其複合物之強度。纖維常與 HDPE、PET、PP 等塑膠類，或是其他木質材料混合做成複合材料，再測試其物理性質。

Mengelglu(2008)等人用農地取得之麥草粉(WF)與回收 HDPE、PP 做成複合板，其抗拉強度、MOR、MOE 如表 4，該試驗未加入膠合劑。雖然不同條件試材強度差異不大，但作者推測麥草粉應在一定程度上加強了 MOR。

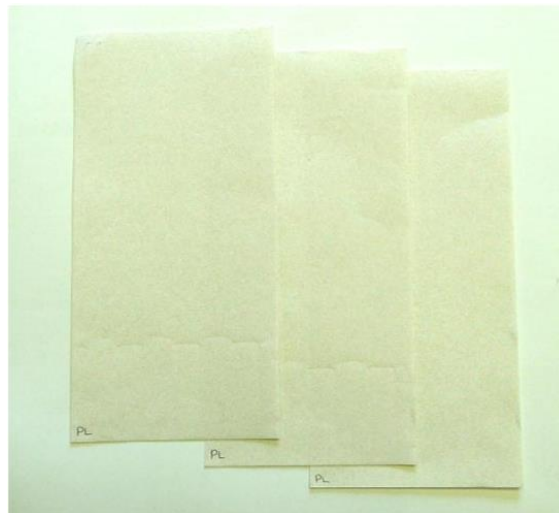


圖 14、都市固體廢棄物抄紙(Aue *et al.*, 2003)

Fig. 14 Handsheets of municipal solid waste. (Aue *et al.*, 2003)

表 4、麥草粉填充回收 HDPE 與 PP 之機械性質(Mengelglu *et al.*, 2008)

Table 4 Mechanical properties of the wheat straw flour filled recycled HDPE and PP thermoplastic composites (Mengelglu *et al.*, 2008).

試材	抗拉強度 (MPa)	抗彎強度 (MPa)	抗彎彈性模數 (MPa)
70 % HDPE+30 % WF	8.11	13.16	802.9
70 % PP+30 % WF	6.42	17.76	703.2
35 % HDPE+35 % PP+30 % WF	6.17	13.25	969.6

Eshraghi (2011)等人則分別將 75 %、50 %及 25 %的廢紙板纖維與木材顆粒用樹脂膠合製成單層粒片板，其 MOR、MOE 及 IB 如表 5。MOR、MOE 的表現會受到壓實率、顆粒形狀與膠合劑多寡等影響。當紙板比例超過 50 %後，MOR、MOE 數值皆有下降趨勢，作者推測紙板纖維排列情形較木材顆粒整齊，故比例未超過 50 %時有助於提升 MOR、MOE；但紙板本身強度比木質顆粒低，故其比例超過 50 %後，會造成強度下降。IB 是板材實用性的重要參考項目之一，結果顯示其隨著紙板比例上升而持續下降，其中比例各 50 %之強度 0.550 MPa 尚符合歐洲標準之最低要求。纖維對內部粘合的負面影響可以紙板纖維的黏合能力降低來解釋，因為紙板纖維具有比木材顆粒更高的表面積，會造成樹脂覆蓋率和粘合能力降低，導致粒片板內部結合力下降。

表 5、MOR、MOE 與內聚強度數值(Eshraghi *et al.*, 2011)

Table 5 values of MOR, MOE and internal bond strength. (Eshraghi *et al.*, 2011)

試材	MOR(MPa)	MOE(MPa)	IB(MPa)
25 %紙板+75 %木粒	24.823	2665.00	0.703
50 %紙板+50 %木粒	26.083	2677.33	0.550
75 %紙板+25 %木粒	21.417	2435.33	0.390

黃耀富(1998)等人以蔗渣纖維混合相思樹木纖維，依不同比例熱壓製成中密度複合纖維板，並檢測其物理性質如表 6。該研究無添加額外膠合劑。結果顯示，隨著蔗渣比例上升，MOR 呈正相關趨勢，且以蔗渣比例 90 %時最大；IB、SHC 表現也較純相思木纖維板為佳，其成板性質均符合日本工業標準 A5906 之標準。

表 6、複合中密度纖維板性質(黃耀富等，1998)

Table 6 The properties of composite medium density fiberboards.

試材	MOR(MPa)	MOE(MPa)	IB(MPa)	SHC(N)
100 %相思木纖維板	13.132	3136	0.382	40
50 %木纖維+50 %蔗渣	19.502	3430	0.441	45
40 %木纖維+60 %蔗渣	19.110	2940	0.441	46
30 %木纖維+70 %蔗渣	19.796	3234	0.441	50
20 %木纖維+80 %蔗渣	22.344	3136	0.451	47
10 %木纖維+90 %蔗渣	24.108	3626	0.510	44





第 3 章 材料與方法

3.1 試驗架構

本研究主要重點在於探討垃圾蒸煮物與稻草 2 種生質廢棄物經過焙燒及抄造紙板後之能量與力學表現，試著瞭解這些生質物在作為燃料使用或材料使用方面，是否具有發展潛力，期為環境永續貢獻心力。

試驗架構如圖 15 所示，生質廢棄物於焙燒前後會進行木化分析、元素分析及熱質分析等，以利瞭解其成分對於試驗結果之影響與焙燒前後之差異。垃圾蒸煮物進行 250、270 及 290 °C 之焙燒處理，並分別持溫 60、75 及 90 min；稻草廢棄物則進行 270、280 及 290 °C 之焙燒處理，持溫 60 min。2 種生質物經焙燒處理後可視為生質煤，稻草則另進行熱重分析探討焙燒前後活化能差異。篩選後垃圾蒸煮物亦以環模式擠壓造粒機進行造粒，觀察垃圾纖維造粒表現。另一方面，採用 CNS11212 物理試驗用手抄紙之方式，利用手抄紙機混合不同比例之垃圾蒸煮纖維與發酵後稻草抄造紙板，並做後續物理強度之檢測。

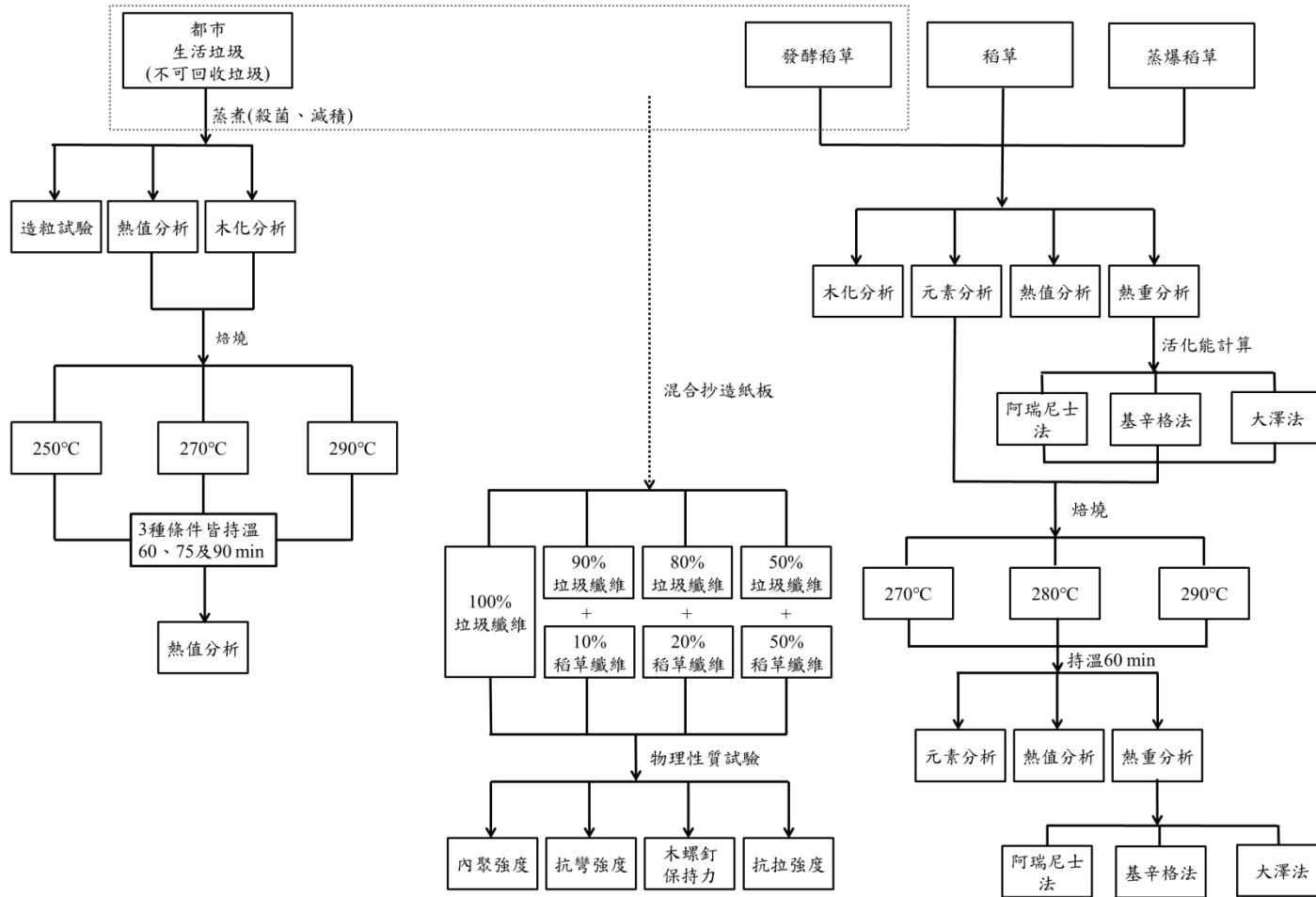


圖 15、本研究試驗架構

Fig. 15 Framework of this study.



3.2 試驗材料

3.2.1 垃圾蒸煮物

試驗採用經過 155°C、30min 蒸煮處理過後之垃圾蒸煮物，採集自宜蘭市一般生活垃圾，如圖 16。



圖 16、宜蘭市一般生活垃圾

Fig. 16 Municipal solid waste of Yilan city.

3.2.2 稻草、蒸爆後稻草及發酵後稻草

試驗使用取自行政院原子能委員會核能研究所之稻草、蒸爆處理後稻草及發酵處理後稻草，如圖 17-19。



圖 17、稻草

Fig.17 Straw.



圖 18、蒸爆後稻草

Fig.18 Straw processed with steam explosion.



圖 19、發酵後稻草

Fig.19 Straw after fermentation.

3.3 垃圾纖維造粒試驗

本研究採用咏明機械工業環模造粒機 YMHP-15，所使用環模之孔洞長 40 mm、直徑 6 mm，長徑比為 6.7，如圖 20。造粒程序如圖 21 所示，將事先烘至絕乾之垃圾蒸煮物調整水分至 20 % 左右，初步篩分大尺寸之雜質後再進行投料。通過造粒機擠壓成型，其環模孔洞長 40 mm、直徑 6 mm，需先將環模內部填滿充足的量，才能利用機械壓力將生質物經由孔洞擠壓排出，造粒機之電流不可高於 40 A，若是電流過高，內部容易過熱導致造粒機故障。

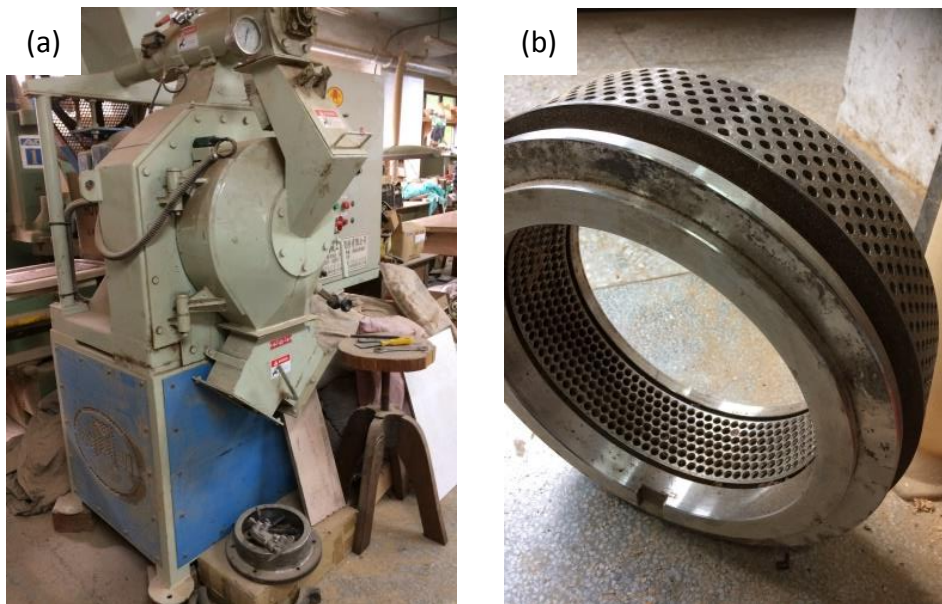


圖 20、試驗用環模造粒機(a)與其環模(b)(YMHP-15)

Fig.20 Ring die pellet mill (a) and the ring die (b) of experiment.(YMHP-15)

