

聚多元醇製程中所產生廢棄物是由矽酸鎂、磷酸鉀、聚多元醇以不均勻比例混合而成的方法，其處理方法傳統上是以焚化法處理之。本製程係將聚多元醇製程中所產生的廢棄物（聚多元醇、磷酸鉀、矽酸鹽混合物）經由成分分離、純化等單元程序，進行資源回收，還原成具市場價值的物料。前述廢棄物藉著與水成相平衡作用，進行乳化及破乳化反應，而達成分分離之資源回收目的。作業的方法為：首先，使該廢棄物與磷酸鉀溶液混合，攪拌達完全乳化狀態，再以蒸汽升溫到 $102\sim 105^{\circ}\text{C}$ ，使乳化物呈現不穩定狀態，同時，以慢速攪拌將混合物分離為三相，上浮相為聚多元醇油相，中層為磷酸鉀水溶液，下層為矽酸鎂固相。抽取油相，真空除水之，即成為聚多元醇商品，磷酸鉀水溶液以磷酸調和，乾燥之，即成為磷酸鉀結晶之粉末商品。矽酸鎂固相經水洗、乾燥，即為可上市銷售之矽酸鎂商品。本製程中所有反應均為可逆反應；若成分分離效果不佳，可反覆進行聚多元醇與磷酸溶液相分離操作。製程用水可不斷循環使用，故不排放污水、廢氣及固體廢棄物，為一種100%資源化之程序。

關鍵字詞：廢棄物、資源化、污泥、回收技術



## 前言

聚多元醇製程中所產生之廢棄物是環保署公告之有害事業廢棄物之一，將其傾棄至環境中，不但會引起嚴重污染，其中所含有的有用物質未回收，也是一種實質的浪費。

以下先簡略說明聚多元醇的基本製程及其廢棄物產生之來源：聚多元醇的學名是Polyether-polyol簡稱Polyol。聚多元醇的生產基本上是採取批次反應生產，首先以甘油或丙二醇當起始劑，混入定量比例（視產品需求的分子量數而定）的液鹼（NaOH或KOH）做為觸媒後，送入反應槽。在反應槽中預熱脫除過多的水分並充入氮氣做為密封氣體後，送入聚合的原料（環氧乙烷及環氧丙烷的選擇性混合氣體）。在聚合時，液鹼的【OH-】基產生了觸媒的功能，將環氧乙烷或環氧丙烷的環氧結構打開，而植入起始劑的碳鏈與【OH-】基之間，形成聚多元醇的結構。此時聚多元醇的產品雖已產生，但仍含有液鹼（NaOH或KOH）觸媒，這是有礙聚多元醇進一步使用；因為它會影響聚多元醇發泡成型時的界面活性，是故必須將其去除才能產出聚多元醇的規格化商品。去除的方法是加入磷酸先將液鹼中和，並產生磷酸鹽的結晶固體（一般粒徑非常小，約10~100 micron），再用介質（矽酸鹽類）過濾的方法將磷酸鹽的結晶固體濾除。此時聚多元醇已產製完成，但也產生了磷酸鹽、矽酸鹽、聚多元醇混合的濾餘物，這也是本程序要處理的廢棄物。廢棄物中的聚多元醇雖品級有分別，但經證實都能在本程序有效的處理。

前述的廢棄物，過去並未找出有效的處理方法，由於該廢棄物為聚多元醇、磷酸鉀、矽酸鎂之混合物，並不適合以一般廢棄物的處理方法進行處理。以掩埋處理而言，大量的聚多元醇會污染地下水源，使其有機質含量過高：

磷酸鉀會使河川水質優氧化。以焚化處理而言，磷酸鉀的熔點僅256°C，會侵蝕焚化爐之耐火磚及鋼材。大部分聚多元醇生產工廠，只好將廢棄物先以貯存，再私下運出工廠棄置。基於上述需求，乃提出一種回收聚多元醇製程中所產生廢棄物的方法。

