

資源化再生

太陽能面板廢玻璃取代黏土 燒製環保地磚之研究

林凱隆*、鄭敬融**、張仁杰***、李清華****、張添晉*****

摘要

本研究以製坯燒結技術，使用太陽能面板廢玻璃以不同比例（0~40%）取代黏土原料，以不同燒結溫度（800~1,050°C）燒製環保地磚，並藉由巨微觀檢測環保地磚是否達 CNS 3299 面磚檢驗之法規標準值，並輔以 XRD、FTIR 及 SEM 等精密儀器探討燒結體之晶相物種、鍵結組成與微觀結構等變化。實驗結果顯示，隨著燒結溫度由 800°C 提升至 1,050°C 時，純黏土燒結體之吸水率隨著燒結溫度增高而有下降的趨勢；當太陽能面板廢玻璃取代量為 0~40% 時，燒結體之孔隙率隨燒結溫度與太陽能面板廢玻璃取代量增加而有降低之趨勢；當燒結溫度提高且隨太陽能面板廢玻璃取代量的增加其燒結體之抗折強度有上升的趨勢；不同燒結溫度下，太陽能面板廢玻璃取代量為 0~10% 之燒結體所呈現之晶相以石英(Quartz, SiO₂)為主。而當太陽能面板廢玻璃取代量為 40% 時，燒結體所呈現之晶相以石英及方英石、霞石及拉長石為主；環保地磚之 SEM 觀察顯示，在燒結溫度 1,050°C 時，隨著太陽能面板廢玻璃取代量的提高，燒結體內部孔隙通道被完全填滿並形成完全緻密化的結構，使得燒結體孔隙逐漸被填充，是燒結體機械特性明顯較佳之原因。綜合上述，當燒結溫度為 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃取代量為 10~40% 時，其機械特性可符合 CNS 9738 之面磚標準規範。

【關鍵字】太陽能面板廢玻璃、燒結、環保地磚、TCLP、資源化

*國立宜蘭大學環境工程系 教授

**國立宜蘭大學環境工程系 碩士

***國立宜蘭大學環境工程系 研究生

****大葉大學環境工程系 教授

*****國立台北科技大學環境工程與管理研究所 教授

一、前 言

光電產業是指「製造或應用光電技術之元件，或採用光電元件作為關鍵零組件之設備、器具及系統的所有商業行為」。根據光電科技工業協進會對光電產品之界定範圍，光電產業可分為六大類，分別是光電元件、光顯示器、光輸出入、光儲存、光通訊、雷射及其他光電應用。

光電產業因產品更新迅速，製造產品技術快速進步，故製程亦隨之更改，因技術不斷革新，製造時所使用之各種原料、化學品、氣體、能資源及其產生之廢棄物種類及數量均不斷在增加之中，為避免造成對環境之污染以及提昇廢棄物資源化之可行性，故在處理相關廢棄物時需額外謹慎。在整個光電產業的生態模型當中，中下游產業的部份已有完整的資源化產業 (recovery system)，將廢棄物資源化再利用。但是就污染物的部份，則僅止於消極的處理，以儘量符合環保法規，再則，現階段並無針對光電上游產業的污染物回收系統。

燒結是一個受熱的過程，藉由粉末顆粒間的孔隙和通道通過擴散改變形狀，將粉末轉化成緊湊塊狀的材料，其中擴散是依賴化學勢的差異所驅動的^[1]。製坯燒結技術主要為粉體經加壓成形後經加熱燒結，由於燒結過程中燒結體內粉體顆粒的表面能高於其內部自由能，而在單一顆粒的狀態時，擁有最小表面積與表面能。當在兩個顆粒相互接觸的系統中，顆粒的表面積小並不代表兩個顆粒的表面能都是最低的狀態，基於熱力學的觀點，其系統的能量必須趨於最低或平衡，因此，當高溫時，粉體顆粒為了減少它的表面能，藉著原子擴散產生互相連接並達到表面積減少的現象，此時即為顆粒間的頸部成長現象，並藉此發展顆粒間較穩態的平衡模式，這過程即稱為燒結^[2]。傳統之成形燒結法以往是運用於粉末冶金與陶瓷燒結工業上，使用的原料為天然的礦石，試體經鞏固成形與燒結處理後，其機械強度會明顯增加。依照以往觀念當粉體經煅燒、研磨、成形、燒結後即可稱陶瓷^[3]。燒結製磚因可產生化性極安定之燒結物外，所耗能源較熔融法少，燒結磚體之穩定性較亦水泥固化法為優，並兼具資源回收之利，因此廣受矚目，成為極具潛力之技術之一。

本研究首先針對光電產業現況、光電產業廢棄物來源及物化特性進行調查，最後再進行環保地磚資源化技術闡明，期能建立相關光電產業玻璃之化學組成條件及

主成分影響，並冀望摻配入地磚原料中而轉變為另一種替代性資源，在進行廢棄物處理之同時，兼可製造出有價商品，創造市場價值。此等材料運用方式可減少環境污染並達成光電產業資源化之目標。

二、太陽能面板廢玻璃之來源特性與產量

近年來隨著地球資源的不斷消耗殆盡，各國便積極的尋找新的替代能源，因此，替代能源的發展再度受到重視，由於太陽能是取之不盡用之不竭的天然能源，除沒有能源耗盡的疑慮之外，更可以避免能源被壟斷的問題。因此，各國也積極地發展太陽能源的應用科技，期望由增加太陽能源的利用來減低對化石能源的依賴性。從太陽表面所放射出來的能量，換算成電力約 3.8×10^{23} kW；若太陽光經過 1.5×10^7 公里的距離，穿過大氣層到達地球的表面也約有 1.8×10^{14} kW，該能量約為全球平均電力的十萬倍。若可以更有效的運用太陽能，將解決地球能源逐漸匱乏的問題。而太陽能的應用是將太陽能轉換為電能，主要是利用太陽能電池吸收太陽光能，再直接將之轉換成電能，以供需求端應用，其於應用時並無環境污染物排出。目前在臺灣生產太陽能電池的主要廠商有光華和茂迪等多家公司。

太陽能光電池簡稱為太陽能電池或太陽能晶片。太陽能電池是一種利用太陽光直接發電的光電半導體薄片，而太陽輻射的光譜主要是以可見光為中心，波長主要的分布範圍從 0.3 微米的紫外光到數微米的紅外光，如果換算成光子的能量，則大約在 0.3~4 電子伏特之間，因此，能隙大小在這個範圍內的材料，像矽材，會具有比較好的光電轉換效率，另外，將高純度的半導體材料加入一些不純物可使其呈現不同的性質。目前太陽能電池或太陽能面板主要分為矽晶型 (wafer-based) 與薄膜型 (thin-film) 兩種類型，其材料與種類如圖 1 所示^[4]。矽質材料的太陽能電池主要可以分為單晶矽、多晶矽和非晶矽 3 大類，如圖 2 所示^[5]。由於晶體結構不同，因此，用不同的材料設計出太陽能電池時，它們的光電特性也會有所不同，如下所述：