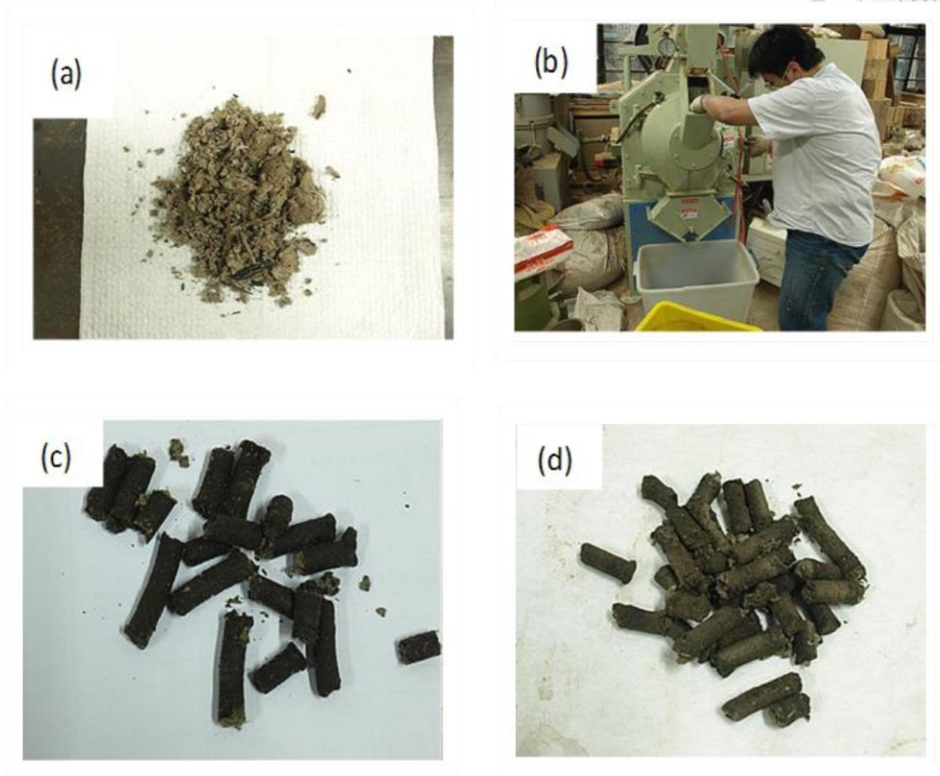


圖 21、造粒程序(a)造粒前垃圾蒸煮物(含水率 $< 10\%$) (b)投料造粒 (c)造粒成品
(d)乾燥後成品

Fig.21 Procedure of pelleting. (a) Autoclaved municipal solid waste before pelleting(MC $< 10\%$) (b) Pelleting (c) Product of pelleting (d) Pellets after drying

3.4 焙燒處理

圖 22 為本研究使用之管狀加熱反應爐，為勇發科技股份有限公司自行開發組裝，焙燒過程會取 15 g 生質物放置於加熱反應爐內，爐內具石英材質所構成之夾層，使生質物於爐內能穩定加熱。反應爐內部溫度會經由熱電偶測溫計進行監控，升溫速率控制在 $6-8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保持缺氧狀態，後加熱至 $200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，持溫 60-120 min 並靜置冷卻，使生質物降至常溫。焙燒產物會進行研磨及過篩處理，將尺寸磨至直徑 $\leq 0.42\text{ mm}$ ，以方便其他性質分析測定。



圖 22、反應爐

Fig.22 Torrefaction equipment.



3.5 性質測定

3.5.1 元素分析

利用燃燒管將樣品包裹於錫囊內，置於圓盤形供給器上，依序放入 1000°C 之燃燒管內，在錫的助燃下使樣品完全燃燒，以銅行還原反應生成 N_2 、 SO_2 、 CO_2 及 H_2O 之混合物，再由分離管進行成分分離，最後利用熱導偵測器測定 N、S、C、H 及 O 等元素之重量百分比，圖 23 為試驗所使用之元素分析儀。



圖 23、元素分析儀(Heraeus, varioIII-NCS)

Fig.23 Elemental analyzer (Heraeus, vario III-NCS).



3.5.2 木化分析

(1) 醇苯萃取物測定

依照行政院經濟部標準檢驗局公告之 CNS4713 木材中乙醇甲苯萃取物試驗法進行，萃取物成分包括蠟、油脂、樹脂及單寧與部分不溶於乙醚之物質。試樣中乙醇甲苯萃取物之含量(%)計算如式(13)：

$$\text{萃取物含量(\%)} = \frac{\text{絕乾萃取物質量}}{\text{萃取前絕乾試樣質量}} \times 100 \quad (13)$$

(2) 全纖維素含量

依照行政院經濟部標準檢驗局公告之 CNS6948 紙漿用天然纖維原料之全纖維素試驗法(亞氯酸鹽法)進行，目的是將生質物中的木質素、萃取物及其他非纖維素物質去除，其所殘留下之半纖維素與纖維素總量即為全纖維素，如式(14)。

$$\text{全纖維素含量(\%)} = \frac{(H-L)(100-F)}{V} \times 100 \quad (14)$$

其中 F 為試樣經溶劑萃取之百分率(%)、V 為試樣經溶劑萃取後之絕乾質量(%)、H 為乾燥後濾杯中全纖維素質量、L 為全纖維素中灰分質量。

(3) 木質素含量

生質物之酸不溶性木質素測定如式(15)。依照行政院經濟部標準檢驗局公告之 CNS 14907 木材中酸不溶性木質素試驗法進行，本木質素(Klason lignin)即不含抽出成分的木材中，不溶於 72% 硫酸之組成分。

$$\text{酸不溶性木質素含量(\%)} = \frac{\text{酸不溶性木質素質量}}{\text{溶劑萃取前絕乾試樣質量}} \times 100 \quad (15)$$

3.5.3 熱值

使用儀器為臺大生技中心之熱卡計 PARR-1261 (圖 24 及圖 25)，其試驗流程為：將樣品取大約 1 g 放置坩堝內，並確保鎳鉻絲有碰觸到試料，並鎖進充滿氧氣之高壓瓶罐中並點火燃燒，其釋放的燃燒熱藉外部水浴所吸收而造成溫度上升，並使用初始燃料的重量及溫度差，透過微處理器精準快速的計算其熱值，圖 26 為其內部示意圖。



圖 24、熱卡計(PARR-1261)

Fig.24 Hot card meter (PARR-1261).



圖 25、水循環設備

Fig. 25 Equipment of water cycle.

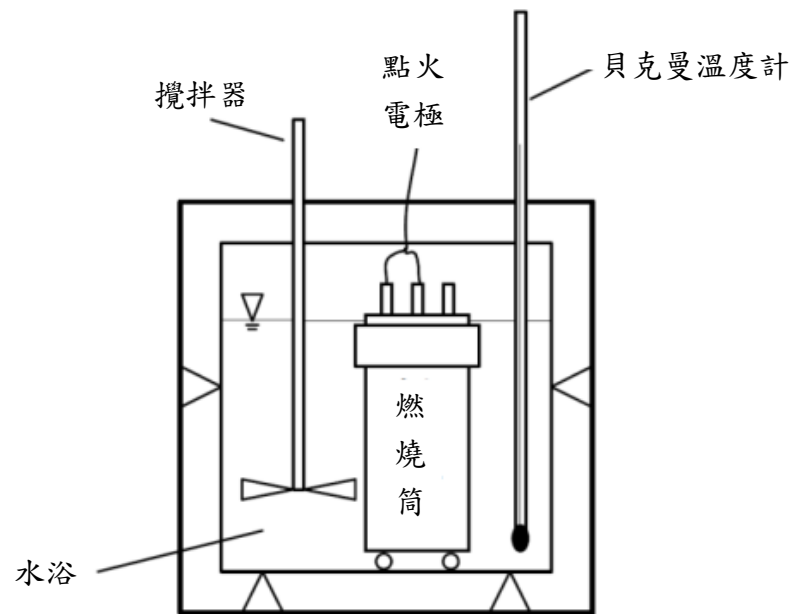


圖 26、熱值測定示意圖

Fig.26 Schematic of measuring calorific value.



3.5.4 熱重分析

使用型號為 TA Instrument 5100 (圖 27)，經由生質物與焙燒碳之熱解來比較纖維素、半纖維素及木質素 3 種主成分之變化。一般取樣品約 5 mg 放置於托盤之上，升溫速率可以設定 5、10 °C min⁻¹ 等條件，在常溫 (25-30 °C) 含氧的環境之下進行升溫，空氣流速為 50 mL min⁻¹，升溫至 600 °C 使生質物完全熱解，而將 TGA 經一次微分後所得之 DTG 圖，可易於判斷熱解時樣本成分的變化。



圖 27、熱重分析儀(TA instrument 5100)

Fig.27 Equipment of TGA (TA instrument 5100).

3.5.5 抄板試驗

本研究依據 CNS 11212 物理試驗用手抄紙抄造法之標準檢驗進行，而蒸煮垃圾中大約含有 70 %纖維素，且混有大部分難以篩分的雜質，因此抄造時，基重不能以一般手抄紙 (1.2 g/張) 為準，所以取量上以約為抄造基重 5 倍以上，以確保不會因為雜質過多而導致不易成型。量測一定量之纖維先行浸泡在桶中 4 hr 以上，使其充分吸水叩解後，去除漂浮在上層之雜質，再利用圖 28 的小型散漿機充分散漿。散漿後如圖 29 所示，用 1 L 量桶取漿料，依照表 7 比例混和，使用手抄紙機抄造後，將其放置於室溫下經由風扇將其水分吹乾。



圖 28、散漿機

Fig.28 Pulper.



圖 29、散漿後之垃圾纖維

Fig.29 Waste fiber after pulping.

表 7、本研究抄板種類代號(W：垃圾纖維；S：稻草)

Table 7 Symbol of the papers (W: Waste; S: Straw).

比例(%)	W10	W9S1	W8S2	W5S5
垃圾纖維(W)	100	90	80	50
稻草 (S)	0	10	20	50

3.5.6 檢測紙板物理性質

在進行力學試驗前，皆參照 CNS9909，將試片放置在通風良好的室內 7 天以上，調製至氣乾狀態。

3.5.6.1 密度試驗

依照 CNS9909 之檢驗測得其密度，如式(16)。

$$\text{密度(g/cm}^3\text{)} = \frac{m}{v} \quad (16)$$

m：試片質量(g)

v：試片體積(cm³)

3.5.6.2 內聚強度試驗

依照 CNS9909 之標準，如圖 30 所示之鋼或鋁塊上膠合試片，於版面垂直方向施加拉伸載重，測定試片剝離之最大載重(P)，拉伸載重速度為 2 mm min⁻¹，依式(17)計算內聚強度。

$$\text{內聚強度(N/mm}^2\text{)} = \frac{P}{b \times l} \quad (17)$$

P：試片剝離破壞之最大載重(N)

b：試片寬度(mm)

l：試片長度(mm)

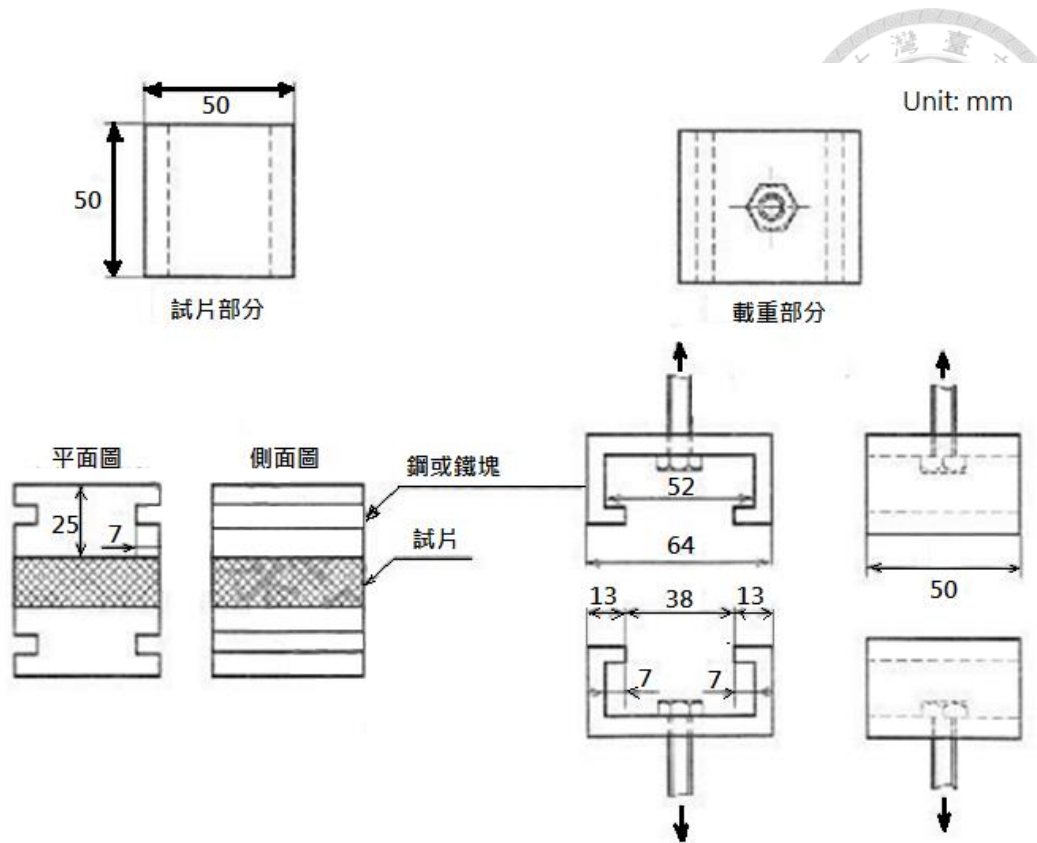


圖 30、內聚強度試驗示意圖(CNS9909)

Fig.30 Schematic of internal bond strength test (CNS9909).