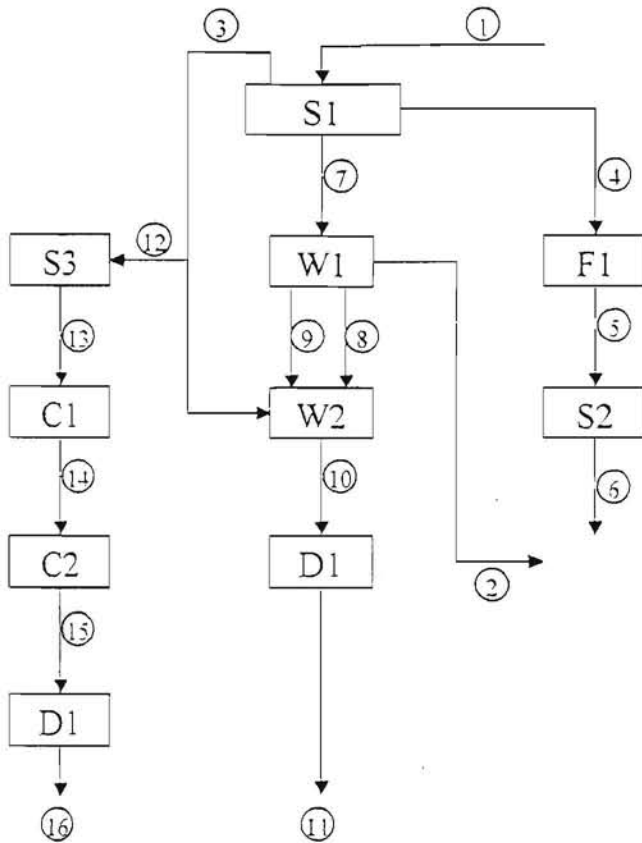
## 濾餅回收程序發展

本程序主要目的係將前述廢棄物中的成分分離成有價值的商品，另一項目的係使廢棄物消弭於無形。本程序基本概念如圖1所示，是一套分離並回收廢棄物的流程。本文目的是說明發展此程序時，如何找尋出必要的控制點，以設備分離出前述廢棄物之成分，並達成無污水、廢氣及固體廢棄物排出的目的；此項廢棄物分離與回收流程與設施，能處理不同成分混合之聚多元醇廢棄物，及適用於不同品級的聚多元醇，前述製程與設施，並未用易燃易爆之化學品，並且，所有反應均可逆，可反覆進行相分離操作，製程用水不斷循環使用，故不排放污水、廢氣及固體廢棄物，又可達最佳分離成分的效果。

本程序之發展目標在於以水為廢棄物成分分離之助劑，並且對於不同成分及比例的前述廢棄物均適用，磷酸鉀溶液濃縮後，製程用水不斷地在製程中循環使用，以達成無污水排放之目的。另一方面，以水取代有機溶劑作為助劑，因而，不會產生易爆易燃的問題，廢棄物的有機成分經過分離純化之後，需符合商品規格的要求，不可產生二次污染的問題。

為了符合以上需求，以及運用前述處理流程構想我們將遭遇下述的技術問題，必須在實驗室逐一解決：

1. 在加入水形成第三相時，會產生乳化現象：此一乳化物在熱力學上是否穩定？以何方式



- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 1. 廢棄物造料             | 9. 水洗後矽酸鎂固體          |
| 2. 補元水               | 10. 矽酸鎂固體<br>(不含矽酸鉀) |
| 3. 磷酸鉀溶液迴流           | 11. 矽酸鎂商品            |
| 4. 聚多元醇油相<br>(含矽酸鎂)  | 12. 磷酸鉀溶液            |
| 5. 聚多元醇油相<br>(不含矽酸鎂) | 13. 磷酸鉀濃縮液           |
| 6. 聚多元醇商品            | 14. 磷酸鉀粗結晶           |
| 7. 磷酸鉀溶液及矽酸鎂固體       | 15. 磷酸鉀精結晶           |
| 8. 脫水後矽酸鎂固體          | 16. 磷酸鉀粉末商品          |

圖1 處理流程構想圖

才能破乳化？製程中的步驟是否可逆？這些問題事關乳化槽的機制是否可行。

2. 其次是乳化的微胞有多大？造成乳化物的粘度有多高？微胞在不同比重的狀態下凝合的速率如何？破乳化的效果如何？這些問題事關乳化槽的攪拌速率及滯留時間的設計。
3. 最後是矽酸鹽內殘存的聚多元醇，需要多大的離心力才可在矽酸鹽的孔隙脫除？

系統基礎設計的目標是解決觀念設計的原則要求，故基礎設計的工作內容大部分是實驗室的分析作業。

## 實驗與分析

為了探討濾餅廢棄物之資源回收程序，進行以下基本實驗，以作為程序發展之依據。

### (一) 乳化現象

#### 1. 相角與溫度

為了解釋聚多元醇與磷酸鉀水溶液乳化物在熱力學上是否穩定？以什麼方式破乳化？製程中的步驟是否可逆？三個問題，因此執行了乳化物相角與溫度的分析實驗。

在說明實驗的結果前，首先說明相角的定義（參閱圖2及圖3），相角是由於乳化物中離散相與連續相物質的表面張力之差異所產生的現象，若相角愈小（極限為 $0^\circ$ ）表示兩者的表面張力差愈大；乳化愈不穩定，破乳化愈易達成。