4 太陽能面板廢玻璃取代黏土燒製環保地磚之研究

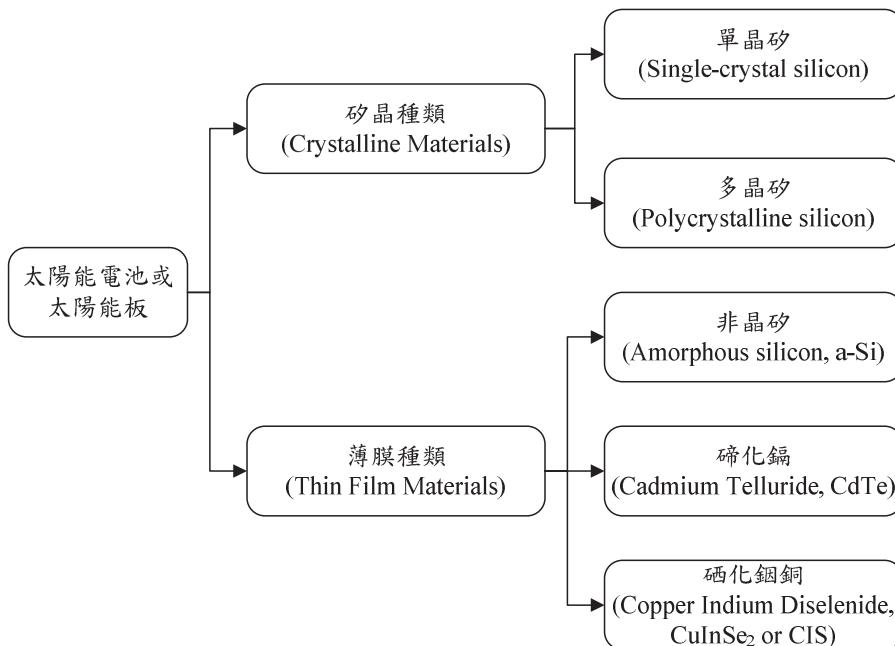
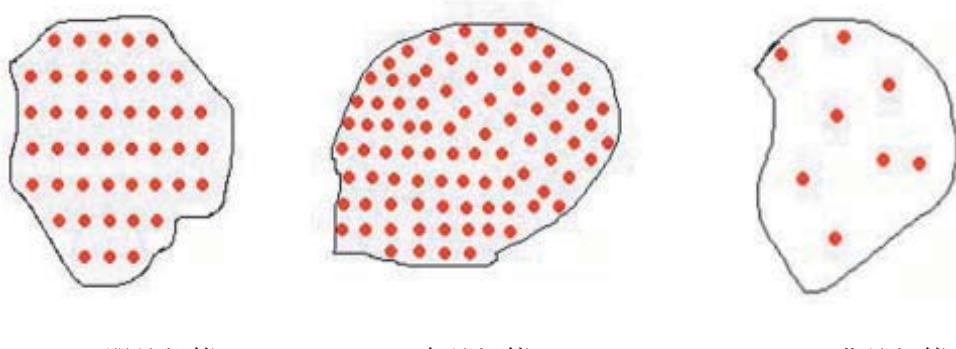


圖 1 太陽能電池或太陽能面板種類與材料

1. 單晶矽：又稱為單結晶或晶圓型，在單晶矽的材料中，矽原子具有高度的周期性排列。單晶矽製造技術隨半導體製程進步使良率提高、密度低、能源轉換率高及發電特性安定等優點，但具製造成本較高且礙於晶圓型式，多半截圓型或圓弧造型，舖設時面積上無法達到最大利用及吸收。單晶矽之轉換效率約為 15~18%，而模組效率則為 12~15%^[5]。
2. 多晶矽：又稱為多結晶，是指材料由許多不同的小單晶所構成，因使用品質較低之矽晶材料，成本較單晶低，因此在市場上較易推廣且佔有率較高。它的製作方法是把熔融的矽鑄造固化而形成，發電特性及能源轉換率略遜單晶矽，可截為正方形，舖設時可達到最大面積利用及吸收。
3. 非晶矽：又稱為薄膜型，它的製作方法通常是用電漿式化學氣相沈積法，在基板上長成非晶矽的薄膜，只在幾個原子或分子的範圍內，原子的排列具有周期性，甚至在有些材料中，根本沒有週期性的原子排列結構。薄膜型於可見光範圍內吸收係數高且光導電性大、節能之低價材料、可量產化及可控制之價電子等優

點。惟發電特性較差且容易造成裂質化等缺點。但由於可直接鍍在玻璃及塑膠上面，與建築物可做最佳結合。除可做太陽光電系統發電用，室內型民生消費品也常見其應用，如：電子計算機、搖頭娃娃、玩具等。由於非晶矽電池應用廣泛，因此將來之市場佔有率推估可望超過矽晶類型太陽能電池^[4]。



(a) 單晶組態

(b) 多晶組態

(c) 非晶組態

圖 2 矿質材料之原子結構的排列

太陽能面板製程，即單晶矽太陽電池的製造技術，該製程步驟則如以下所述：

1. 拉晶：主要的原料為二氧化矽，利用晶種在拉晶爐中成長出一單晶矽棒。
2. 修角：一般微電子產業所用的晶圓，是直接把單晶矽棒切片而成。但對於太陽能電池，通常必須把許多晶片串聯成一方形陣，為了陣列排列得更緊密，大部分都先將單晶矽棒修角成四方形。
3. 切片：用切片機將單晶矽棒切成厚度約 0.5 毫米的晶圓。
4. 蝕刻及拋光：蝕刻的目的是去除在切片過程中所造成的應力層。拋光的目的是要降低微粒附著在晶圓上的可能性。
5. 清洗：用去離子水 (DI water) 把晶圓表面的雜質污染物去除。
6. 擴散：一般太陽電池均採用 p 型的基板，利用高溫熱擴散的處理，使 p 型的基板上形成一層薄薄的 n 型半導體。
7. 網印或蒸鍍：將製作完成的晶圓，用銀膠印刷或是用蒸鍍的方法，在晶圓的表面接出導電電極，如此即可完成一個簡單的太陽電池。

6 太陽能面板廢玻璃取代黏土燒製環保地磚之研究

表 1 矽晶類太陽能面板之組成分析

項目 \ 種類	矽晶類太陽能面板 (%)	
重量	A (103.6 kg/kWp)	B (102.3 kg/kWp)
玻璃	62.7	74.16
框架	22	10.3
醋酸乙烯酯聚合物 (EVA)	7.5	6.55
太陽能電池	4	3.48
金屬導線	2.5	3.6
電源轉換器	1.2	-
黏著劑	-	1.16
其他	0.1	0.75
總和	100	100

表 2 薄膜太陽能面板之成份分析

項目 \ 種類	CIS 模組 (%)		CdTe 模組 (%)	非晶矽模組 (a-Si) (%)
	A	B		
玻璃	75.27	84.6	83.5	89.78
塑膠	6.52	5.08	3.67	9.84
鋁	15.05	10.15	12.29	0.04
銅	0.02	0.02	-	-
鎵	1.51	0.85	0.2	-
鎘	0.01	0.01	-	-
鎘	-	-	0.13	-
鎘	0.0005	-	0.1336	-
其他	1.6195	-	0.0764	0.34
總和	100	100	100	100

位於比利時首都(布魯塞爾)之 PV 協會(PV CYCLE Association)針對矽晶類及薄膜類太陽能面板內部組成進行分析，其中以矽晶太陽能面板因單位重量不同可區分為 A 與 B，主要組成則以玻璃、框架及金屬導線等項目為主，而矽晶類太陽能面板之組成分析，如表 1 所示。而薄膜太陽能面板則因屬性不同而分為 CIS 模組、CdTe 模組及非晶矽模組等三種類型，三種類型中主要係以玻璃、塑膠與金屬類如鋁、銅等為主，其成份分析，如表 2 所示^[6]。表 3 為常見之玻璃主要成分、修飾劑成分及軟化點^[7]，太陽能面板玻璃即屬於 E glass，係以 SiO₂ 為主成分，並以 CaO 為修飾劑之低鹼型之硼矽玻璃。

表 3 常見玻璃之主要成分與軟化點

種類 項目	成形劑			修飾劑					軟化點 (°C)
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	PbO	
石英玻璃	99.8					0.1	0.1		1,600
維柯 (Vycor) 石 英玻璃	96.0	3	1						
硼玻璃	81.0	13	2	3.5	0.5				830
鈉鈣玻璃	72.0		1	20.0		3.0	4.0		
鉛玻璃	63.0		1	8.0	6.0		1.0	21.0	
窗玻璃	72.0	1	2	15.0	1.0	4.0	5.0		700
電子級玻璃	55.0	7	15	1.0	1.0		21.0		830