3.5.6.3 抗彎強度試驗

依照 CNS9909 之標準，如圖 31 之裝置，由試片表面施加平均變形速度約 10 mm min^{-1} 之載重，測定其最大載重(P)，並依式(18)計算試片之抗彎強度，取其中最小值來做為 MOR，另亦計算其 MOE。

$$\text{抗彎強度(N/mm}^2\text{)} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (18)$$

P：最大載重(N)

l：跨距(mm)

b：試片寬度(mm)

h：試片厚度(mm)

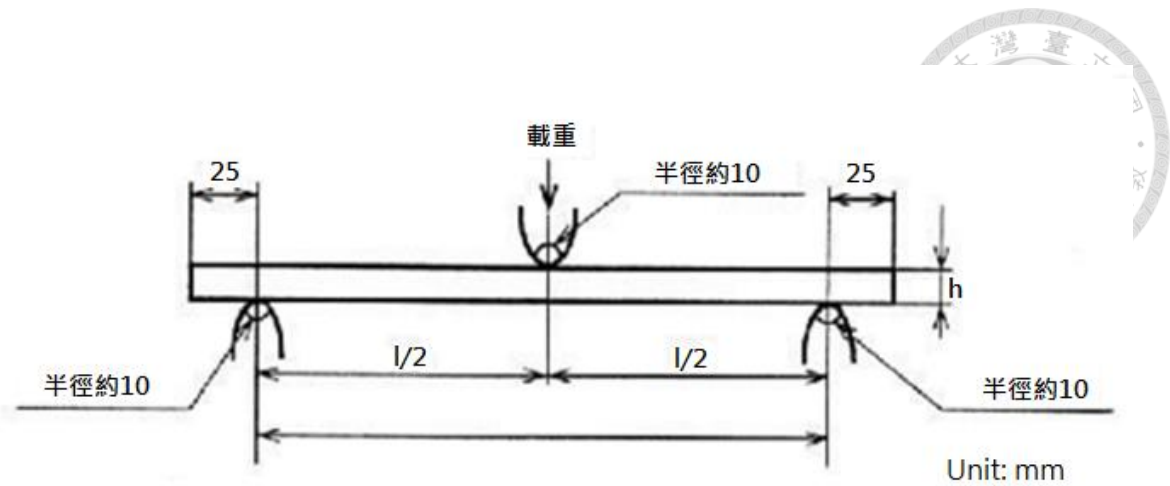


圖 31、抗彎強度試驗示意圖(CNS9909)

Fig. 31 Schematic of bending test (CNS9909).

3.5.6.4 螺釘保持力試驗

參考 CNS9909，取直徑 2.7 mm、長 16 mm 之螺釘，於方形試材正中央垂直旋入螺旋部，如圖 32。固定試片後，利用試驗機垂直拔起木螺釘，拉伸載重速度為 2 mm min^{-1} ，測定其所需之最大載重。

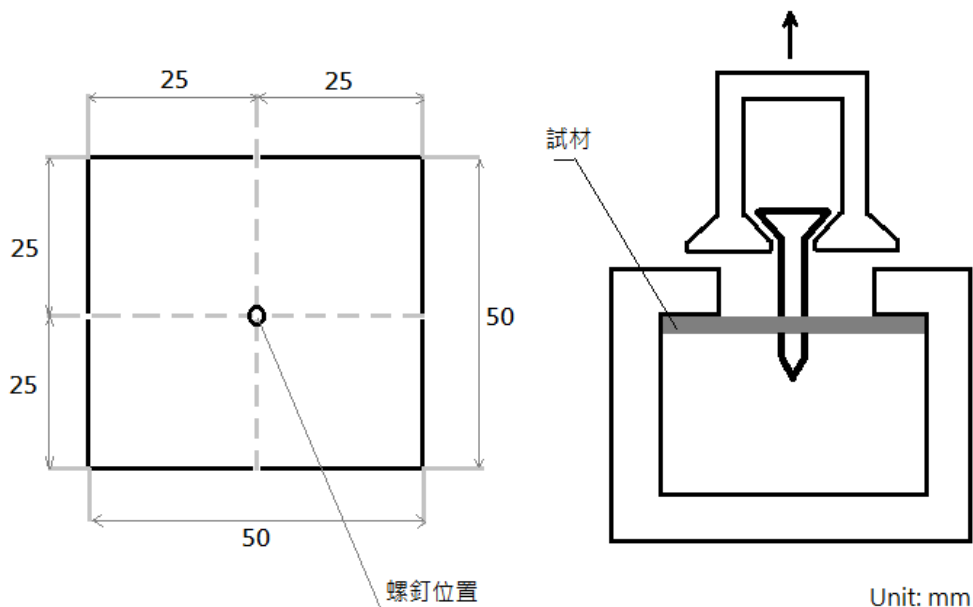
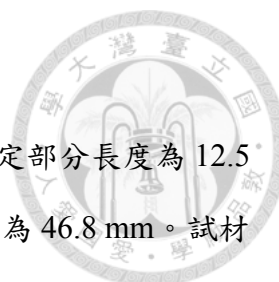


圖 32、螺釘保持力試驗示意圖

Fig. 32 Screw holding capacity test.



3.5.6.5 抗拉強度試驗

參考 CNS456 之試材設計方式，將試材設計如圖 33，測定部分長度為 12.5 mm、寬度 15.6 mm，圓弧部分長度為 9.375 mm，曲率半徑為 46.8 mm。試材測定部分之兩端，製作成破壞會發生在測定部分中央之形狀。固定試材後，利用試驗機夾住試材兩端，拉伸載重速度設定為 2 mm min^{-1} ，測定其所需之最大載重(P)，抗拉強度依式(19)計算。

$$\text{抗拉強度(MPa)} = \frac{P}{A} \quad (19)$$

P：最大載重(N)

A：試材測定部分之斷面積(mm^2)

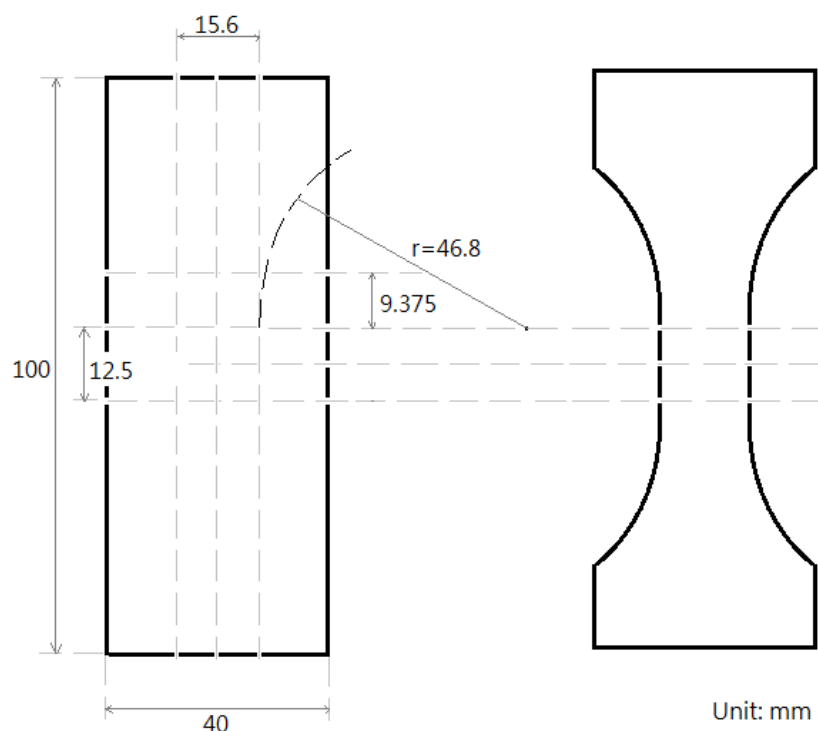


圖 33、抗拉強度試材示意圖

Fig.33 Test material of tensile strength test.





第 4 章 結果與討論

4.1 造粒試驗

經由初步人工篩分且烘乾多餘之水分之垃圾纖維，在造粒時還是需要加給水分調整濕度，讓濕度維持在 20-25 % 左右。若水分含量過高，則成形時會因為水分過多而造成結構鬆散、硬度不足，不易維持形狀；而水分過少則出料時，會因為水分不足成粉狀而不易成型，造粒成品如圖 34。



圖 34、顆粒狀垃圾蒸煮物

Fig.34 Pellet of waste.

造粒後的顆粒堅牢度指數(Pellet durability index, PDI)極為重要，堅牢度指數是衡量顆粒在運送過程中抵抗破碎的相對能力。垃圾纖維造粒的顆粒堅牢度指數可能很難達到工業要求 ($PDI \geq 95\%$)，且垃圾蒸煮物與一般木材成分不同，木質素含量較低，而木質素在造粒過程中扮演重要的角色，可以幫助顆粒彼此間緊密聚合。或許可利用黑液混合垃圾纖維，以彌補木質素之闕漏，但黑液的 pH 值高，可能會造成模具損壞，試驗時須列入考量。



4.2 木化分析

木化分析結果如表 8，垃圾纖維(W)之纖維素含量將近 70%，木質素含量則約在 10%以下，主要是因垃圾中的文化用紙，在製程中已經移除大部分的木質素；而稻草(S)與蒸爆後稻草(SS)在成份上差異並不明顯，但發酵後稻草(FS)中之木質素含量很高，超過 50%，且纖維素含量則較低，主要是因為進行酒精發酵之原因，纖維素大部分被轉化為酒精，因此木質素則大量被保留。

表 8、木化分析結果

Table 8 Results of wood chemical analysis.

試材	醇苯 (%)	全纖維素 (%)	α -cellulose (%)	木質素 (%)	灰分 (%)
W	5.59	67.84	37.37	8.59	16.67
S	6.10	67.00	45.70	25.50	10.81
SS	13.70	67.40	50.10	19.95	10.11
FS	14.70	39.20	23.40	53.6	11.12

4.3 元素分析

本研究於各生質物代號前加 T 代表經過焙燒。從表 9 之元素分析結果來看，稻草經 270 °C 焙燒後碳含量均增加，氫及氧含量均減少。

表 9、焙燒 270 °C 稻草元素分析結果

Table 9 Conclusion of elemental analysis of 270 °C torrefied straw.

試材	N(%)	C(%)	S(%)	H(%)	O(%)	O/C	H/C
S	0.88	41.83	0.76	5.82	50.72	0.91	1.67
TS	0.85	43.20	0.44	5.71	49.80	0.86	1.58
SS	1.05	41.80	1.09	5.52	50.55	0.91	1.58
TSS	1.07	42.05	1.00	5.05	50.84	0.91	1.44
FS	1.86	45.57	0.45	5.27	46.85	0.77	1.39
TFS	2.02	45.80	0.40	5.26	46.52	0.76	1.38

元素分析之結果對照范氏圖(圖 35)，結果越趨於左下角區塊，整體性質接近於燃煤，有助於後續能源利用。

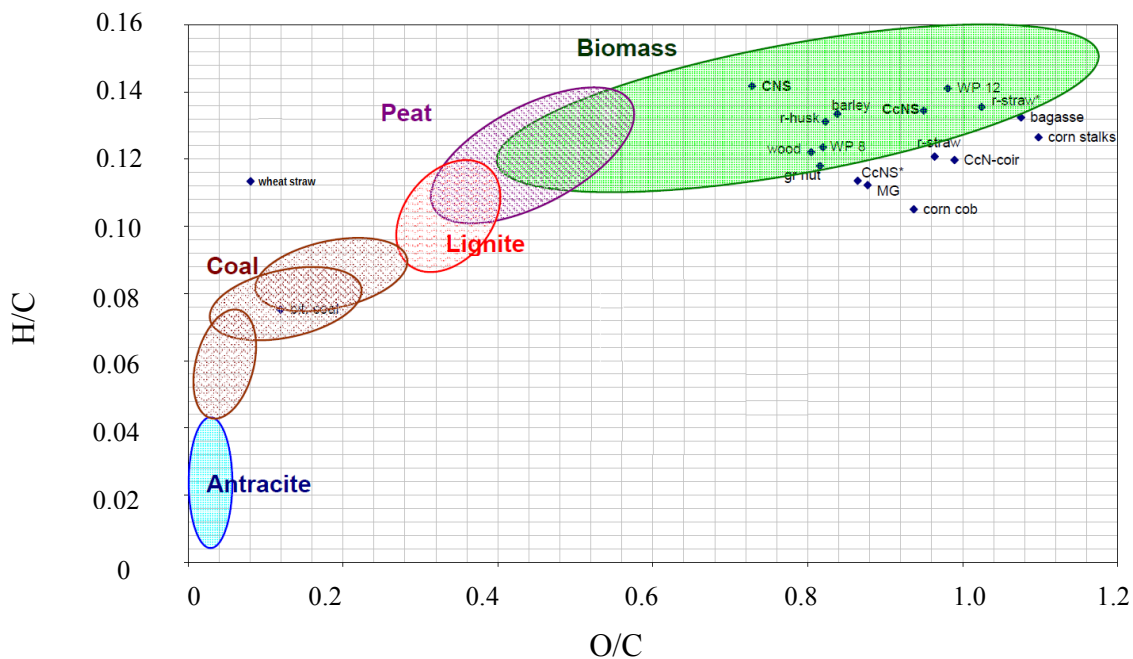


圖 35、范氏圖 (Alberto, 2008)

Fig.35 Van Krevelen diagram for different solid fuels (Alberto, 2008).



4.4 熱值分析

焙燒後垃圾纖維之熱值與能量密度如表 10 所示，在 250 °C 之焙燒條件下，持溫時間從 60 min 延長至 90 min，焙燒效果均不是很好，能量密度均小於 1。在 270 °C 焙燒條件下，能量密度可以提升將近 5 %。在 290 °C 之焙燒條件下，熱值與能量密度也都有所提升。溫度高低與持溫時間長短會影響整體能源的投入，約略在升溫 270 °C 左右，持溫 60 至 75 min 對垃圾纖維之焙燒效果、能量投入及節省時間最好。

表 10、焙燒後垃圾纖維之熱值與能量密度

Table 10 Calorific values and energy densities of torrefied waste fibers.