圖4~圖6為不同成分聚多元醇與磷酸鉀水溶液中，在不同溫度下的相角數據變化。由實驗所得數據可得以下結論：

- (1) 聚多元醇與磷酸鉀水溶液所形成的乳化物在溫度超過 $100^\circ\text{C}$ 時，呈現不穩定狀態。
- (2) 溫度愈高乳化物的穩定性愈低；破乳化愈易進行。
- (3) 乳化及破乳化程序為可逆反應。

因此，由相角與溫度關係，可確定以乳化及破乳化程序來作濾餅成分的分離是可行的方法。

#### 2. 破乳化機制與溫度

為了進一步進行回收程序的發展，須要考慮以反應動力學的觀點來探討乳化及破乳化的速率問題。

實驗上，選擇乳化物黏度較高的A-5553作

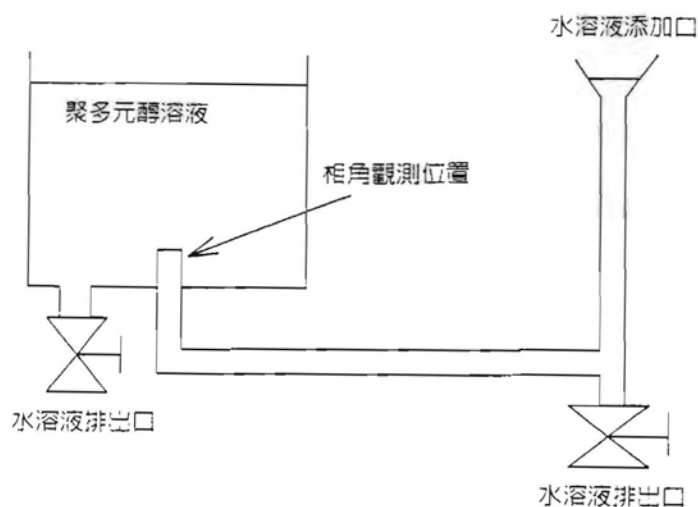


圖2 相角量測設施圖

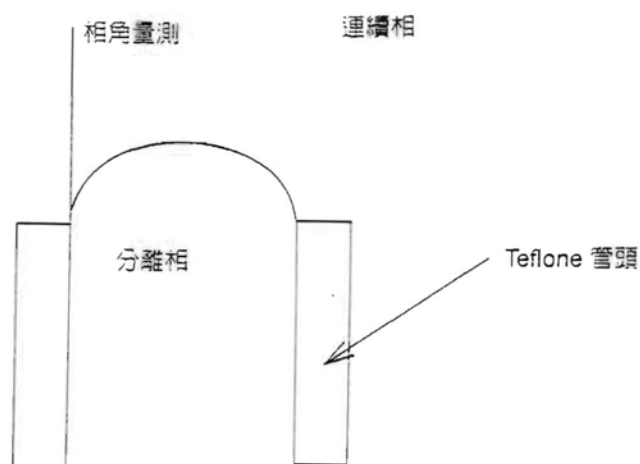


圖3 相角量測位置圖

為設計及實驗的指標。實驗的目標是取得乳化物破乳化速率與溫度的關係資料。

實驗的程序方法如下：

- (1) 先將聚多元醇與比重1.3磷酸鉀水溶液混合，以切向攪拌成乳化物（微胞的直徑在50 micron以下）。
- (2) 在直徑20 mm長150 mm的管柱內，以不同的溫度及離心力量測相分離（以明顯分離相為完成的指標）的速率，所得到的實驗