資料來源：Barsoum, 2000

8 太陽能面板廢玻璃取代黏土燒製環保地磚之研究

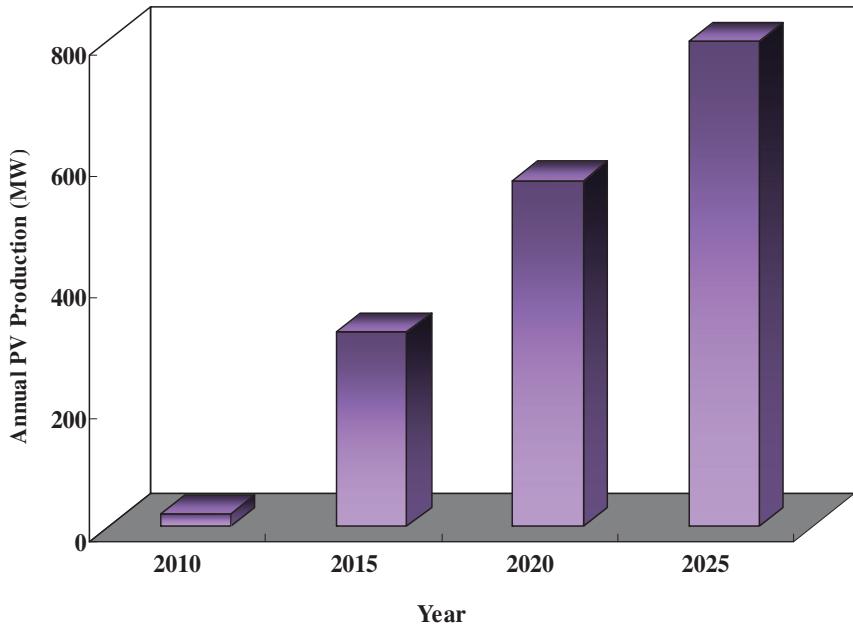


圖 3 台灣太陽能市場及產業願景

台灣地區於 2000 年開始推廣利用太陽能發電之潔淨能源，而國內太陽能發電量，至 2005 年已達 2000 年之 10 倍^[7]，並於 2005 年全國能源會議確立推廣再生能源之具體目標。在太陽能光電系統設置方面，以 2010 年 21 MW、2015 年 320 MW、2020 年 570 MW 及 2025 年 800 MW 為目標，如圖 3 所示。若以生產一瓦的太陽能光電系統會產生 7 g 的廢棄物推估^[4]，於 2025 年將產生約 5,600 公噸之太陽能面板廢玻璃。依一般太陽能面板壽命可達 15~25 年以上，且於生產過程中亦會造成大量太陽能面板廢玻璃，故可推估未來 20 年間將持續有大量的太陽能廢玻璃產生。廢棄太陽能面板再利用流向可分為至上游端再利用、再製成相關次級品、進行資材化及掩埋處置等方式。

三、太陽能面板廢玻璃之處置與再利用

目前國內尚無太陽能面板資源化之技術規範，以下為國內外資源化技術，並探討歐盟與日本等國家對於太陽能面板資源化技術，如下所述^[7]：

1. 國內現行廢太陽能面板資源化技術

目前處理相關太陽能模組及相關含矽產品皆回收，大多以熔煉方式將廢棄物置於高溫爐中，用以燒除非矽物質，再將處理完的矽粉收回回到半導體的製程中再利用。表 4 為廢玻璃再資源化用途及再資源化技術之彙整。各式的廢玻璃回收進場之後，先由人工分類、分色及去雜質等程序，再經過洗滌、控制粒度及顏色分選等程序，最後產出再生玻璃碎砂，進而再生利用。由表 4 得知，再資源化用途大致可分為玻璃原料、土木材料、建築材料、園藝材料及工業用品等^[8]。

2. 國外現行廢太陽能模組資源化技術

太陽能產業發展最為迅速與最興盛之國家為歐盟等國與日本，因各國在太陽能電池領域之研究及應用，故產生大量廢太陽能電池，對於回收再利用廢太陽能電池及減少廢太陽能電池對環境的破壞，亦有相當成果。然而目前太陽能電池之種類眾多，因此對於不同類型的電池亦有不同的處理技術。

(1) 歐盟

在薄膜太陽能電池模組進入回收體系後，會先行選出已經破損之個體來進行處理，在已破損模組之回收上係先行使用機械進行破碎，破碎後之廢模組在磨除半導體附著層後使用液體分離純半導體與其中雜質（如玻璃粉末），純化後之半導體原料將再投入新太陽能模組之製程中，以將物質流之封閉工作完成。

尚完整但已無發電效率之完整太陽能電池模組於廢太陽能電池回收後若能保存完整，則處理成本可因回收分離程序之簡化而降低。完整之廢棄模組在進入回收體系後，先經由熱處理以去除 ABS 材質之半導體膠膜，再行噴砂以去除殘餘之太陽能電池半導體材料；其經過噴砂後之玻璃基板即可進入一般玻璃回收處理程序；經噴砂程序所產出之半導體廢料進入濕式分選程序以去除如廢玻璃屑等雜質。純化後之半導體材料可再回到薄膜太陽能電池之製造程序以完

10 太陽能面板廢玻璃取代黏土燒製環保地磚之研究

成封閉物質流之目的。歐盟國家中之德國 SOLAR MATERIAL 公司之太陽能模組 (PV 模組)回收程序為 PV 模組蒐集後以熱處理程序去除 PV 模組塑料附著；再回收玻璃與一般金屬，最後使其進入個別之物質流；將由模組上拆解之太陽能電池集中蒐集及分離太陽能電池中各半導體層並將矽純化為高品質矽晶圓，如圖 4 所示。

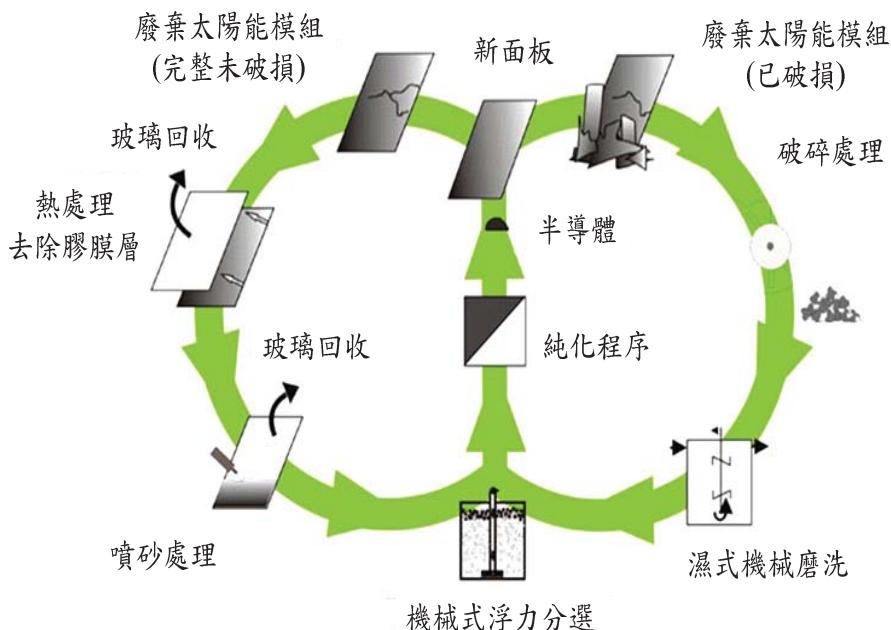
表 4 玻璃碎砂再資源化用途及再資源化技術

再資源化用途		再資源化技術及流程
1. 玻璃原料	A. 玻璃瓶	破碎－熔融－成形
	B. 玻璃短纖維	破碎－熔融－纖維化
	C. 玻璃珠	破碎 (－熔融)－球形化
	D. 玻璃工藝品	破碎－熔融－成形
2. 道路材料	A. 漆青用骨材	破碎－粒度調整－混合
	B. 混凝土用骨材	破碎－粒度調整－混合
	C. 水泥用骨材	破碎－粒度調整－混合
	D. 路盤材及填埋材	破碎
3. 土木及建築材料	A. 結晶化玻璃	破碎 (－熔融)－燒結(結晶化/發泡)
	B. 輕質骨材	破碎－燒結 (發泡)
	C. 磁磚及地磚	破碎－燒結 (成形)
	D. 混凝土及磚片	破碎－混合－成形
	E. 人工大理石	
	F. 人工砂	破碎
4. 工業材料及其他	A. 玻璃粉末	破碎－粉碎
	B. 其他 (過濾材)	破碎 (粒度調整)
5. 亮彩玻璃	A. 建築材料	分類去雜質碎篩選－洗滌震動篩選 控制粒度－顏色分選－再生玻璃碎 砂－再生利用
	B. 庭園步道、花台及涼亭	
	C. 室外設施造景與室內設計工程	
	D. 琉璃砂畫與工藝教材	
	E. 魚缸與園藝盆栽之裝飾	