項目	熱值 (kcal/g)	Mass yield(M) (%)	Energy yield(E) (%)	Energy density (E/M)
raw155 °C	4,176	NA	NA	NA
250°C -60 min	4,167	90	89.81	0.99
270°C -60 min	4,303	85	87.60	1.03
290°C -60 min	4,194	85	85.37	1.00
250°C -75 min	3,666	90	79.02	0.88
270°C -75 min	4,337	85	88.29	1.04
290°C -75 min	4,281	85	87.15	1.03
250°C -90 min	4,127	90	88.95	0.99
270°C -90 min	4,260	90	91.82	1.02
290°C -90 min	4,384	85	89.24	1.05



4.5 焙燒

經焙燒過後之稻草(TS)、蒸爆後稻草(TSS)及發酵後稻草(TFS)，其熱值與能量密度結果如表 11。熱值部分均隨著溫度升高而提升，稻草部分在焙燒 280 °C 以上後，其焙燒後重量損失比起蒸爆後稻草與發酵後稻草還要來的多，而在能量密度部分，儘管焙燒後熱值有所提升，但是整體的能量密度在焙燒 290 °C 時，卻都不增反減，因此稻草的焙燒效果並不是很好。

表 11、焙燒後稻草之熱值與能量密度

Table 11 Calorific values and energy densities of torrefied straw.

項目	熱值 (kcal/g)	Mass yield(M) (%)	Energy yield(E) (%)	Energy density (E/M)
S	4,166	NA	NA	NA
TS 270 °C -60 min	4,084	93	94.87	1.02
TS 280 °C -60 min	4,185	83	82.62	0.99
TS 290 °C -60 min	4,738	74	65.07	0.88
SS	3,943	NA	NA	NA
TSS 270 °C -60 min	3,945	87	86.96	0.99
TSS 280 °C -60 min	4,011	89	87.49	0.98
TSS 290 °C -60 min	4,149	91	86.48	0.95
FS	4,465	NA	NA	NA
TFS 270 °C -60 min	4,425	85	85.77	1.01
TFS 280 °C -60 min	4,401	89	90.29	1.01
TFS 290 °C -60 min	4,578	81	79.00	0.98



4.6 活化能

4.6.1 基辛格法活化能

依照基辛格法，將稻草(S)、蒸爆稻草(SS)、發酵稻草(FS)以 5 種不同升溫速率進行試驗，其 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 與 $(1/T_p)$ 作圖如圖 36，迴歸方程式如表 12。由其直線斜率(E/R)即可求得活化能 E，進一步由圖形截距得到 A (min^{-1})。

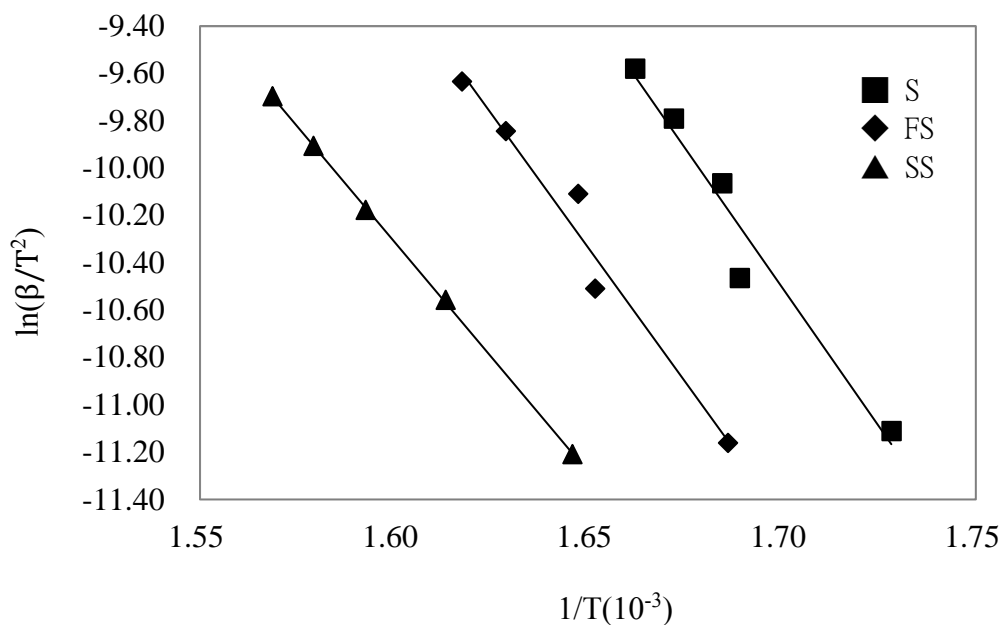


圖 36、稻草纖維之基辛格法迴歸圖

Fig.36 Regression graph of straw fiber by Kissinger method.

表 12、稻草纖維之基辛格法迴歸方程式

Table 12 Regression equations of straw fiber by Kissinger method.

項目	迴歸方程式	R ² 值
S	$y = -23.521x + 29.482$	0.9594
SS	$y = -19.473x + 20.847$	0.9998
FS	$y = -22.663x + 27.059$	0.9676



接著為 3 種稻草進行焙燒後之活化能測定。首先是焙燒後稻草(TS)，其線性如圖 37，迴歸方程式如表 13。焙燒 270 °C 與 290 °C 稻草線性關係都極為顯著， R^2 值 >0.95 ，但焙燒 280 °C 稻草 R^2 值只有 0.7204。

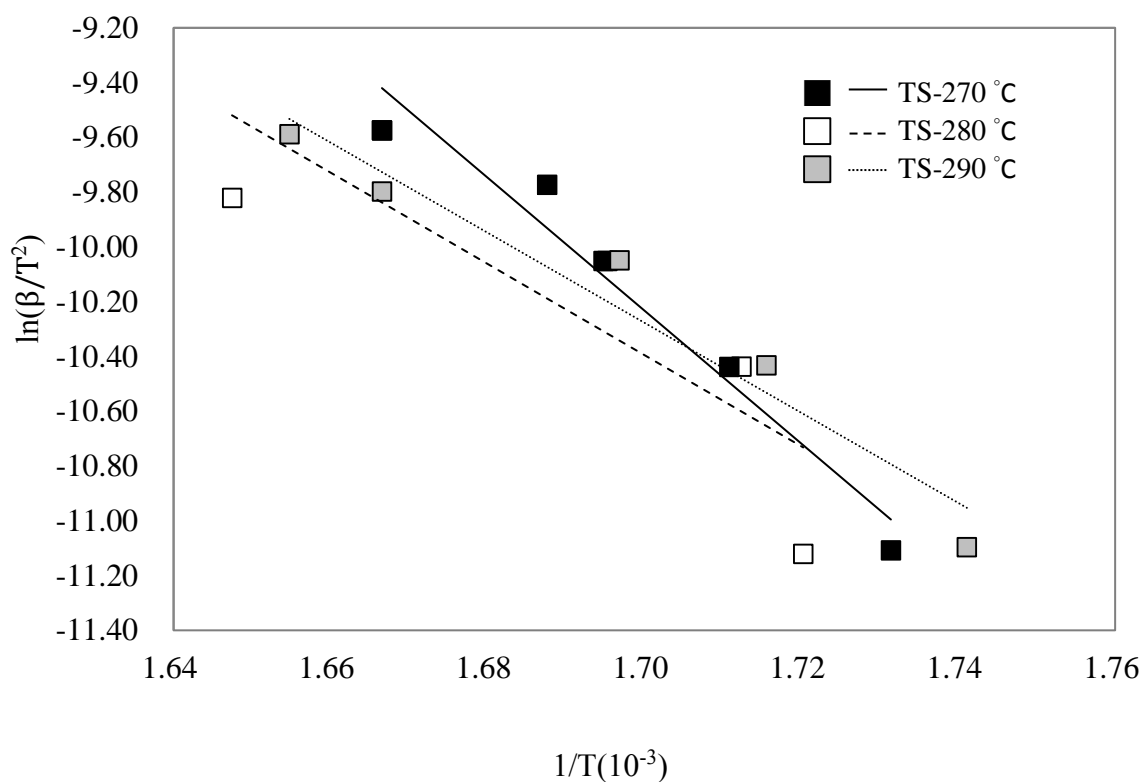


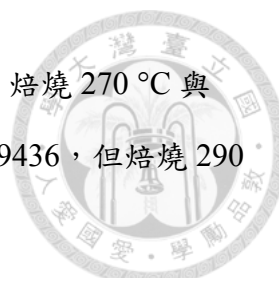
圖 37、焙燒稻草纖維之基辛格法迴歸圖

Fig.37 Regression graph of torrefied straw fiber by Kissinger method.

表 13、焙燒稻草纖維之基辛格法迴歸方程式

Table 13 Regression equations of torrefied straw fiber by Kissinger method.

項目	迴歸方程式	R^2 值
TS -270 °C	$y = -24.285x + 31.052$	0.9540
TS -280 °C	$y = -16.659x + 17.925$	0.7204
TS -290 °C	$y = -16.445x + 17.680$	0.9510



焙燒蒸爆稻草(TSS)，其線性如圖 38，迴歸方程式如表 14。焙燒 270 °C 與 280 °C 蒸爆稻草線性關係都極為顯著，R² 值分別為 0.9931 與 0.9436，但焙燒 290 °C 蒸爆稻草 R² 值只有 0.8144。

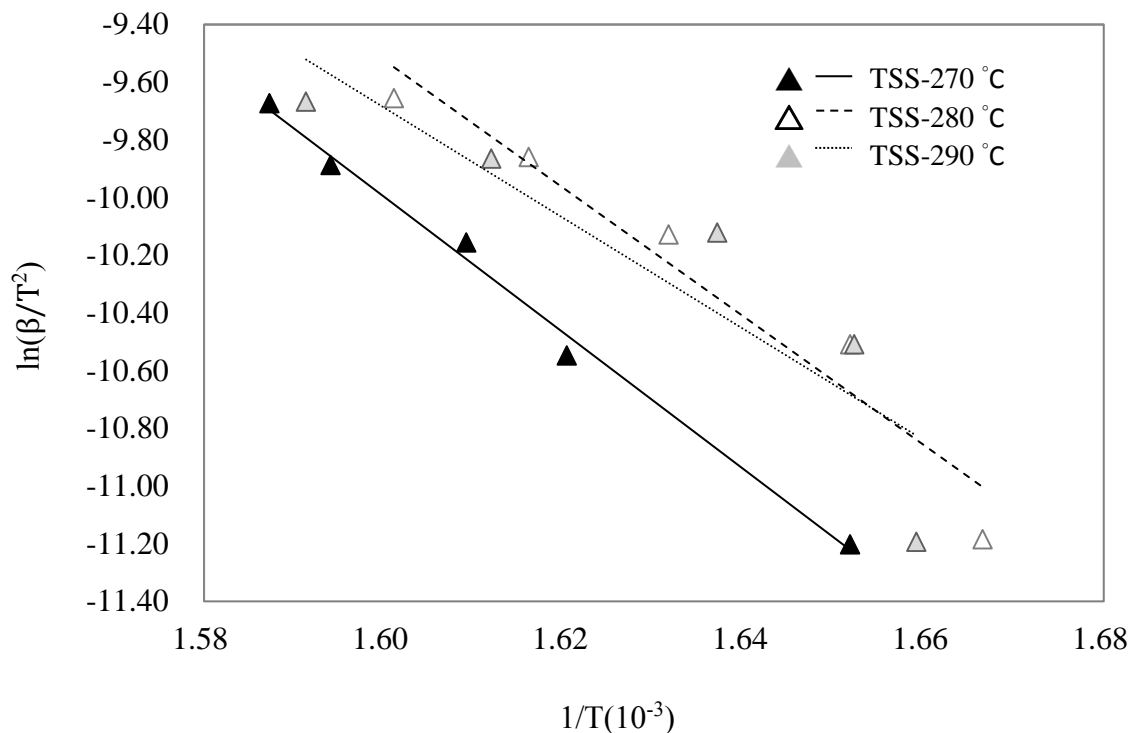


圖 38、焙燒蒸爆稻草纖維之基辛格法迴歸圖

Fig.38 Regression graph of torrefied straw processed with steam explosion by Kissinger method.

表 14、焙燒蒸爆稻草纖維之基辛格法迴歸方程式

Table 14 Regression equations of torrefied straw processed with steam explosion by Kissinger method.

項目	迴歸方程式	R ² 值
TSS -270 °C	$y = -23.636x + 27.820$	0.9931
TSS -280 °C	$y = -22.244x + 26.066$	0.9436
TSS -290 °C	$y = -19.22x + 21.064$	0.8144



焙燒發酵稻草(TFS)，其線性如圖 39，迴歸方程式如表 15。焙燒後發酵稻草 R² 值皆在 0.9 以上，其中焙燒 280 °C 發酵稻草 R² 值最低，為 0.9085。

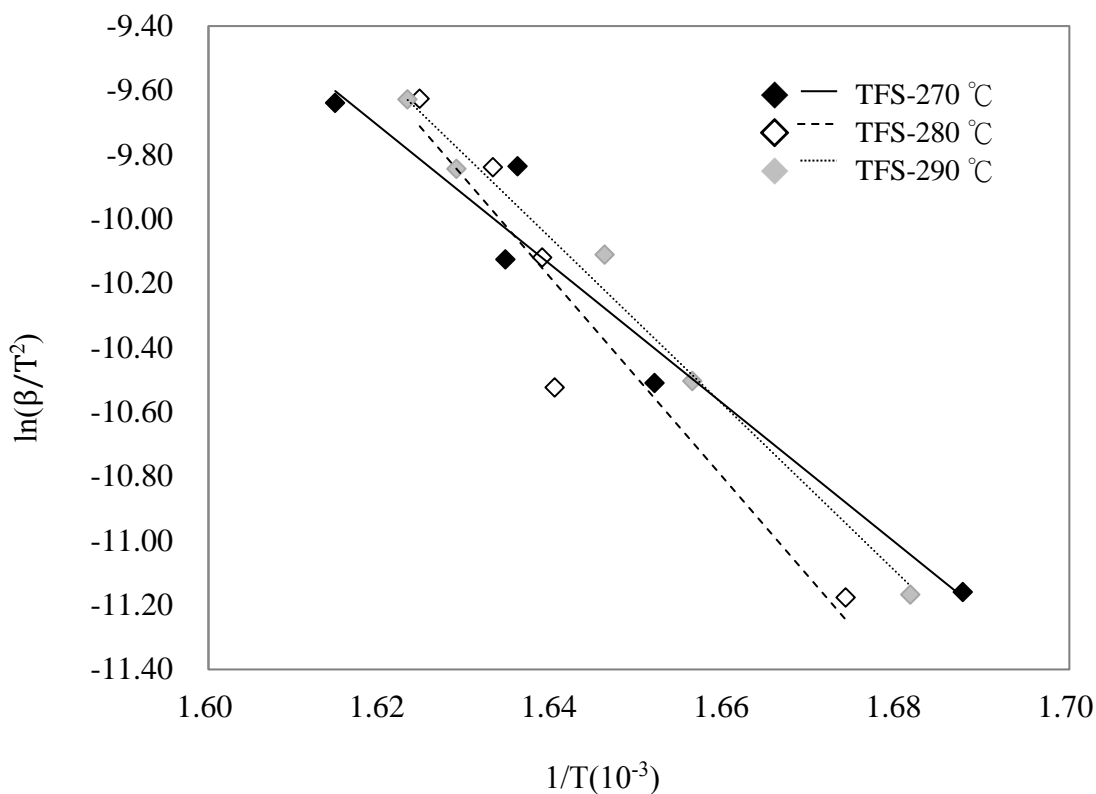


圖 39、焙燒發酵稻草纖維之基辛格法迴歸圖

Fig.39 Regression graph of torrefied straw after fermentation by Kissinger method.