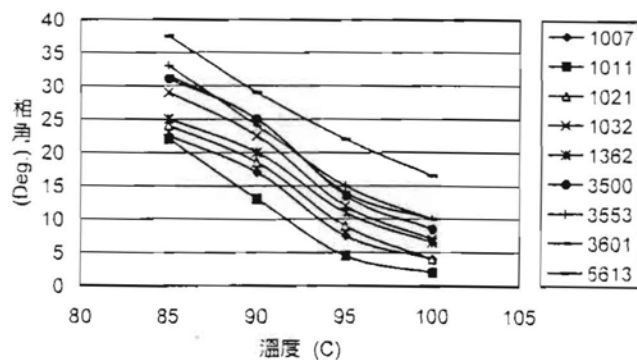


圖4 磷酸鉀水溶液比重1.2時所量測得之相角

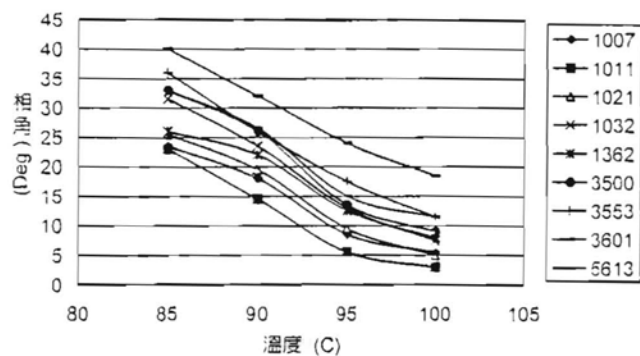


圖5 磷酸鉀水溶液比重1.25時所量測得之相角

數據如圖7所示。

- (3) 其後再對聚多元醇相分析水含量。聚多元醇相殘存水含量分析數據如圖8所示。
- 由實驗的數據可得以下結論：

- (1) 聚多元醇與磷酸鉀水溶液所形成的乳化物之破乳化程序可由溫度調節及離心力加速達成。
- (2) 溫度愈高破乳化後的殘存水分愈低。
- (3) 離心力愈高破乳化後的殘存水分愈低。

## (二) 固液分離與離心力

由於矽酸鹽（矽藻土）是有價的成分，若能利用經濟有效的方法自濾餅分離，並提純到可再利用的程度，則更具資源回收之意義。此

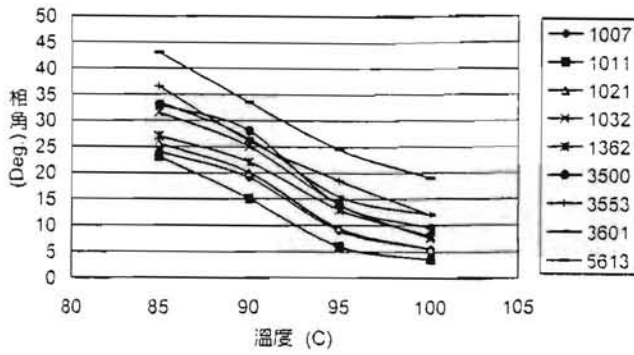


圖6 磷酸鉀水溶液比重1.3時所量測得之相角

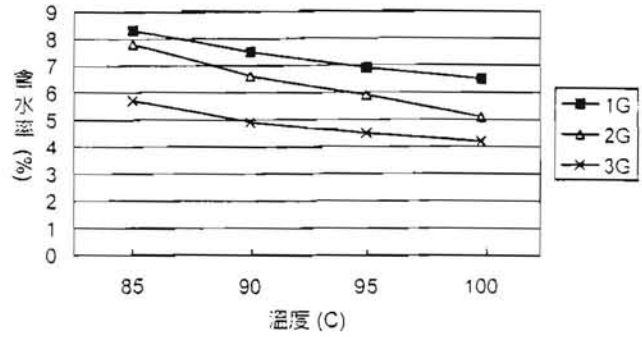


圖8 在不同離心力作用下，完成相分離所得含水率（數據由5組實驗平均，標準差為7%。）

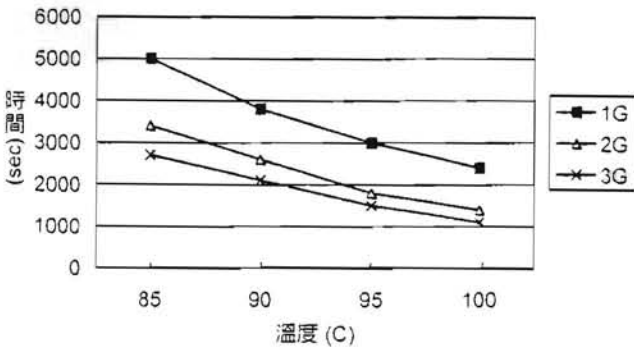


圖7 在不同離心力作用下，完成相分離所需時間（數據由5組實驗平均，標準差為15%）。

外，希望能將矽藻土回用到聚多元醇製程中的過濾步驟再行擔任過濾介質，達到重複使用之目的。在此次分析中，我們對矽藻土經純化的設定目標是水含量10%以下、聚多元醇含量5%以下，以避免污染製程中的聚多元醇。同樣的我們選擇了乳化物黏度較高的A-3553作為設計及實驗的指標。操作溫度40°C，操作時間300sec。