資料來源：新竹市環保局，2008

(2)日本

日本發展出一種針對結晶矽太陽能模組資源化之方法，係將太陽能電池浸泡於有機溶劑，可破壞有機物塗佈層使基材與太陽能電池晶片移動，並利用化學溶劑處理回收矽晶太陽能模組，回收之矽晶太陽能電池經化學蝕刻有機物塗佈層後，得到太陽能電池晶片與玻璃，最後將太陽能電池晶片熔融後再分離切割成新之晶圓，再經製造可得再生且新穎之電池。惟該電池模組中之結晶矽由於材料特性影響，具易碎性質，在販賣該種電池模組時須進行封裝，因此，必須加以破壞封裝材料才可再進行後續處理。該流程主要利用破碎及篩選將大部分之 EVA (有機塗層) 及背層材料去除後，再進入燃燒室中通氧以去除剩下之有機塗層及雜質，最後進入高溫爐中處理將矽純化得以回收。

圖 4 太陽能電池模組回收體系之示意圖^[8]

四、實驗材料及方法

本實驗材料使用太陽能面板廢玻璃 (solar panel waste glass)取自中部某資源再利用回收廠。此外，為確保本研究所採集之黏土與太陽能面板廢玻璃作燒結資源化具代表性，本研究採取大量採樣，經 105°C 烘乾 24 小時，置入球磨機中研磨 24 小時後，以 0.149mm 見方 (100mesh) 之篩網過篩，藉此平均粒徑，並充分混合後，作為製備環保地磚之試樣材料。

黏土與太陽能面板廢玻璃依環檢所公告之 NIEA R208.03C 標準方法，以 1：10 比例添加蒸餾水測得材料之 pH 值，並以比重瓶法測量材料於煤油中之比重；另使用篩分析法檢測材料之粒徑分布。本研究分別使用 NIEA R355.00C 和 NIEA R201.14C 之方法，以火焰式原子吸收光譜儀 (FLAA) 測定材料之重金屬總量及重金屬 TCLP 溶出濃度。

本研究使用太陽能面板廢玻璃以 0~40% 等 4 種比例取代黏土製備環保地磚。其製備方式係將材料粉體以半乾式加壓成形法，成形壓力為 5 MPa，製成 40 mm^(L) × 40 mm^(W) × 5 mm^(H) 之正方形生坯。燒結溫度分別為 800°C、900°C、1,000°C 及 1,050°C 等 4 種溫度。本研究主要以孔隙率、吸水率、燒失量、體積收縮率及抗折強度等實驗探討燒結體之巨觀特性。微觀特性則主要由 X 射線螢光分析儀 (XRF) 測定各材料的元素組成，X 射線粉末繞射儀 (XRD) 進行材料及燒結體之晶相物種鑑定，掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察燒結體之微觀結構，霍式轉換紅外光譜儀 (FTIR) 分析燒結體之鍵結型態。

五、結果與討論

本研究所使用之黏土為一般黏土，太陽能面板廢玻璃取自中部某資源回收廠。由於材料之基本特性會影響後續處理程序與資源化潛力，因此，在探討以燒結技術作為資源化應用方式前，應先建立材料之基本物化特性，並於以下各節分述。

1. 材料之基本物理性質

本研究所採用黏土與太陽能面板廢玻璃經大量採樣 (450 kg)後，經烘乾、破碎、球磨及過篩後，以洛杉磯試驗機充分攪拌均勻，檢測各材料之基本物理性質分析結果，如表 5 所示，依環檢所公告之 NIEA R208.03C 標準方法，材料與蒸餾水以 1：10 之比例混合後，測得黏土之 pH 值為 6.82，主要係因天然黏土是由風化之岩石所組成，內含 SiO_2 、 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 等成分，故呈現弱酸性，而太陽能面板廢玻璃之 pH 值為 10.64 則屬鹼性物質。另外，經由比重瓶法可測得黏土與太陽能面板廢玻璃於煤油中之比重分別為 2.08 和 2.4。圖 5 為各材料之粒徑累積分佈圖，可見黏土之主要粒徑分布於 $37\mu\text{m}$ ~ $149\mu\text{m}$ 之間，佔整體之 95.27%，粒徑小於 $37\mu\text{m}$ 約佔 4.73%，而黏土與太陽能面板廢玻璃之篩分析結果相近，主要分布於 $37\sim105\mu\text{m}$ 之間約佔 88.11%。

2. 材料之化學組成與物種形態

本研究使用螢光分析儀 (XRF)測定材料之化學組成，其分析結果如表 6 所示。由表 6 可得知，黏土主要成分是以 SiO_2 所組成，佔 58.35%，而 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 分別佔 16.13% 及 6.38%。太陽能面板廢玻璃之 XRF 分析結果，可得知其主要化學組成為 SiO_2 佔 68.35%，而 Al_2O_3 為 0.1%、 Fe_2O_3 為 0.28%、 CaO 含量為 5.61%、 MgO 為 2.62%、 K_2O 佔 0.04%。

本研究利用 X-ray 繞射儀 (XRD)分析黏土及太陽能面板廢玻璃之晶相物種。由圖 6 可見，黏土中主要晶相為石英 (Quartz)，係由於黏土主要為天然產物，故以低溫成型之 low-Quartz 為主，而構成石英之主要成分即為二氧化矽 (SiO_2)。除石英晶相外，亦有鈣鋁酸鹽 $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})$ 所形成之晶相。另外，由太陽能面板廢玻璃之 XRD 繞射分析結果，可得知太陽能面板廢玻璃為無定形之非結晶結構，故無明顯繞射峰。

表 5 各材料之基本物理性質分析

項目	pH (1 : 10)	比重	細度 (m^2/kg)
黏土	6.82	2.01	839.6
太陽能面板廢玻璃	10.64	2.4	300

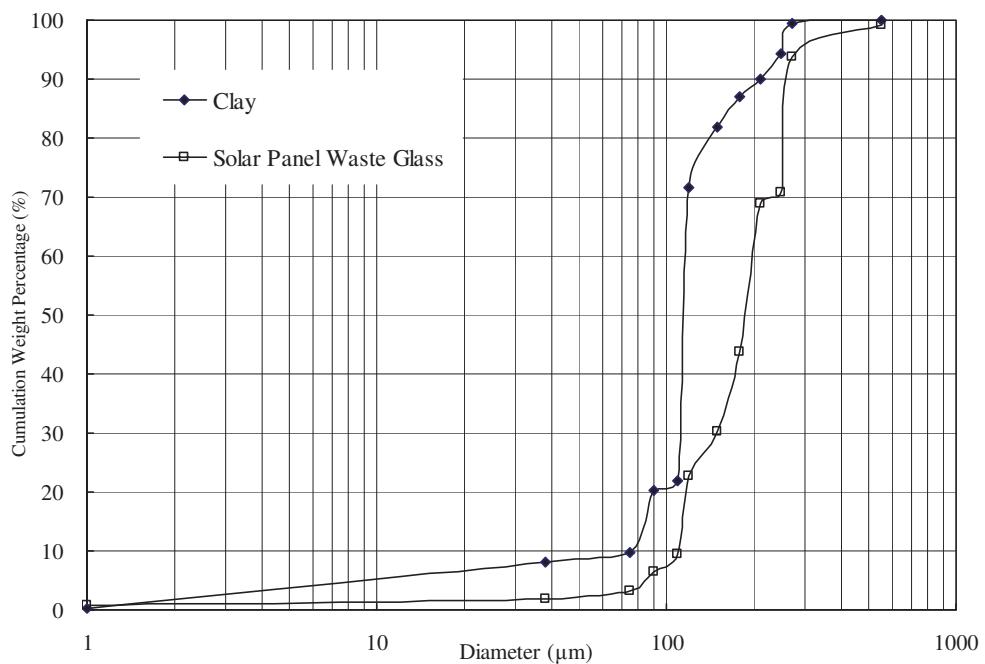


圖 5 材料之粒徑分布累積曲線

表 6 材料之化學組成分析

化學組成 (%)	黏土	太陽能面板廢玻璃
SiO ₂	58.35	68.35
Al ₂ O ₃	16.13	0.1
Fe ₂ O ₃	6.38	0.28
CaO	0.88	5.61
MgO	1.22	2.62
SO ₃	0.13	2.15
Na ₂ O	0.73	—
K ₂ O	2.93	0.04