表 15、焙燒發酵稻草纖維之基辛格法迴歸方程式

Table 15 Regression equations of torrefied straw after fermentation by Kissinger method.

項目	迴歸方程式	R ² 值
TFS -270 °C	$y = -21.575x + 25.236$	0.9504
TFS -280 °C	$y = -30.996x + 40.643$	0.9085
TFS -290 °C	$y = -25.859x + 32.342$	0.9879



4.6.2 大澤法活化能

依照大澤法，改以 $-\ln(\beta)$ 與 $(1/T_p)$ 作圖如圖 40，迴歸方程式如表 16。由其直線斜率 (E/R) 即可求得活化能 E ，進一步由圖形截距得到 A (min^{-1})。

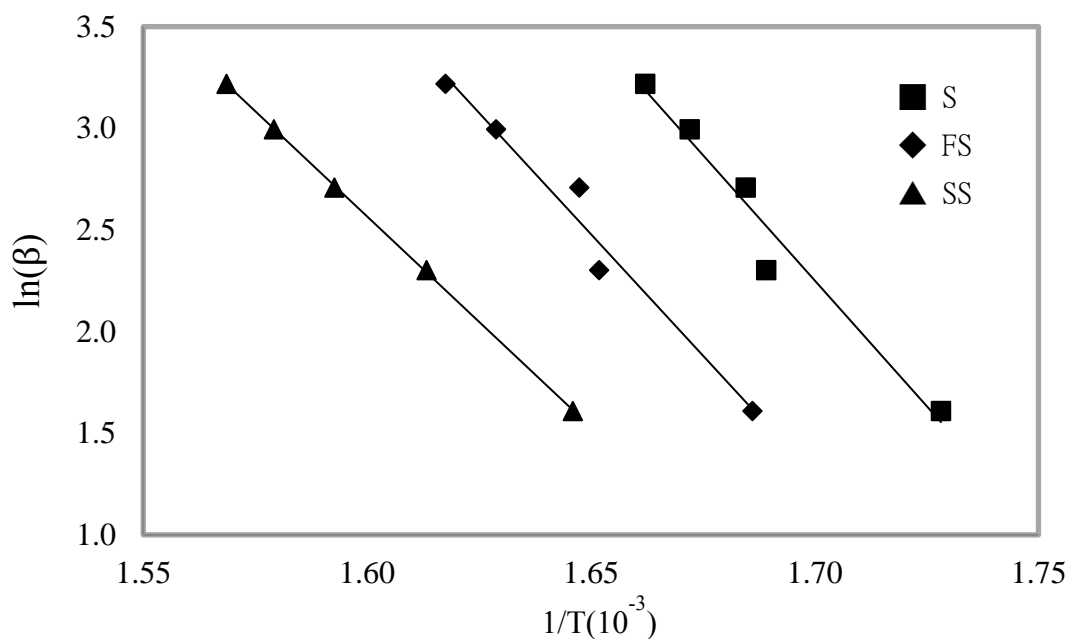


圖 40、稻草纖維之大澤法迴歸圖

Fig.40 Regression graph of straw fiber by Ozawa method.

表 16、稻草纖維之大澤法迴歸方程式

Table 16 Regression equations of straw fiber by Ozawa method.

項目	迴歸方程式	R ² 值
S	$y = -24.699x + 44.241$	0.9630
SS	$y = -20.717x + 35.714$	0.9998
FS	$y = -23.873x + 41.870$	0.9707



接續依同法針對 3 種稻草進行焙燒後之活化能計算。焙燒後稻草(TS)線性如圖 41，迴歸方程式如表 17。與基辛格法相似，焙燒 270 °C 與 290 °C 稻草線性關係都極為顯著， R^2 值 >0.95 ，而焙燒 280 °C 稻草 R^2 值只有 0.7475。

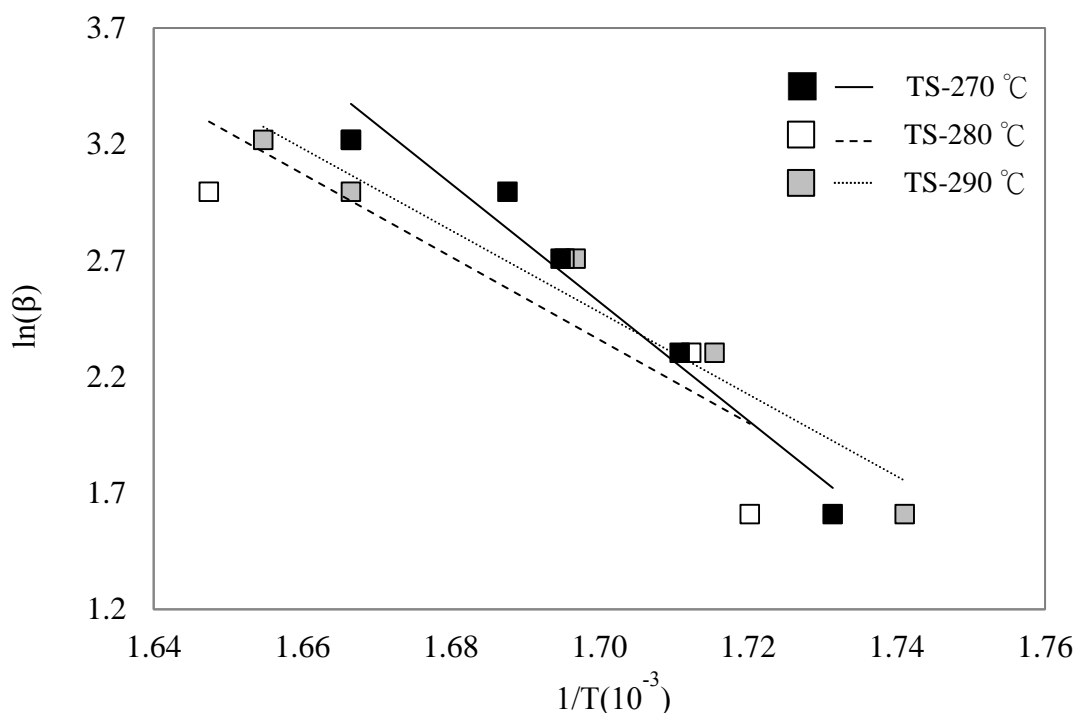


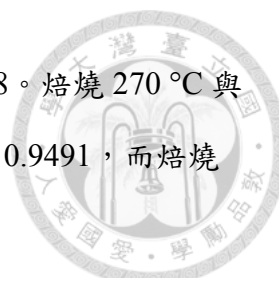
圖 41、焙燒稻草纖維之大澤法迴歸圖

Fig. 41 Regression graph of torrefied straw fiber by Ozawa method.

表 17、焙燒稻草纖維之大澤法迴歸方程式

Table 17 Regression equations of torrefied straw fiber by Ozawa method.

項目	迴歸方程式	R^2 值
TS -270 °C	$y = -25.462x + 45.807$	0.9581
TS -280 °C	$y = -17.846x + 32.698$	0.7475
TS -290 °C	$y = -17.624x + 32.439$	0.9573



焙燒後蒸爆稻草(TSS)，其線性如圖 42，迴歸方程式如表 18。焙燒 270 °C 與 280 °C 蒸爆稻草線性關係也都極為顯著，R² 值分別為 0.9937 與 0.9491，而焙燒 290 °C 蒸爆稻草 R² 值為 0.8326。

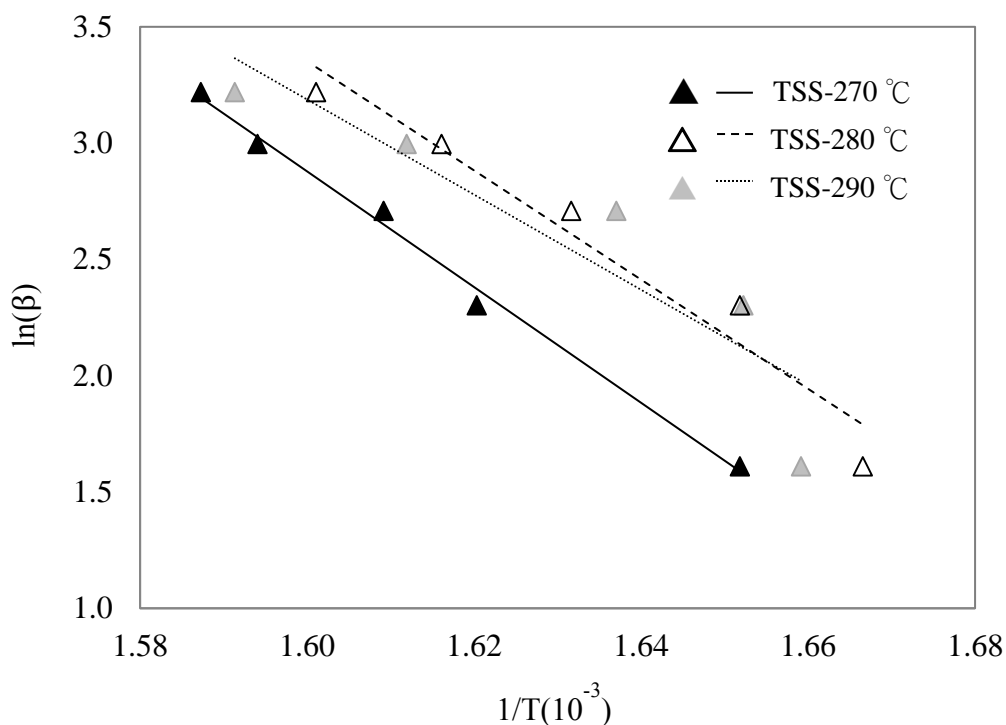


圖 42、焙燒蒸爆稻草纖維之大澤法迴歸圖

Fig. 42 Regression graph of torrefied straw fiber processed with steam explosion by Ozawa method.

表 18、焙燒蒸爆稻草纖維之大澤法迴歸方程式

Table 18 Regression equations of torrefied straw fiber processed with steam explosion by Ozawa method.

項目	迴歸方程式	R ² 值
TSS -270°C	$y = -24.870x + 42.671$	0.9937
TSS -280 °C	$y = -23.468x + 40.900$	0.9491
TSS -290°C	$y = -20.450x + 35.908$	0.8326



焙燒發酵稻草(TFS)，其線性如圖 43，迴歸方程式如表 19。焙燒後發酵稻草用大澤法計算活化能， R^2 值同樣皆在 0.9 以上，焙燒 280 °C 發酵稻草 R^2 值相對低，為 0.9147。

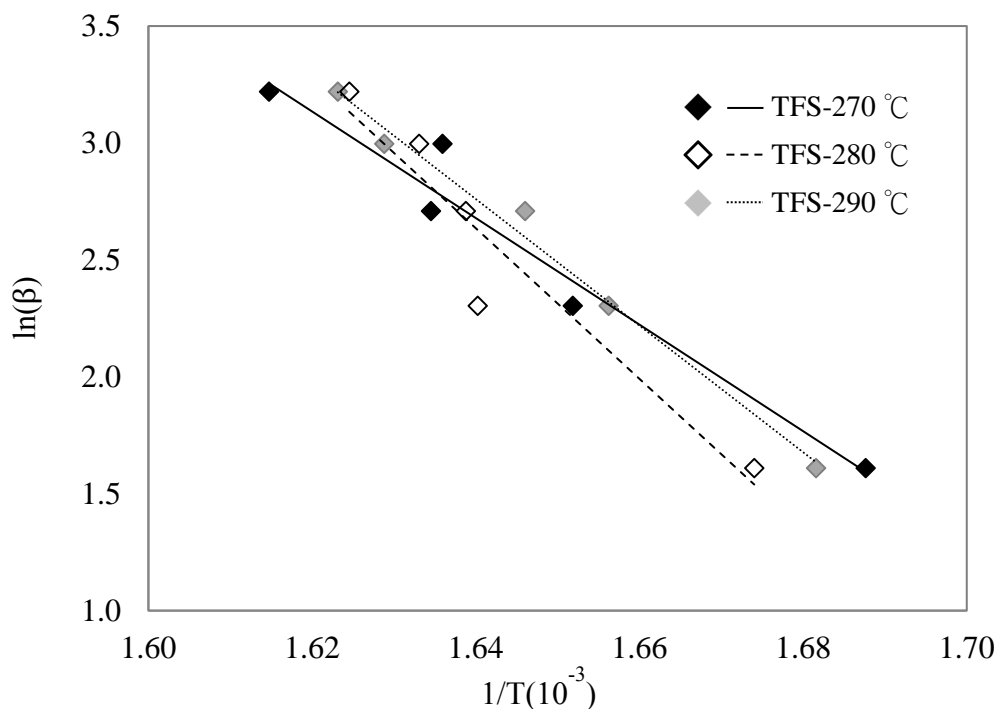



圖 43、焙燒發酵稻草纖維之大澤法迴歸圖

Fig. 43 Regression graph of torrefied straw after fermentation by Ozawa method.