實驗的程序方法如下：

1. 經破乳化程序後的矽藻土送經不同離心力下脫水後分析殘存成分。
2. 經離心力下脫水後的矽藻土經水洗後分析殘

存成分。所得之實驗數據如表1所示。

由實驗的數據結論如下：

1. 經過破乳化程序的矽藻土之純化可經由離心力加速達成分離效果。
2. 水洗的程序能使殘存聚多元醇的量降低。
3. 離心力愈高殘存水分愈低。

### 程序合成

為了使本程序更易於瞭解，請再參閱圖1之流程圖。製程中所產生聚多元醇、磷酸鉀、矽酸鹽混合物之廢棄物，將其通入乳化反應槽(S1)，廢棄物與磷酸鉀溶液（比重為1.1~1.4）在此於低溫（室溫至50°C）混合，攪拌乳化。再昇溫至95°C以上，進行破乳化、靜置、相分離及成分取出等4程序後，將聚多元醇油相、磷酸鉀水相及矽酸鎂固相分離。聚多元醇油相經過濾器(F1)，真空卸水器(S2)處理，得到聚多元醇商品（水分含量0.2%以下，鉀含量50ppm以下）。磷酸鉀水相液及矽酸鎂固體以離心脫水機(W2)分離成磷酸鉀水溶液與矽酸鎂固體，矽酸鎂固體在水洗機(W1)與離心脫水機(W2)之間的作業可反覆操作，



表1 離心力脫水後成分分析

殘存物% 處理方式	離心力 G	300 G		600 G		900 G	
		聚多元醇	水分	聚多元醇	水分	聚多元醇	水分
未水洗		8.5	18	5.5	10	4	8.5
經一次水洗		5.5	17	4	9	3.5	7
經二次水洗		3	14	3	9.5	2	6.5

※ 以上數據已 5 組實驗平均，標準差為 16%。

不斷的補充水到水洗機，再進行離心脫水，所分離的磷酸鉀溶液回流到乳化反應槽（S1）中成為磷酸鉀溶液以備下一批次反應使用，或送入粗結晶純化槽（C1）中製得未控制水含量的磷酸鉀粗結晶，再於結晶純化槽（C2）中製得磷酸鉀精結晶（粒徑1mm以下），最後於乾燥箱（D1）中乾燥處理，製得無水磷酸鉀粉末商品。離心脫水機（W1）中分離出的固體在乾燥箱（D1）中乾燥，可製得矽酸鎂商品。

乳化反應槽為一具有攪拌及加熱用途之反應槽，負責乳化反應及分相之用。

磷酸鉀粗結晶槽為夾套加熱攪拌槽結構，其中承裝溶液用之粗結晶槽位於外槽，循環之濾液利用電加熱套管提供熱源加熱至所需溫度，聚多元醇利用吸油氈加以脫除，循環之濾液利用液體分配管路分配至承裝結晶用之粗結晶槽內槽，經槽底部濾網過濾後將固液分離，濾液利用循環泵循環，溶液再由溶液傾洩口傾洩。

磷酸鉀再結晶槽結構與粗結晶槽結構相似。其中結晶溶化槽承裝粗結晶，利用循環之濾液將粗結晶溶解進行再結晶；溶液承裝於粗結晶槽外槽，循環之濾液利用電加熱套管提供熱源加熱至所需溫度，聚多元醇利用吸油氈加以脫除，循環之濾液利用液體分配管路分配至承裝結晶用之粗結晶槽內槽，經內槽底部濾網

過濾後將固液分離，濾液利用循環泵循環，溶液再由溶液傾洩口傾洩。

真空卻水器中，具有攪拌馬達、軸心冷卻器及攪拌葉，用於提供混合攪拌之用，液體由液體進料口送入槽內，利用蒸汽加熱系統加熱提供能量，並利用真空抽出口抽真空除水，最後由溶液出料口排出。