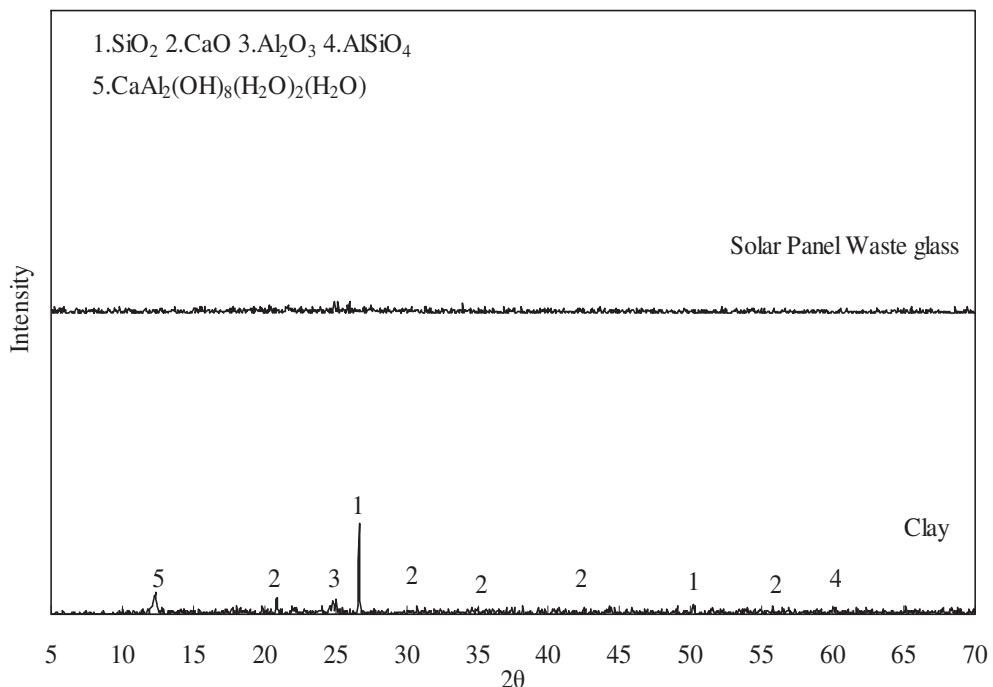


圖 6 材料之 XRD 圖譜

16 太陽能面板廢玻璃取代黏土燒製環保地磚之研究

3. 材料之重金屬總量與 TCLP 溶出試驗

本研究所使用之材料經以微波消化後，以 FLAA 測定其重金屬總量結果如表 7 所示。由表中可知，黏土中之重金屬以 Cu 含量 (375mg/kg) 為最多，其次為 Ni (73.8mg/kg)，以及 Pb、Zn 及 Cd 等重金屬含量分別為 59.52 mg/kg、42.82 mg/kg 及 33.33mg/kg。另外，太陽能面板廢玻璃之重金屬總量皆低於儀器偵測極限，故無法測得。本研究另以 NIEA R201.13C 之方法分析之黏土及太陽能面板廢玻璃之重金屬 TCLP 溶出濃度分析結果，如表 8 所示。由表中可知，黏土及太陽能面板廢玻璃之重金屬皆低於最小偵測極限，可得知太陽能面板廢玻璃對環境無危害之虞慮，故具有資源化再利用之潛力。

表 7 黏土與太陽能面板廢玻璃之重金屬總量

重金屬總量 (mg/kg)	黏土	太陽能面板廢玻璃
Pb	59.52	N.D.
Cr	2.38	N.D.
Cd	33.33	N.D.
Zn	42.82	N.D.
Cu	375.00	N.D.
Ni	73.80	N.D.

N.D. : not detected

表 8 黏土與太陽能面板廢玻璃重金屬 TCLP 溶出濃度

TCLP (mg/L)	黏土	太陽能面板廢玻璃	法規值
Pb	N.D.	N.D.	5
Cr	N.D.	N.D.	5
Cd	N.D.	N.D.	1
Zn	N.D.	N.D.	—
Cu	N.D.	N.D.	15

N.D. : Pb < 0.015 mg/L ; Cr < 0.009 mg/L ; Cd < 0.021 mg/L ; Zn < 0.074 mg/L
； Cu < 0.089 mg/L

4. 太陽能面板廢玻璃燒結環保地磚之性質分析

為建立太陽能面板廢玻璃燒結資源化之本土化技術，本研究針對太陽能面板廢玻璃進行一連串燒結資源化研究，期能對國內太陽能面板廢玻璃以燒結方法做為建材資源化之研究。以下針對不同操作條件下試體燒結特性變化情形加以討論。

(1) 太陽能面板廢玻璃環保地磚之孔隙率分析

孔隙率的多寡是說明試體中孔洞的分佈情形，其會受到燒結體密度之影響。當孔隙越多，燒結體結構越脆弱。故本研究以阿基米得原理 (Archimedes' principle)求得燒結體之容積密度 (bulk density)以及真實密度 (true density)，即可由其比值獲得燒結體之相對密度 (relative density)，而燒結體之孔隙率即為與相對密度之和為 1。

圖 7 為在不同溫度太陽能面板廢玻璃取代量之環保地磚孔隙率分析。由圖中可知，燒結溫度為 800~1,050 °C 時，純黏土燒結體之孔隙率分別為 37.42~34.97%，可見燒結溫度的提高會導致燒結體之孔隙率降低。由圖中可知，當燒結溫度為 800°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40% 時，其燒結體之孔隙率為分別為 37.42%，32.74%，29.72%，25.99% 及 22.12%，而當燒結溫度達 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃之取代量為 0~40% 時，其燒結體之孔隙率分別為 34.97%，21.56%，10.54%，4.48% 及 2.59%，可見隨太陽能面板廢玻璃取代量增加與燒結溫度的提高，其燒結體之孔隙率而有下降之趨勢。