表 19、焙燒發酵稻草纖維之大澤法迴歸方程式

Table 19 Regression equations of torrefied straw after fermentation by Ozawa method.

項目	迴歸方程式	R^2 值
TFS -270°C	$y = -22.785x + 40.046$	0.9553
TFS -280°C	$y = -32.207x + 55.455$	0.9147
TFS -290°C	$y = -27.069x + 47.154$	0.9890



經由基辛格法、大澤法及直接藉由阿瑞尼士反應速率關係式求得之各生質物活化能如表 20。阿瑞尼士反應速率關係式於各升溫速率試驗下皆可求得活化能數值，除求出不同試材在不同升溫速率下之活化能外，也將同種試材 5 種不同升溫速率下求得之活化能平均，由平均值觀察兩種活化能計算結果之差異。


基辛格法與大澤法求得的活化能數值非常相近，比較 2 者迴歸之 R^2 值，大澤法皆高於基辛格法，故由大澤法求出之數值應更接近生質物真實活化能。2 者稻草 (S) 活化能於未焙燒前約為 195 kJ/mol，而焙燒 270°C 時達到最高，280 °C 時及 290 °C 時活化能皆下降；蒸爆稻草(SS)之活化能表現與稻草相似，焙燒 270 °C 時達到最高，其後下降；發酵稻草(FS)之活化能在 280 °C 前隨焙燒的溫度上升而提升，焙燒溫度 290 °C 則下降。

整體來說，透過基辛格法與大澤法，焙燒後生質物活化能皆有上升趨勢，且稻草及蒸爆後稻草在 270 °C 焙燒條件下具有最高活化能，而焙燒發酵稻草之活化能隨著焙燒溫度逐步提升，主要可能是因為內部木質素含量較高，在焙燒過程中去除了多餘的半纖維素，而使其熱穩定性較佳。


而藉由反應速率關係式求得之活化能平均值，整體數值較低，與基辛格法比較，差異可達 85 % 以上。焙燒前後活化能數值差異不顯著，稻草與蒸爆稻草焙燒後活化能皆呈下降趨勢，與基辛格法結果相反；發酵稻草則隨焙燒溫度略有提升，但焙燒 290 °C 時則下降。

表 20、基辛格法、大澤法與阿瑞尼士活化能結果

Table 20 Activation energy of Kissinger method, Ozawa method and Arrhenius equation.



項目	基辛格法 活化能 (kJ/mol)	大澤法 活化能 (kJ/mol)	阿瑞尼士活化能 (kJ/mol)					平均
			5	10	15	20	25	
升溫速率 (°C/min)	NA							
S	195.6	195.2	32.4	34.5	30.9	27.4	26.6	30.4
TS 270°C	201.9	201.2	34.2	30.1	29.1	28.7	28.3	30.1
TS 280°C	147.9	141.0	24.4	29.7	29.1	33.2	28.2	30.9
TS 290°C	136.7	139.3	31.1	28.1	27.3	29.7	31.4	29.5
SS	161.9	163.7	59.9	73.5	33.9	48.8	58.1	54.8
TSS 270°C	196.5	196.6	58.6	59.5	34.7	36.6	46.5	47.2
TSS 280 °C	184.9	185.5	36.8	32.8	78.0	32.0	31.7	42.3
TSS 290°C	159.8	161.6	29.5	31.1	27.8	34.0	31.8	30.9
FS	188.4	188.7	16.6	34.7	29.8	32.8	27.5	28.3
TFS 270°C	196.3	180.1	33.3	33.9	32.5	29.8	33.0	32.5
TFS 280°C	257.7	254.5	34.4	34.5	31.5	30.6	30.9	32.4
TFS 290°C	215.0	213.9	32.8	31.3	29.4	29.9	29.7	30.6



比較 3 種不同之活化能結果，可發現透過基辛格法與大澤法計算時，稻草與發酵後稻草之活化能較高；但在阿瑞尼士反應速率關係式時，不論是各別值或平均值，卻是蒸爆稻草之活化能最高。

根據 Órfão (1999) 等人及 Varhegyi (1989) 等人之研究，纖維素活化能分別在 185-240 kJ/mol 及 140-213 kJ/mol 之間；Lv (2010) 等人及 Wang (2008) 等人之研究，半纖維素活化能則分別在 210 kJ/mol 左右及 156-250 kJ/mol 之間；Órfão (1999) 等人亦計算木質素活化能為 36.7 kJ/mol。故與文獻值比較，基辛格法與大澤法結果皆趨近文獻中木質纖維素之活化能數值，阿瑞尼士反應速率關係式計算之活化能則接近木質素之活化能。但除了發酵稻草木質素含量較高外，稻草及蒸爆稻草皆是纖維素含量較高，整體數值應趨近纖維素或半纖維素之活化能較為合理。參考 Varhegyi (1989) 等人之研究，可能原因為木質纖維素之組成複雜，熱解機制會分為數個階段進行，致描述單純反應之阿瑞尼士反應速率關係式不足以解釋其熱解機制，故本研究求出之活化能數值與文獻值有如此明顯之差異。

4.7 抄板試驗

抄造成品如圖 44、45，外觀上較接近紙板而非紙張。垃圾纖維為原料而抄造出的紙板，由於其雜質含量較多，表面多有大小不一之破損或異物突出；又篩分較不容易，雜質容易堆疊在交織的纖維當中，因此在其成形時兩面性會較為嚴重，毯面部份比起網面部分較為平滑，色澤偏灰；而混和稻草之紙板，隨著稻草比例增加、色澤越偏黃褐、質感越偏柔軟且較無垃圾之臭味。另因垃圾纖維雜質多，同種比例垃圾纖維板即有各片厚薄極度不均之情形；同一片垃圾纖維板也有兩側厚薄不一情形。改善方法除確保蒸煮程序完備外，可能需花費更多人力加強檢查、篩選，剔除可能影響後續結構、成形完整度的雜質。



圖 44、垃圾纖維板(A：網面；B：毯面)

Fig. 44 Fiberboards made through urban waste (A: web side; B: blanket side).

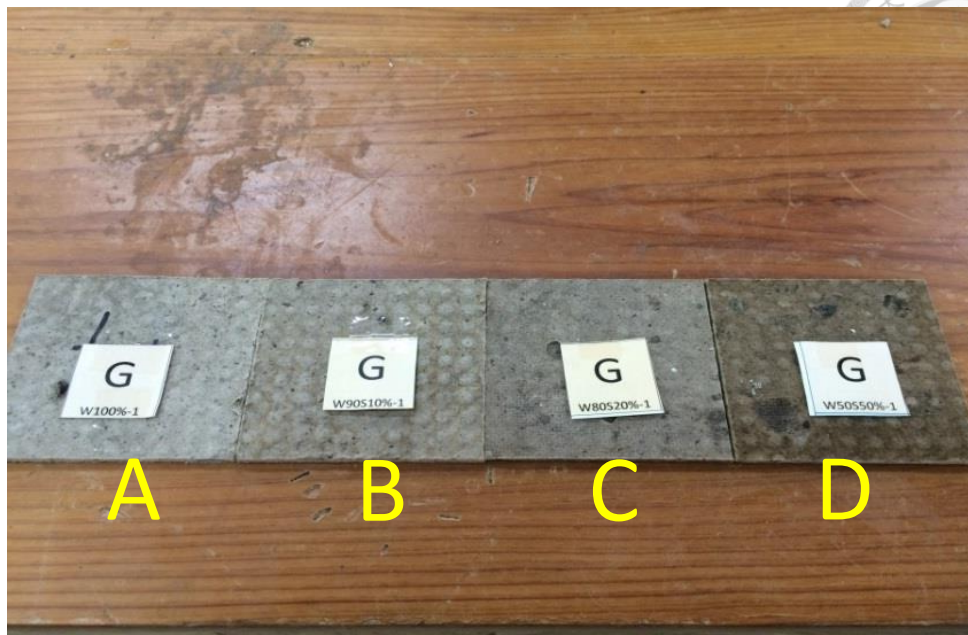


圖 45、混發酵後稻草之垃圾纖維板 (垃圾含量 A : 100 % ; B : 90 % ; C : 80 % ;
D : 50 %)

Fig. 45 Fiberboards mixed with urban waste and straw after fermentation (waste content
A: 100 %; B: 90 %; C: 80 %; D: 50 %).

纖維板長、寬為 22 cm 、厚度約 3 mm ，密度介於 $0.583\text{-}0.626\text{ g/cm}^3$ ，屬中
密度纖維板之範圍($0.35\text{ - }0.8\text{ g/cm}^3$)。



4.7.1 纖維板內聚強度

由圖 46 可看出，隨著垃圾纖維比例下降，內聚力逐漸上升，兩者呈負相關趨勢。然達比例各 50 % 時，內聚強度與垃圾纖維 80 %、稻草纖維 20 % 相同。同前述討論，主要是因垃圾中的文化用紙，在製程中已經移除大部分的木質素，而稻草中之木質素含量較高，發揮膠合成分的效果，增加纖維間彼此的交疊，故隨著稻草含量的增加，內聚力也隨之上升。而比例各 50 % 者，則可能因比例均勻，致同類型成分各自緊密結合，造成垃圾與稻草纖維兩成份間之結合不若其它比例者強，故強度下降。

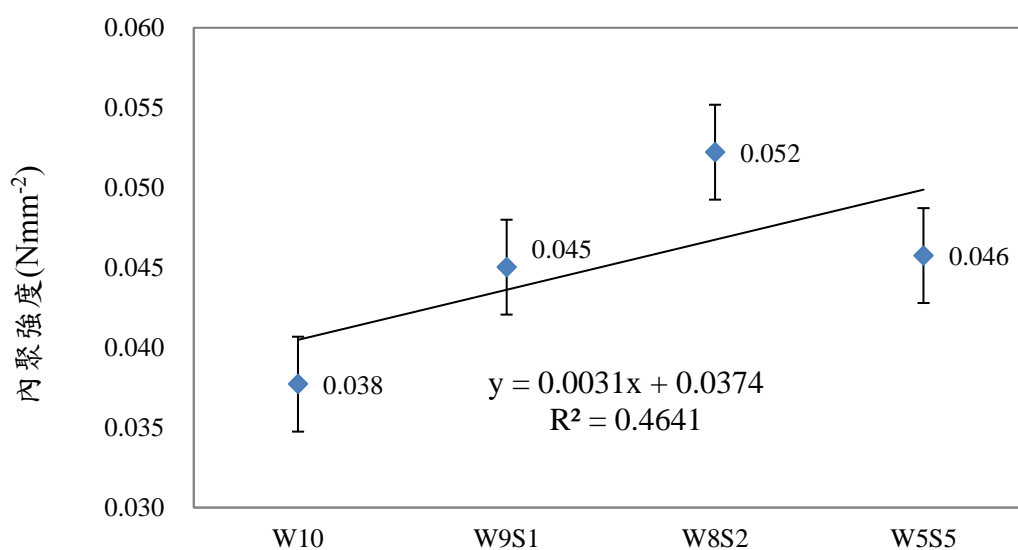


圖 46、垃圾纖維板之內聚強度

Fig. 46 Internal bond strength of waste fiberboard.



4.7.2 纖維板抗彎強度

另為瞭解垃圾纖維板載重之彎曲情形，測試其抗彎強度(MOR)與抗彎彈性模數(MOE)。由圖 47 可看出，隨著垃圾纖維比例下降，抗彎強度逐漸下降，兩者呈正相關趨勢。隨著稻草纖維增加，纖維板的質感越偏柔軟，故抗彎強度下降為可預見的結果。如圖 48，抗彎彈性模數與抗彎強度呈現相似的趨勢。

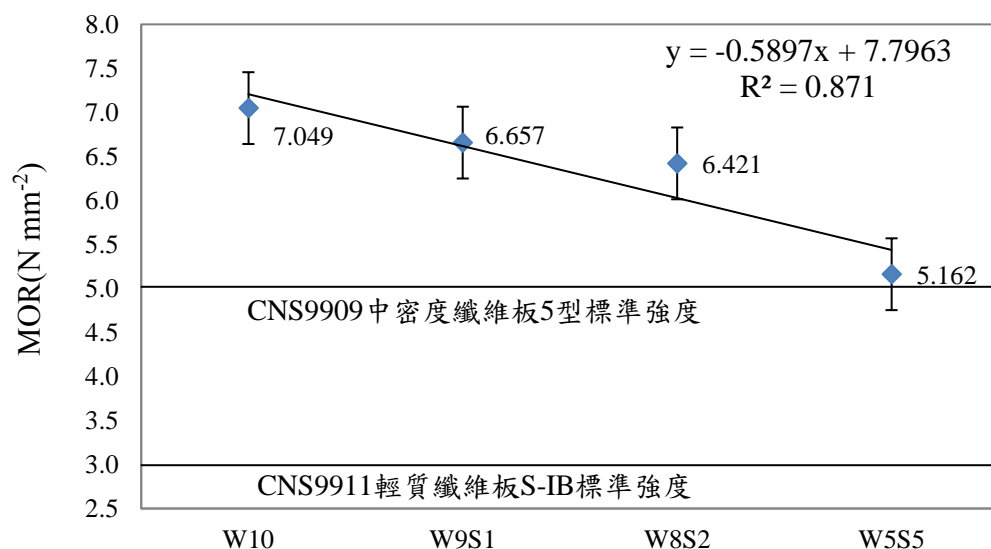


圖 47、垃圾纖維板之抗彎強度

Fig.47 MOR of waste fiber board.