## 具體實施例

為了驗證本程序之實際效果，經洽某一生產工廠，實際興建示範工廠進行測試運轉（簡圖如圖9所示），以下簡要說明其實施情況簡述如下。

### 第一階段：相分離階段

#### 第一步：攪拌乳化

首先製備比重為 $1.4 \pm 0.05$ 的磷酸鉀水溶液，其方法是將儲存於磷酸鉀粗結晶槽（C1）的磷酸鉀飽和水溶液（比重 $1.2 \pm 0.05$ ）加熱到 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ ，溶入磷酸鉀結晶使其成為飽和磷酸鉀水溶液（比重 $1.4 \pm 0.05$ ），與廢棄物一同注入乳化反應槽（S1）中，以高頻為400 rpm攪拌乳化，再以約2 kw/Ton的攪拌能量輸入，所需時間為15~25分鐘，視廢棄物組成而異。

#### 第二步：高溫煮沸

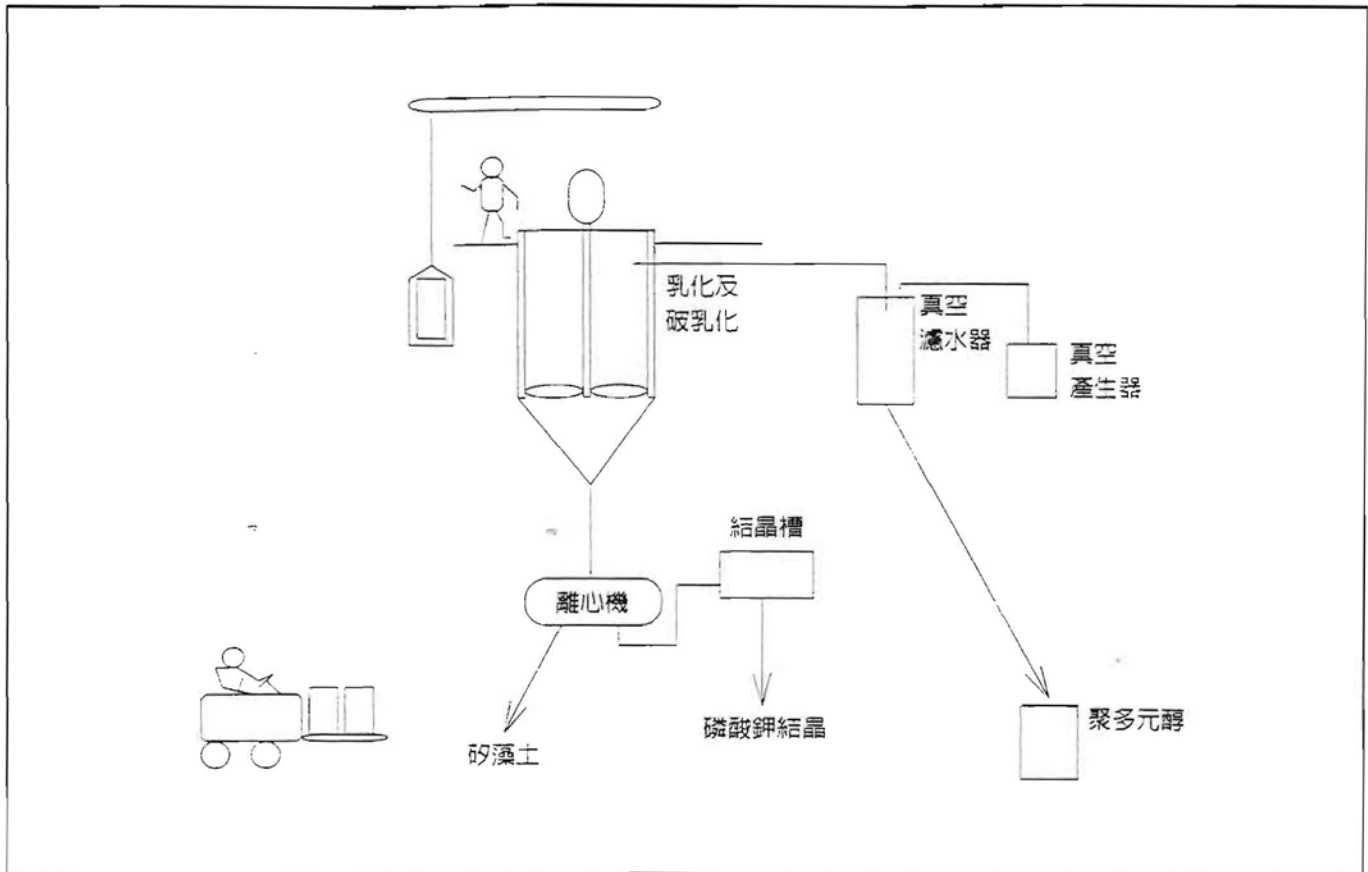


圖9 實驗工廠系統簡圖

將乳化反應槽中之乳化物升溫到 $102\sim 105^{\circ}\text{C}$ ，降低攪拌速度到中頻約 $200\text{ rpm}$ ，即能有有效的破乳化，此時攪拌能量輸入約 $500\text{ w/Ton}$ ，所需時間為 $25\sim 35$ 分鐘，視廢棄物組成而異。