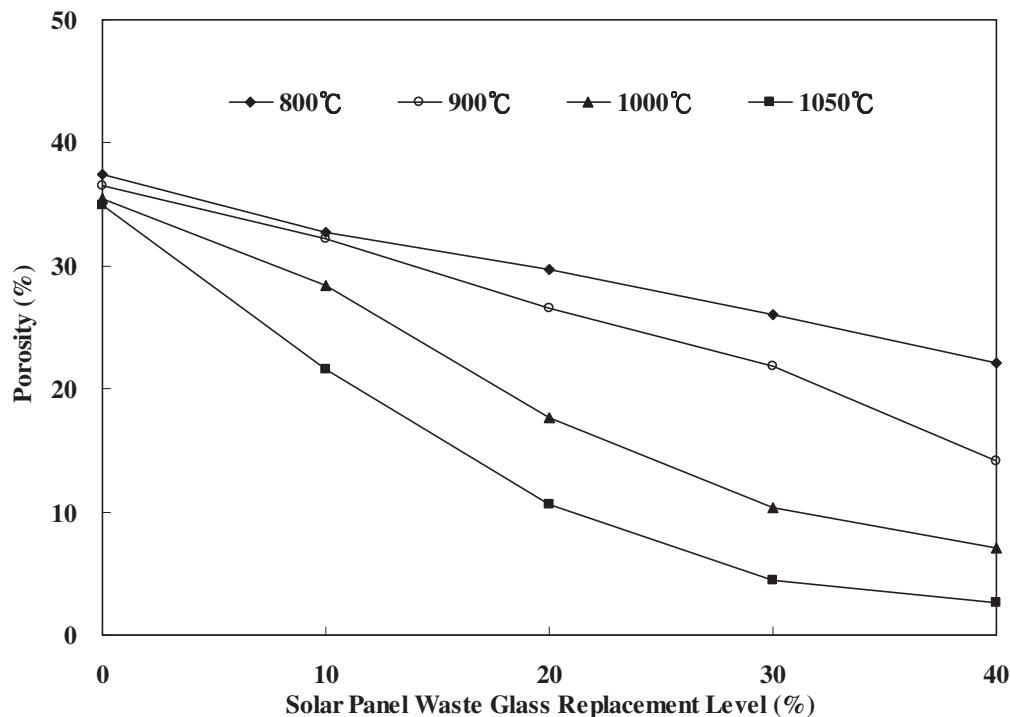


圖 7 太陽能面板廢玻璃環保地磚之孔隙率

(2)太陽能面板廢玻璃環保地磚之吸水率分析

一般來說，燒結體之吸水特性與燒結體中開放孔隙的多寡有正面關係，燒結體中開放孔隙越多，燒結體之吸水率越大。在燒結時，溫度越高則燒結體表面的熔融 (fusion) 及燒結 (sintering) 反應越激烈，這些反應會降低燒結體中開放孔隙的大小及數量，而影響燒結體中的孔洞大小分布情形，使得燒結體之吸水率降低。

圖 8 為太陽能面板廢玻璃環保地磚之吸水率分析結果，由圖中可見，當燒結溫度為 800°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40% 之燒結體，其吸水率分別為 21.92%，18.94%，16.78%，14.54% 及 11.90%，而當燒結溫度提升至 1,050 °C 時，太陽能面板廢玻璃之取代量為 10~40% 之燒結體，其吸水率介於

11.19~1.22%，由此可知，而當燒結溫度提升及太陽能面板廢玻璃取代量增加，會導致燒結體之吸水率有下降之趨勢。

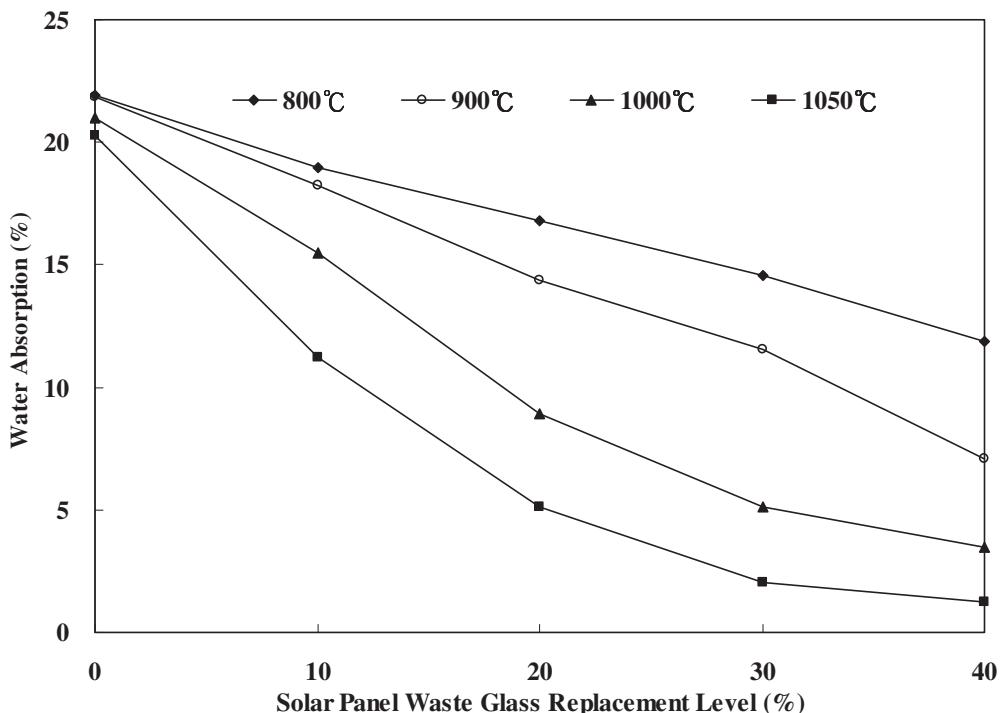


圖 8 太陽能面板廢玻璃環保地磚之吸水率

(3)太陽能面板廢玻璃環保地磚之磨耗試驗

本研究以石英砂對燒結體做磨耗試驗，在 CNS 3299 標準中對於陶質地磚之磨耗試驗規定，經磨耗試驗後地磚之重量損失必須小於 0.1g，地磚之磨耗多寡可用於評估地磚之耐久性。

圖 9 為太陽能面板廢玻璃取代量於不同燒結溫度之磨耗變化情形。圖 9 為太陽能面板環保地磚磨耗試驗結果。由圖中可見，當燒結溫度由 800°C 提高到 1,050°C 時，純黏土之燒結體因磨損磨造成的重量損失介於 0.012~0.07g。由此可見，燒結體之磨耗量隨著燒結溫度增加而降低。當燒結溫度為 800°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40%，其燒結體之磨耗量分別為 0.118g, 0.066g,

0.055g, 0.048g 及 0.046g，而當燒結溫度達 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40% 時，其燒結體之磨耗量分別為 0.07g, 0.035g, 0.018g, 0.012g 及 0.01g，由此可知，而當燒結溫度提升及太陽能面板廢玻璃取代量增加，其燒結體之磨耗量有下降之趨勢。結果顯示，若表面結構越緻密、燒結體表面之頸部成長越完全，則燒結體之磨耗量較低。

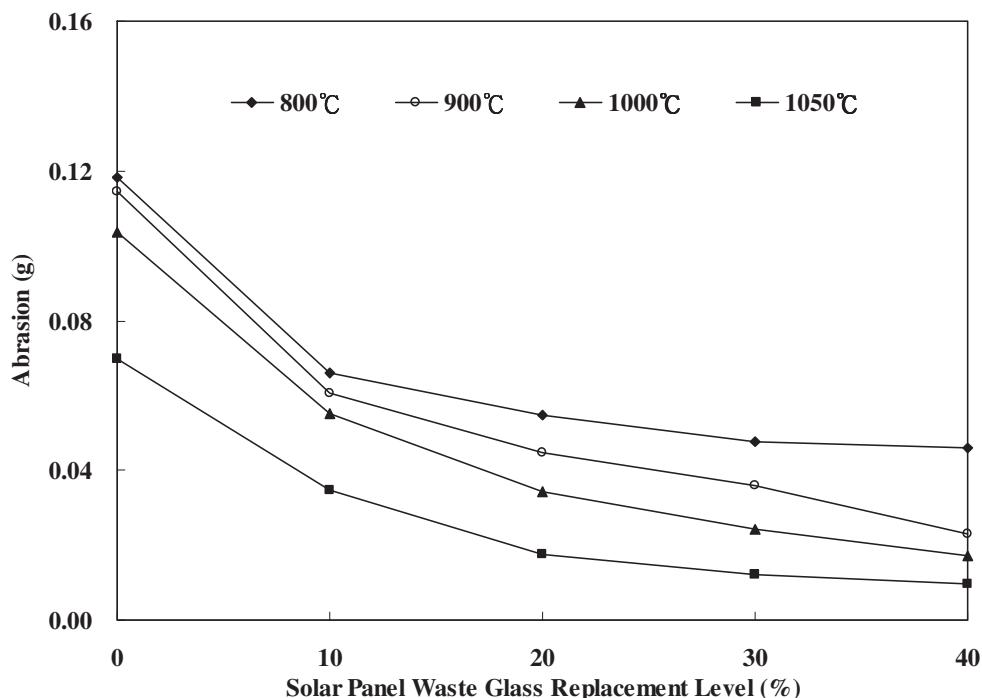


圖 9 太陽能面板廢玻璃環保地磚之磨耗量

(4) 太陽能面板廢玻璃環保地磚之抗折強度分析

在燒結過程中，燒結體表面會產生軟化並導致黏滯流現象的產生，會封閉燒結體內部密閉孔隙及減小表面之開放孔隙大小，且增進試體緻密化效果，對燒結體之機械強度發展有正面貢獻；但隨著黏滯流之燒結機制逐漸增強，其所形成之矽酸鹽熔融會導致燒結體形成過多的非結晶玻璃化物質，而這些玻璃相物質具有易碎性質，對燒結體之抗折強度則有負面的影響。