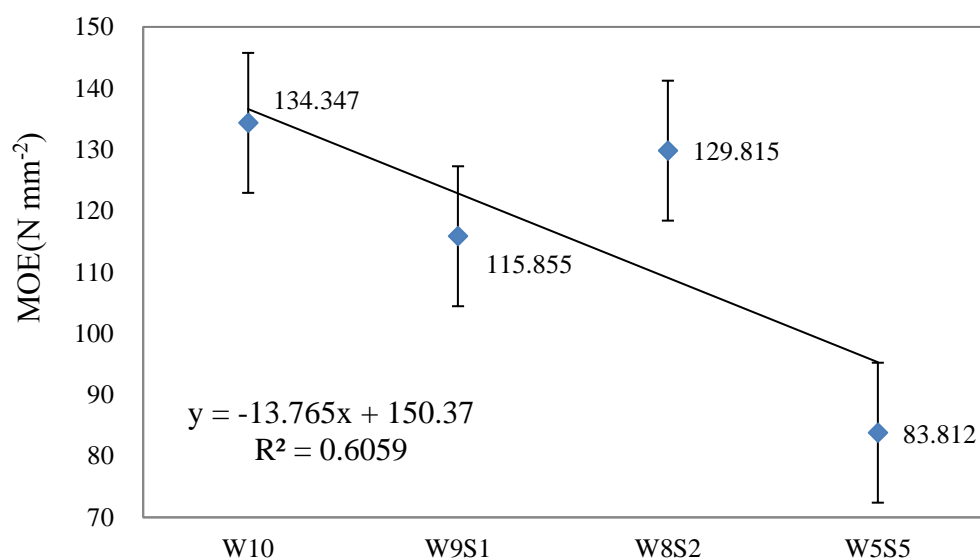


圖 48、垃圾纖維板之抗彎彈性模數

Fig. 48 MOE of waste fiberboard.



4.7.3 纖維板螺釘保持力

由圖 49 可看出，隨著垃圾纖維比例下降，螺釘保持力也逐漸下降，兩者呈現正相關。雖然稻草比例增加讓纖維板的內部結構交織較為緊密，但同時也讓整體質感變軟、螺釘較易鑽入，咬住螺釘的力也變低。

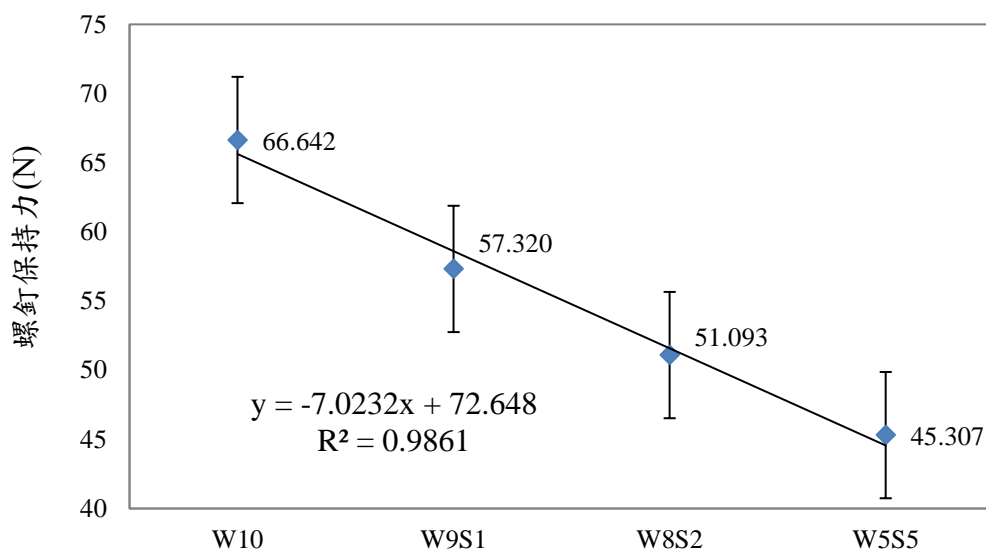


圖 49、垃圾纖維板之螺釘保持力

Fig.49 Screw holding capacity of waste fiberboard.



4.7.4 纖維板抗拉強度

由圖 50 可看出，隨著垃圾纖維比例下降，抗拉強度也逐漸下降，兩者呈現正相關。纖維排列情形會影響抗拉強度，理論上，稻草纖維之排列應該會較垃圾纖維整齊，隨稻草比例上升，抗拉強度應要有所提升；但因使用材料為發酵稻草，纖維素大多被破壞，故反而隨稻草比例增加，造成抗拉強度下降。

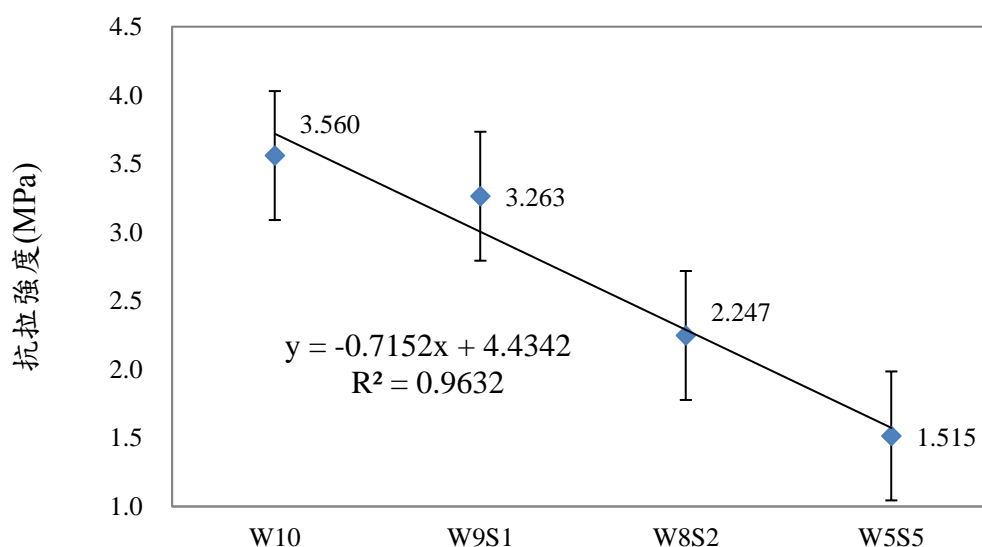


圖 50、垃圾纖維板之抗拉強度

Fig.50 Tensile strength of waste fiberboard.



4.7.5 物理性質綜整

本研究各物理強度性質與國內纖維板標準和文獻對照結果整理如表 28，雖材料性質與試驗條件不盡相同，但仍可作為對照，以檢視垃圾與稻草製成之纖維板是否有實際使用之潛力。表 21 中僅第 iii 組試驗有添加膠合劑。

Eshraghi (2011) 等人之研究中提到，內聚強度是板材實用性之重要參考依據。本研究試驗結果皆少於文獻值 10 倍左右，應無法實際應用。但 Eshraghi (2011) 等人也提到，膠合劑是影響其實驗結果非常重要的因素，故未來或可於試驗中加入膠合劑，提升垃圾纖維板內聚強度。本研究抗彎強度結果與我國 CNS 標準相比，表現優於 CNS9909 的 5 型標準。與文獻值相比，差距約 2-4 倍，其中抗彎強度最高者為 100 % 垃圾纖維板，其強度與 70 % HDPE+30 % WF 及 100 % 相思木纖維板差距不到 2 倍，或有機會透過添加膠合劑之方式，再提升其強度。抗彎彈性模數部分則都遠小於文獻值。螺釘保持力為唯一表現優於文獻值者，但依垃圾纖維板於其他物理強度之表現，即使以螺釘連接纖維板組成構件，恐仍難以實際使用。抗拉強度方面，100 % 垃圾纖維板之表現低於文獻值近 2 倍，或許亦可透過添加膠合劑提升強度。

整體觀之，垃圾纖維板各方面強度皆不足，於結構使用上看似不具潛力，但或可透過添加膠合劑，或改以熱壓方式提升強度表現，熱壓也可溶解部份雜質。

表 21、本研究力學表現與文獻結果之比較

Table 21 Comparison of mechanical performances in this study with literature results.

組別	項目	內聚強度 (MPa)	抗彎強度 (MPa)	抗彎 彈性模數 (MPa)	螺釘 保持力 (N)	抗拉 強度 (MPa)
i	W10	0.038	7.049	134.00	66.642	3.560
	W9S1	0.045	6.657	115.00	57.320	3.263
	W8S2	0.052	6.421	129.00	51.093	2.247
	W5S5	0.046	5.162	083.00	45.307	1.515
ii	CNS9909 5 型標準	0.2	5.000	800.00	200	NA
	CNS9911 S-IB 標準	NA	3.000	NA	NA	NA
iii	70 % HDPE+30 % WF	NA	13.16	802.90	NA	8.110
	70 % PP+30 % WF	NA	17.76	703.20	NA	6.420
	35 % HDPE+35 % PP+30 % WF	NA	13.25	969.60	NA	6.170
iv	25 %紙板+75 %木粒	0.703	24.823	2665.00	NA	NA
	50 %紙板+50 %木粒	0.550	26.083	2677.33	NA	NA
	75 %紙板+25 %木粒	0.390	21.417	2435.33	NA	NA
v	100 %相思木纖維板	0.382	13.132	3136.00	40.000	NA
	50 %木纖維+50 %蔗渣	0.441	19.502	3430.00	45.000	NA
	40 %木纖維+60 %蔗渣	0.441	19.110	2940.00	46.000	NA
	30 %木纖維+70 %蔗渣	0.441	19.796	3234.00	50.000	NA
	20 %木纖維+80 %蔗渣	0.451	22.344	3136.00	47.000	NA
	10 %木纖維+90 %蔗渣	0.510	24.108	3626.00	44.000	NA



第 5 章 結論

從元素分析結果來看，經焙燒過後各個生質物，其碳含量均增加，氫及氧的含量均為減少，整體性質更有利於作為燃料。從熱值與能量密度的提升程度來看，經焙燒過後之稻草，其熱值均隨著溫度升高而提升，但整體的能量密度在焙燒 290 °C 時，卻都不增反減；焙燒後垃圾纖維之熱值與能量密度雖有上升的趨勢，但同樣在最高溫 290 °C 時有部分表現下降的情形。考量整體能源的投入，在 270 °C、持溫 60 至 75 min 焙燒時能量密度提升趨近於 5%，熱值也有所提升，效果相對最佳。

而在活化能之比較，透過基辛格法與大澤法，整體來說焙燒後生質物活化能皆有上升趨勢，且數值落於文獻值範圍。稻草及蒸爆後稻草在 270 °C 焙燒條件下具有最高活化能，而發酵稻草經過焙燒，其活化能會隨焙燒溫度逐步提升，主要可能是因為木質素含量較高，在焙燒過程中去除了多餘之半纖維素，而使其熱穩定性較佳。另外，藉由阿瑞尼士反應速率關係式求得之活化能平均值，整體數值較低，與文獻值相差甚遠，和另外 2 種方法比較，差異也可達 85 % 以上；焙燒前後活化能數值差異不顯著，稻草與蒸爆稻草焙燒後活化能皆呈下降趨勢，發酵稻草之活化能則隨焙燒溫度上升而略有提升，但焙燒溫度 290 °C 時則下降。探究其原因，單純、一階之阿瑞尼士反應速率關係式應不適用於組成複雜、熱解機制也複雜之木質纖維素。

垃圾纖維板在抄造前，雖然經過蒸煮、篩分、人工分選等程序，但成品仍夾雜不少非纖維狀內容物，如塊狀鐵絲網、小石塊、塑膠塊等，讓纖維板厚薄不一、組成型態複雜，且時有粉末、碎屑剝落，影響外觀、強度、可塑性、清潔度等。

整體強度上，雖然垃圾纖維板屬中密度纖維板，且螺釘保持力有優於文獻值的表現；與我國 CNS 標準相比，抗彎強度也高於標準，其表現優於 CNS9909 的 5 型標準，但其他強度仍與木質纖維板相差甚遠。



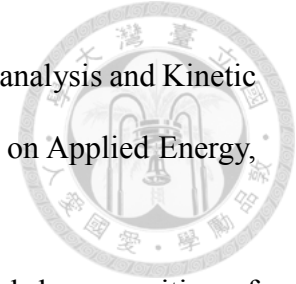


參考文獻

- 王松永 (1993) 木材物理學。國立編譯館。816 頁。
- 王彥棋 (2011) 應用蒸煮程序處理都市廢棄物及其生質物回收再利用之研究。國立臺灣大學環境工程學研究所，碩士論文。134 頁。
- 行政院環保署網，<https://www.epa.gov.tw/> (accessed July, 2018)
- 林怡秀 (2011) 以蒸煮程序處理生質廢棄物對其減積及再利用之影響。國立臺灣大學環境工程學研究所，碩士論文。168 頁。
- 林裕仁 (2009) 生質能源利用新寵兒-木質顆粒。林業研究專訊 16(6)：17-19 頁。
- 吳耿東、李宏台 (2007) 全球生質能源應用現況與未來展望。林業研究專訊 14(3)：5-9 頁。
- 許國恩、朱敬平、鍾裕仁、林法勤 (2012) 生質物造粒特性分析。中興工程 (114)：5-12 頁。
- 陳宥任 (2010) 應用紙漿模塑材料特性於產品永續設計。國立臺北科技大學創新設計研究所，碩士論文。161 頁。
- 陳品秀、林若蓁、左峻德、鄭柏萱、劉家豪、廖偉辰 (2015) 生質能產業國際發展現況與我國推動潛力研析。臺灣經濟研究月刊 38(8)：120-128 頁。
- 陳載永、陳佳蕙、賴建興 (1998) 臺灣地區中密度纖維板與粒片板之物理性質分析。林產工業 17(4)：723-736 頁。
- 張慶源 (2011) 都市生活廢棄物蒸煮處理技術之研究。2011 年海峽兩岸氣候變遷與能源永續發展論壇。6 頁。
- 黃清吟 (2009) 木材燃燒面面觀。林業研究專訊 16(6)：20-25 頁。
- 黃耀富、藍浩繁 (1998) 蔗渣與木質纖維複合之纖維板製造。林產工業 17(2)：359-374 頁。
- 經濟部能源局 (2007) 能源科技研究發展白皮書。118 頁。
- 經濟部能源局網，<https://www.moeaboe.gov.tw/> (accessed July, 2018)