### 第三步：靜置相分離

完成破乳化現象發生後，須使油、水、固三相在靜置的狀態產生相分離。此時溫度維持在 $90$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ ，使用低速攪拌（約 $50\text{ rpm}$ ，攪拌能量輸入約 $30\text{ w/Ton}$ ）以維持溫度均勻的分布。本步驟所需時間為 $25\sim 35$ 分鐘，視廢棄物組成而異，此時在乳化槽（S1）中會產生三相分離：上層為聚多元醇油相、中層為磷酸鉀溶液水相、下層為矽酸鹽固相。

### 第四步：三相分別取出

首先自槽側送入磷酸鉀水溶液，將油相舉

高到溢流口的位置溢流而出，經過濾器（F1）到聚多元醇真空卻水器（S2）。其後水相及固相一齊自乳化槽（S1）底部排出到矽酸鹽水洗機（W1），同時將乳化槽（S1）清洗。本步驟所需時間為 $15\sim 25$ 分鐘。

### 第二階段為純化精製階段

#### 第一步：聚多元醇的純化

聚多元醇此時仍含有約 $2\%$ 的磷酸鉀水溶液，在高溫真空（約 $100\text{ torr}$ ， $100^{\circ}\text{C}$ ）的操作條件下將水分去除到 $4000\text{ ppm}$ （ $0.4\%$ ）的狀態，即能成為標準規格的商品。本步驟所需時間為 $100\sim 140$ 分鐘。

#### 第二步：矽酸鹽精製程序

前階段產出的矽酸鹽內部仍殘存約重 $50\%$ 的磷酸鉀水溶液，必需將其稀釋洗除。使用水



表2 實驗工廠之運轉操作程序

項次	工作	說明
1	濾餅進廠	1. 濾餅進廠後首先登記料號及批次。 2. 盡可能在桶裝濾餅注入磷酸鉀水溶液，如此將有助於濾餅從桶內倒出。 3. 將進料排入生產計畫。
2	濾餅進料	1. 以輸送泵A自儲存槽將磷酸鉀水溶液注入乳化反應槽第一刻度位置（約700公升）。 2. 啟動攪拌機以180 rpm速度維持溶液的渦流，以避免濾餅大量沉降槽底。 3. 將3桶濾餅（約600公升）注入乳化反應槽。
3	乳化反應	1. 將加熱蒸汽打開，維持減壓閥後的蒸汽壓力在 $5\text{kg/cm}^2$ 以下，以避免乳化槽中發生劇烈沸騰。 2. 在乳化槽升溫達 $85^\circ\text{C}$ 之後，檢視乳化槽上層是否有大量浮油（100mm以上）？若無則可將攪拌機加速到300rpm；若有則維持原轉速。
4	破乳化反應	1. 在乳化槽升溫達 $100^\circ\text{C}$ 之後，將攪拌機減速到60rpm。 2. 切斷蒸汽供熱。 3. 靜置2小時。
5	矽藻土脫水	1. 自乳化反應槽的底部卸出矽藻土及磷酸鉀水溶液到脫水機進行脫水。 2. 經脫水後之矽藻土送篩分機打散後包裝。
6	聚多元醇油相脫水	1. 打開真空脫水槽蒸汽開關。 2. 打開真空產生器。 3. 打開真空管路冷卻水路。 4. 向乳化反應槽注入磷酸鉀水溶液使聚多元醇油相浮升到溢流口位置以上。 5. 打開乳化反應槽到真空脫水槽連通開關，使聚多元醇被吸引到真空脫水槽內進行減壓脫水。 6. 監視真空脫水槽的液位，到滿位刻度，關斷連通開關。 7. 待真空脫水槽壓力低於80 torr、溫度高於 $95^\circ\text{C}$ ，關斷真空抽引管路開關。 8. 卸出除水完成之聚多元醇到53加侖桶。 9. 取樣記錄。
7	清理乳化反應槽	1. 卸出磷酸鉀溶液到儲存槽。 2. 以高壓水沖除槽中結塊。
8	產製磷酸鉀結晶	1. 將磷酸鉀溶液自儲存槽送磷酸鉀結晶槽。 2. 打開磷酸鉀結晶槽蒸汽開關。 3. 將溶液蒸汽濃度到比重1.50時置入結晶取出網，並將槽面浮油剷除。 4. 靜置降溫到 $45^\circ\text{C}$ 時取出結晶取出網。 5. 將結晶置入烤箱，將溫度設定於 $130^\circ\text{C}$ 。 6. 在烤箱溫度到達 $130^\circ\text{C}$ 時將結晶取出裝袋。