圖 10 為燒結溫度為 800~1,050°C 時，太陽能面板取代量為 0~40% 燒結體之抗折強度變化。由圖中可見，當燒結溫度為 800°C 時，太陽能面板廢玻璃取代量為 0~40% 時，其燒結體之抗折強度介於 5.21~13.67 MPa，當燒結溫度提升至 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃取代量為 0~40%，其燒結體之抗折強度分別為 8.89 MPa，15.35 MPa，19.82 MPa，28.84 MPa 及 32.96 MPa，由此可知，燒結體之抗折強度隨燒結溫度的提升和太陽能面板廢玻璃取代量的增加有相對提高的趨勢，故太陽能面板廢玻璃取代黏土能有效提升燒結體之機械特性。

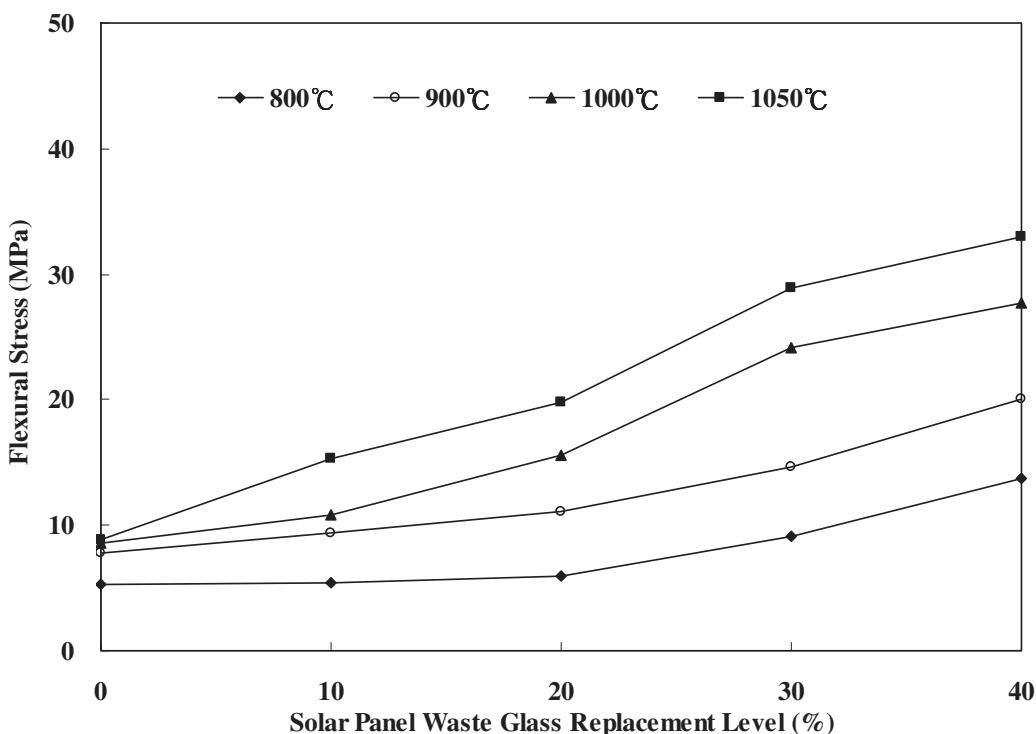


圖 10 太陽能面板廢玻璃環保地磚之抗折強度

(5) 太陽能面板廢玻璃環保地磚之硬度試驗

為考慮地磚的使用性與耐久性，其地磚之硬度為重要的機械性質指標之一。一般而言，地磚的硬度可說明地磚表面承受外力而產生的抵抗力大小。本

研究對燒結地磚之硬度測試，參照中華民國國家標準 CNS 3299 陶瓷面磚檢驗法，以及 CNS 9738 陶質地磚相關規定。

圖 11 為太陽能板廢玻璃取代量於不同燒結溫度之硬度變化情形。由圖 11 得知，當燒結溫度為 800°C、900°C、1,000°C 及 1,050°C 時，純黏土燒結體之硬度分別為 2.73 GPa、2.90 GPa、3.41 GPa 及 3.51 GPa。由此可見，燒結體之硬度隨著燒結溫度升高而有所提升之趨勢。當燒結溫度為 800°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40%，其燒結體之硬度分別為 2.73 GPa，3.03 GPa，3.42 GPa，3.64 GPa 及 3.97 GPa，而當燒結溫度提升至 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40%，其燒結體之硬度分別為 3.51 GPa，4.22 GPa，6.14 GPa，6.68 GPa 及 7.06 GPa，結果顯示，經太陽能板廢玻璃取代後之環保地磚在各燒結溫度其硬度隨各取代量而有上昇之趨勢，由於燒結體孔隙減小使得燒結體更為緻密化。

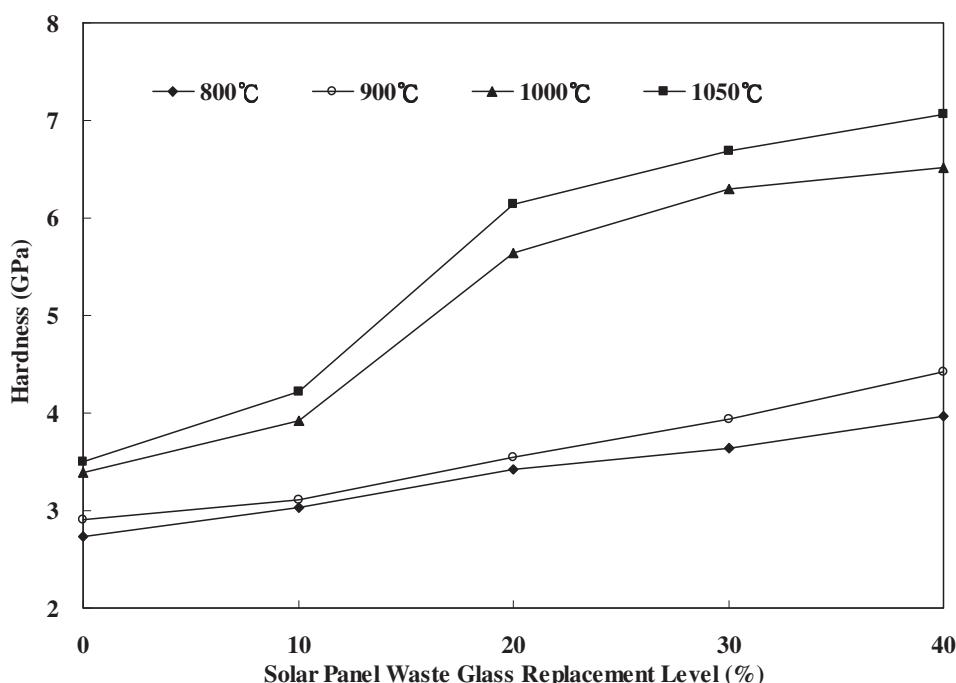


圖 11 太陽能面板廢玻璃環保地磚之硬度

(6) 太陽能面板廢玻璃環保地磚之 XRD 晶相分析

試體於燒結過程中，試體經受熱導致內部晶相物種的改變會影響到燒結體之微觀結構特性，因此，燒結反應可能促使燒結體內部晶相物種改變，例如 SiO_2 與 Al_2O_3 有可能會因燒結反應形成莫來石晶相，並有助於燒結體之機械強度發展^[9]，或因燒結過程使得燒結體中非結晶玻璃相物質增加，非結晶玻璃相物質雖具有較大的化學活性反應特性但由於反應速率極為緩慢，因此，會導致晶相趨近於穩定相態且有助於重金屬之穩定^[10]。