- 經濟部標準檢驗局 (2014) CNS 9909 中密度纖維板試驗法。28 頁。
- 經濟部標準檢驗局 (2005) CNS 4713 木材中乙醇甲苯萃取物試驗法。2 頁。
- 經濟部標準檢驗局 (2002) CNS 6948 紙漿用天然纖維原料之全纖維素試驗法(亞氯酸鹽法)。3 頁。
- 經濟部標準檢驗局 (1992) CNS 11212 物理試驗用手抄紙抄造法。9 頁。
- 經濟部標準檢驗局 (2013) CNS 456 木材抗拉試驗法。7 頁。
- 經濟部標準檢驗局 (2005) CNS 14907 木材中酸不溶性木質素試驗法。2 頁。
- 蔡佳儒、吳耿東、顏翊卉、陳朝羿 (2011) 木質顆粒焙稍試驗之分析。2011 年海峽兩岸氣候變遷與能源永續發展論壇。4 頁。
- 羅渝然、俞書勤、張祖德、姚天揚、高盤良 (2010) 再談什麼是活化能-Arrhenius 活化能的定義、解釋以及容易混淆的物理量。大學化學 25(3): 35-42 頁。
- Aue, J., Picard, K. and G., Kevin (2003) Fiber recovery from waste paper: A breakthrough in re-pulping technology. TAPPI 2003 fall technical conference, 11pp.
- Bergman, P. C. A., A. R. Boersma, R. W. R. Zwart, and J. H. A. Kiel (2005) Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. Biocoal, ECN, ECN-C-05-013. 70pp.
- Bergman, P.C.A. (2005) Combined torrefaction and pelletisation: the TOP process. Biocoal, ECN, ECN-C-05-073. 29pp.
- Eshraghi, A. and H. Khademieslam (2011) Waste paperboard in composition panels. Cellulose chemistry and technology. 46(9-10): 637-642.
- Farjas, J. and Roura, P. (2014) Exact analytical solution for the Kissinger equation: Determination of the peak temperature and general properties of thermally activated transformations. Thermochimica Acta. 598 (2014): 51-58.
- Gasparovic. L., Z. Korenova and L. Jelemensky (2010) Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. Chemical Papers 64(2): 174-181.



- Katarzyna, S., P. Bartocci and F. Fantozzi (2011) Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis. Third International Conference on Applied Energy, 12pp.
- LV, G. J., S. B. Wu and R. Lou (2010) Kinetic study of the thermal decomposition of hemicellulose isolated from corn stalk. *BioResources* 5(2): 1281-1291.
- Ledakowicz, S. and P. Stolarek (2002) Kinetic of biomass thermal decomposition. *Chemical Papers* 56(6): 378-381.
- Mengeloglu, F. and K. Karakus (2008) Thermal Degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites. *Sensors* 2008(8): 500-519.
- Órfão, J. J. M., Antunes, F. J. A., and Figueiredo, J. L. (1999) Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. *Fuel* 78(3): 349-358.
- Roberto, Q., Xavir, G., Gara, V., Raquel, B., Ana, G., Jorge, T. and X. Font (2014) The application of LCA to alternative methods for treating the organic fiber produced from autoclaving unsorted municipal solid waste: case study of Catalonia. *Journal of Cleaner Production* 107(2015): 516-528.
- Roger, L. B. and H. E. Kissinger (2012) Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta*. 540(2012): 1-6.
- Tsamba, A. J. (1964) Fundamental Study of two selected tropical biomasses for energy : coconut and cashew nut shells. Doctoral thesis in KTH Royal Institute of Technology. 71pp.
- Várhegyi, G., and Antal, M. J. J. (1989). Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. *Energy & Fuels* 3(3): 329-335.
- Wang, G., Li, W., and Li, B. Q. (2008). TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel* 87(4-5), 552-558.



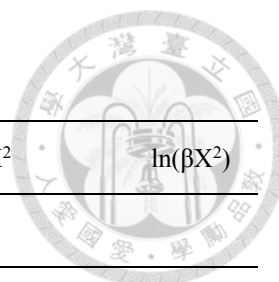
附錄 活化能原始數據



一、基辛格法活化能計算所用之參數值

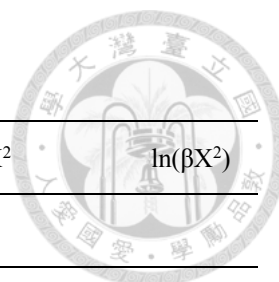
(一) 稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	X^2	βX^2	$\ln(\beta X^2)$
稻草(S)					
10	578.63	1.7282	2.9867	14.93	-11.11
20	592.01	1.6892	2.8533	28.53	-10.46
30	593.62	1.6846	2.8378	42.57	-10.06
40	598.05	1.6721	2.7959	55.92	-9.79
50	601.64	1.6621	2.7627	69.07	-9.58
蒸爆稻草(SS)					
10	607.53	1.6460	2.7093	13.55	-11.21
20	619.84	1.6133	2.6028	26.03	-10.56
30	627.87	1.5927	2.5366	38.05	-10.18
40	633.22	1.5792	2.4940	49.88	-9.91
50	637.50	1.5686	2.4606	61.51	-9.70
發酵稻草(FS)					
10	593.08	1.6861	2.8430	14.21	-11.16
20	605.39	1.6518	2.7285	27.29	-10.51
30	607.00	1.6474	2.7141	40.71	-10.11
40	613.95	1.6288	2.6530	53.06	-9.84
50	618.23	1.6175	2.6164	65.41	-9.63



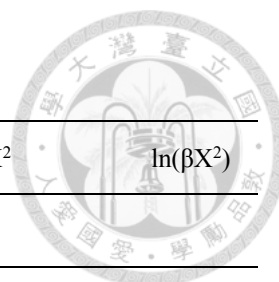
(二) 焙燒稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	X^2	βX^2	$\ln(\beta X^2)$
焙燒稻草 270 $^{\circ}\text{C}$ (TS-270 $^{\circ}\text{C}$)					
10	577.56	1.7314	2.9978	14.99	-11.11
20	584.52	1.7108	2.9269	29.27	-10.44
30	590.04	1.6948	2.8723	43.09	-10.05
40	592.55	1.6876	2.8481	56.96	-9.77
50	600.04	1.6666	2.7774	69.44	-9.58
焙燒稻草 280 $^{\circ}\text{C}$ (TS-280 $^{\circ}\text{C}$)					
10	581.31	1.7203	2.9593	14.80	-11.12
20	583.98	1.7124	2.9323	29.32	-10.44
30	589.87	1.6953	2.8740	43.11	-10.05
40	607.00	1.6474	2.7141	54.28	-9.82
50	600.04	1.6666	2.7774	69.44	-9.58
焙燒稻草 290 $^{\circ}\text{C}$ (TS-290 $^{\circ}\text{C}$)					
10	574.35	1.7411	3.0314	15.16	-11.10
20	582.91	1.7155	2.9430	29.43	-10.43
30	589.34	1.6968	2.8792	43.19	-10.05
40	600.04	1.6666	2.7774	55.55	-9.80
50	604.32	1.6548	2.7382	68.46	-9.59



(三) 焙燒蒸爆稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	X^2	βX^2	$\ln(\beta X^2)$
焙燒蒸爆稻草 270 °C (TSS-270 °C)					
10	607.53	1.6460	2.7093	13.55	-11.21
20	619.84	1.6133	2.6028	26.03	-10.56
30	627.87	1.5927	2.5366	38.05	-10.18
40	633.22	1.5792	2.4940	49.88	-9.91
50	637.50	1.5686	2.4606	61.51	-9.70
焙燒蒸爆稻草 280 °C (TSS-280 °C)					
10	605.39	1.6518	2.7285	13.64	-11.20
20	617.16	1.6203	2.6255	26.25	-10.55
30	621.44	1.6092	2.5894	38.84	-10.16
40	627.33	1.5941	2.5410	50.82	-9.89
50	630.01	1.5873	2.5194	62.99	-9.67
焙燒蒸爆稻草 290 °C (TSS-290 °C)					
10	600.04	1.6666	2.7774	13.89	-11.18
20	605.39	1.6518	2.7285	27.29	-10.51
30	612.88	1.6316	2.6623	39.93	-10.13
40	618.77	1.6161	2.6118	52.24	-9.86
50	624.57	1.6011	2.5635	64.09	-9.66



(四) 焙燒發酵稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	X^2	βX^2	$\ln(\beta X^2)$
焙燒發酵稻草 270 $^{\circ}\text{C}$ (TFS-270 $^{\circ}\text{C}$)					
10	592.55	1.6876	2.8481	14.24	-11.16
20	605.39	1.6518	2.7285	27.29	-10.51
30	611.81	1.6345	2.6716	40.07	-10.12
40	611.28	1.6359	2.6762	53.52	-9.84
50	619.30	1.6147	2.6073	65.18	-9.64
焙燒發酵稻草 280 $^{\circ}\text{C}$ (TFS-280 $^{\circ}\text{C}$)					
10	597.36	1.6740	2.8024	14.01	-11.18
20	609.67	1.6402	2.6904	26.90	-10.52
30	610.21	1.6388	2.6856	40.28	-10.12
40	612.35	1.6331	2.6669	53.34	-9.84
50	615.56	1.6245	2.6391	65.98	-9.63
焙燒發酵稻草 290 $^{\circ}\text{C}$ (TFS-290 $^{\circ}\text{C}$)					
10	594.69	1.6815	2.8276	14.14	-11.17
20	603.78	1.6562	2.7431	27.43	-10.50
30	607.53	1.6460	2.7093	40.64	-10.11
40	613.95	1.6288	2.6530	53.06	-9.84
50	616.09	1.6231	2.6346	65.86	-9.63



二、大澤法活化能計算所用之參數值

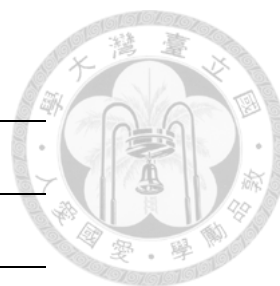
(一) 稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	$\ln(\beta)$
稻草(S)			
10	578.63	1.7282	1.6094
20	592.01	1.6892	2.3026
30	593.62	1.6846	2.7081
40	598.05	1.6721	2.9957
50	601.64	1.6621	3.2189
蒸爆稻草(SS)			
10	607.53	1.6460	1.6094
20	619.84	1.6133	2.3026
30	627.87	1.5927	2.7081
40	633.22	1.5792	2.9957
50	637.50	1.5686	3.2189
發酵稻草(FS)			
10	593.08	1.6861	1.6094
20	605.39	1.6518	2.3026
30	607.00	1.6474	2.7081
40	613.95	1.6288	2.9957
50	618.23	1.6175	3.2189



(二) 焙燒稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	$\ln(\beta)$
焙燒稻草 270 $^{\circ}\text{C}$ (TS-270 $^{\circ}\text{C}$)			
10	577.56	1.7314	1.6094
20	584.52	1.7108	2.3026
30	590.04	1.6948	2.7081
40	592.55	1.6876	2.9957
50	600.04	1.6666	3.2189
焙燒稻草 280 $^{\circ}\text{C}$ (TS-280 $^{\circ}\text{C}$)			
10	581.31	1.7203	1.6094
20	583.98	1.7124	2.3026
30	589.87	1.6953	2.7081
40	607.00	1.6474	2.9957
50	600.04	1.6666	3.2189
焙燒稻草 290 $^{\circ}\text{C}$ (TS-290 $^{\circ}\text{C}$)			
10	574.35	1.7411	1.6094
20	582.91	1.7155	2.3026
30	589.34	1.6968	2.7081
40	600.04	1.6666	2.9957
50	604.32	1.6548	3.2189



(三) 焙燒蒸爆稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	$\ln(\beta)$
焙燒蒸爆稻草 270 $^{\circ}\text{C}$ (TSS-270 $^{\circ}\text{C}$)			
10	607.53	1.6460	1.6094
20	619.84	1.6133	2.3026
30	627.87	1.5927	2.7081
40	633.22	1.5792	2.9957
50	637.50	1.5686	3.2189
焙燒蒸爆稻草 280 $^{\circ}\text{C}$ (TSS-280 $^{\circ}\text{C}$)			
10	605.39	1.6518	1.6094
20	617.16	1.6203	2.3026
30	621.44	1.6092	2.7081
40	627.33	1.5941	2.9957
50	630.01	1.5873	3.2189
焙燒蒸爆稻草 290 $^{\circ}\text{C}$ (TSS-290 $^{\circ}\text{C}$)			
10	600.04	1.6666	1.6094
20	605.39	1.6518	2.3026
30	612.88	1.6316	2.7081
40	618.77	1.6161	2.9957
50	624.57	1.6011	3.2189

(四) 焙燒發酵稻草纖維：

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(\text{K})$	X	$\ln(\beta)$
焙燒發酵稻草 270 $^{\circ}\text{C}$ (TSS-270 $^{\circ}\text{C}$)			
10	592.55	1.6876	1.6094
20	605.39	1.6518	2.3026
30	611.81	1.6345	2.7081
40	611.28	1.6359	2.9957
50	619.30	1.6147	3.2189
焙燒發酵稻草 280 $^{\circ}\text{C}$ (TFS-280 $^{\circ}\text{C}$)			
10	597.36	1.6740	1.6094
20	609.67	1.6402	2.3026
30	610.21	1.6388	2.7081
40	612.35	1.6331	2.9957
50	615.56	1.6245	3.2189
焙燒發酵稻草 290 $^{\circ}\text{C}$ (TFS-290 $^{\circ}\text{C}$)			
10	594.69	1.6815	1.6094
20	603.78	1.6562	2.3026
30	607.53	1.6460	2.7081
40	613.95	1.6288	2.9957
50	616.09	1.6231	3.2189