洗機（W2）及脫水機（W2）的組合，可在清洗二次的條件下將矽酸鹽精製到再生運用的狀態，經烤箱烘乾後即為商品化磷酸鹽。本步驟所需時間為30~50分鐘。

### 第三步：磷酸鉀精製流程

每批次的廢棄物處理都會產出較低濃度的磷酸鉀水溶液，一方面必需將其濃縮到下一

次使用的濃度、二方面必需精製產出磷酸鉀結晶商品。故使用磷酸鉀粗結晶槽（C1）將磷酸鉀水溶液水分蒸除後濃縮結晶，及磷酸鉀再結晶槽（C2）將磷酸鉀粗結晶再次的純化精製。其後再經烤箱以 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘烤，完全脫除水分後成為無水磷酸鉀粉末商品。此一程序須時120分鐘，據統計：每噸磷酸鉀的產出需耗用





表3 處理量及資源回收產物

項目	數量	單位	百分比
處理濾餅	202,523	kg	100.00%
回收聚多元醇	87,728	kg	43.32%
回收矽藻土	110,158	kg	54.39%
回收磷酸鉀	4,637	kg	2.29%

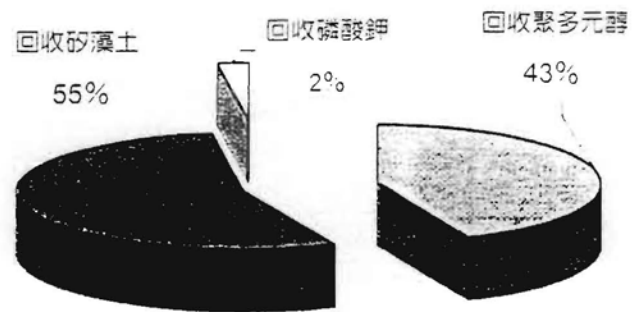


圖10 濾餅回收產物

0.85噸的蒸汽。磷酸鉀精製流程所需時間為100~150分鐘。

經由說明中之操作流程，即可分離並精製出聚多元醇商品、矽酸鎂商品、磷酸鉀商品，使聚多元醇製程中所產生之有害事業廢棄物回收，減少污染源。

### 實驗工廠確認製程

以下說明實驗廠之運轉操作程序（參閱表2）。

本實驗廠於某多元醇生產工廠內實際運作，以11個月的生產工作的總括成果彙整如表3及圖10所示。

由實驗工廠實際示範運轉，結果確認：

1. 由實驗結果確認處理濾餅可達100%資源化目標。
2. 所回收之聚多元醇確實能達到與原產品相當之品質。

### 結論

本製程是利用分離、純化等單元程序，將聚多元醇製程中所產生的廢棄物（聚多元醇、磷酸鉀、矽酸鹽混合物）資源回收，還原成具有市場價值的物料。此製程主要是藉著廢棄物與水成相平衡作用，進行乳化及破乳化反應，達成成分分離資源回收的目的，本製程中所有

反應均為可逆反應；若成分分離效果不佳，可反覆進行聚多元醇與磷酸溶液相分離操作。製程用水可不斷循環使用，故不排放污水、廢氣及固體廢棄物，為一種百分之百資源化之程序。

本程序所發展出的資源回收技術，確已解決濕法聚多元醇製程中產生廢棄物處理上之諸多問題，且對於廢棄物之回收利用發展出獨特的方法，確實符合實用性、新穎性、進步性三大特性，並已獲得中華民國專利，本項技術並正式授權 Arco Chemical Technology International 使用於實際生產線。

### 參考資料

- 何靖，「回收聚多元醇製程所產生廢棄物的方法」，中華民國專利第077513號，2/21/1997。
- 張榮興、何靖，「聚多元醇製程污泥之資源化技術」，RESI Report. (1996).
- 張榮興，「回收聚多元醇製程所產生廢棄物的方法專利申請文件及詳細分析」，RESI Report. (1996).