本研究使用 X-ray 繞射儀鑑定燒結體之晶相物種。圖 12 為燒結溫度為 1,050 °C 時，太陽能板廢玻璃取代量為 10~40% 之燒結體繞射圖譜。由圖中可見，純黏土燒結體之主要晶相以石英為主，而經太陽能面板取代之燒結體所呈現之晶相，分別有石英 (Quartz; SiO_2) 及方英石 (Cristobalite, SiO_2)、霞石 (Nepheline) 及拉長石 (Labradorite)，其中則以石英為主要晶相。

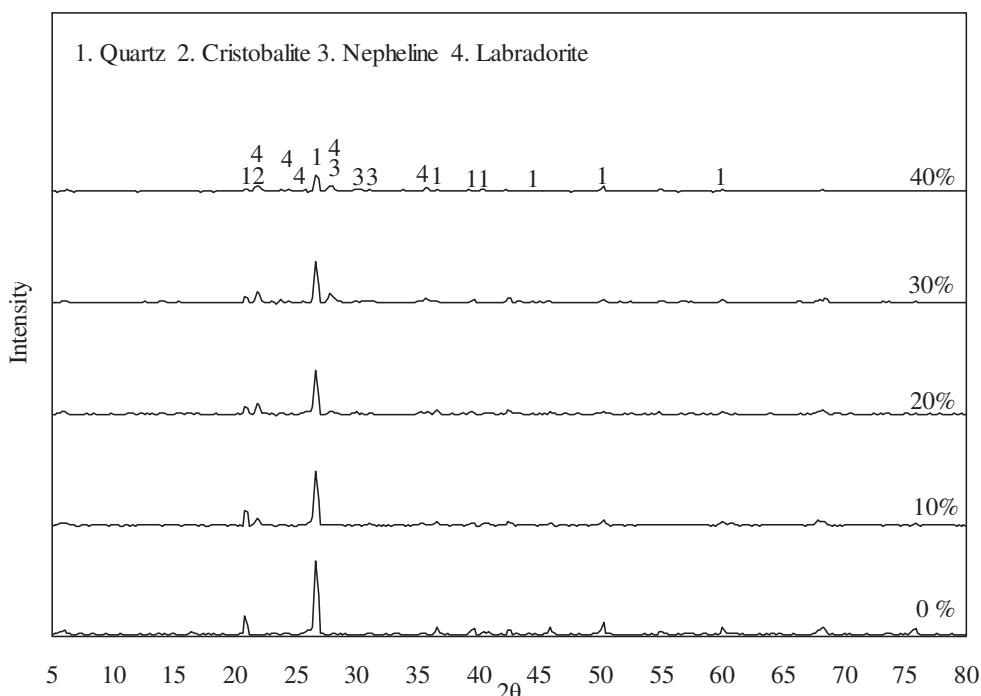


圖 12 太陽能面板廢玻璃環保地磚之晶相物種

(7)太陽能面板廢玻璃環保地磚之 FTIR 鍵結分析

由傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 可得知樣品內部鍵結情形。圖 13 為燒結溫度為 $1,050^{\circ}\text{C}$ 時，太陽能面板廢玻璃不同取代量之環保地磚 FTIR 分析結果。由圖中可見，純黏土燒結體之 FTIR 分析結果，顯示於波數為 $1,677\text{cm}^{-1}$ 出現 O-H 鍵結，而在 $1,485\text{cm}^{-1}$ 位置出現可能為燒結體吸收空氣中 CO_2 造成之對稱伸縮 (symmetry stretching, s-s)C-O 鍵。另外，在波數 $1,110\text{cm}^{-1}$ 有矽四面體且帶有一非架橋氧 (non-boundary oxygen, NBO) 之 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Q}_1)$ 的非對稱伸縮振動，此種 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 鍵結可能分別為燒結體內部之石英相與鋁矽酸鹽礦物所形成^[12, 13]，其中，在波數為 808cm^{-1} 主要為 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 之彎曲振動。

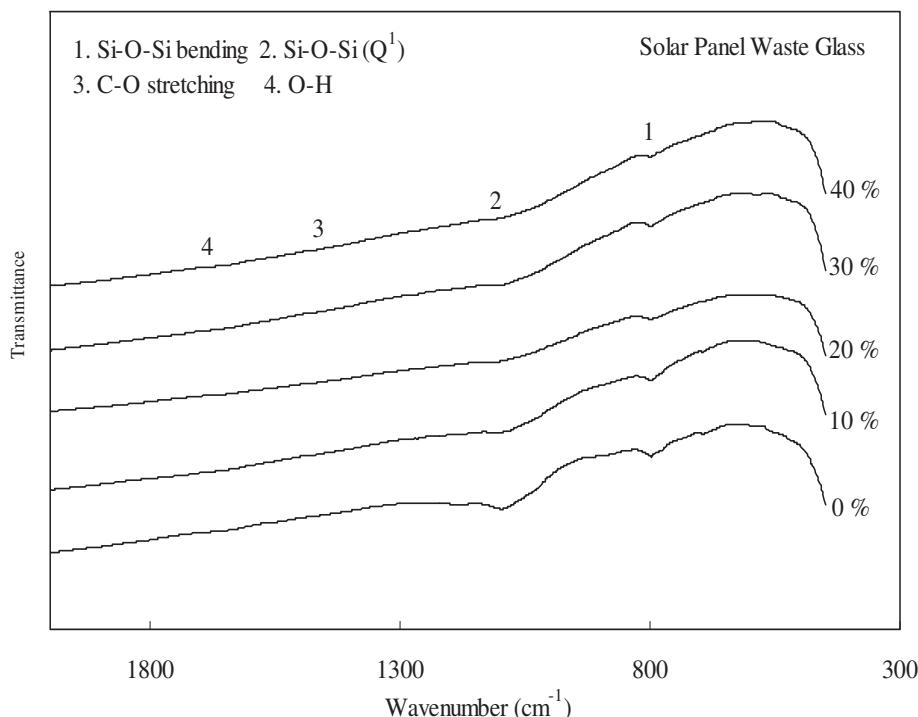


圖 13 燒結溫度為 $1,050^{\circ}\text{C}$ 之太陽能面板環保地磚 FTIR 光譜

(8) 太陽能面板廢玻璃環保地磚之 SEM 觀察

在燒結反應中最為重要為粉體顆粒間之頸部成長機制，於燒結過程時，試體因受熱會在其表面產生晶界擴散(grain boundary diffusion)、黏性流動(viscous flow)等燒結機制，並流向粉體顆粒間產生堆積(deposit)現象，使得粉體間有作用力結合^[11]，進而導致燒結體機械強度的發展，但過度的頸部成長會使得粉體之間粒界逐漸消失，黏滯流燒結使得非結晶物質增加，使得燒結體部分機械強度，如抗折強度，會有減弱的趨勢。為瞭解燒結體之微結構變化，本研究以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察環保地磚微觀結構變化。

圖 14 為燒結溫度為 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃取代量為 0~40 % 環保地磚之 SEM 分析結果。由圖可見，當燒結溫度為 1,050°C 時，純黏土燒結體之表面結構鬆散，而隨著太陽能面板廢玻璃取代量的提高導致內部助熔劑含量的增加，可促使燒結體所需之燒結溫度降低，因此，從 SEM 觀察結果可得知，於較高燒結溫度 (1,050°C) 時，隨著太陽能面板廢玻璃取代量的增加，燒結體表面之緻密片狀結構隨之增加，於取代量 40% 之燒結體之 SEM 觀察為平滑的表面結構，故燒結體機械特性隨著太陽能面板廢玻璃取代量增加而較佳之原因。

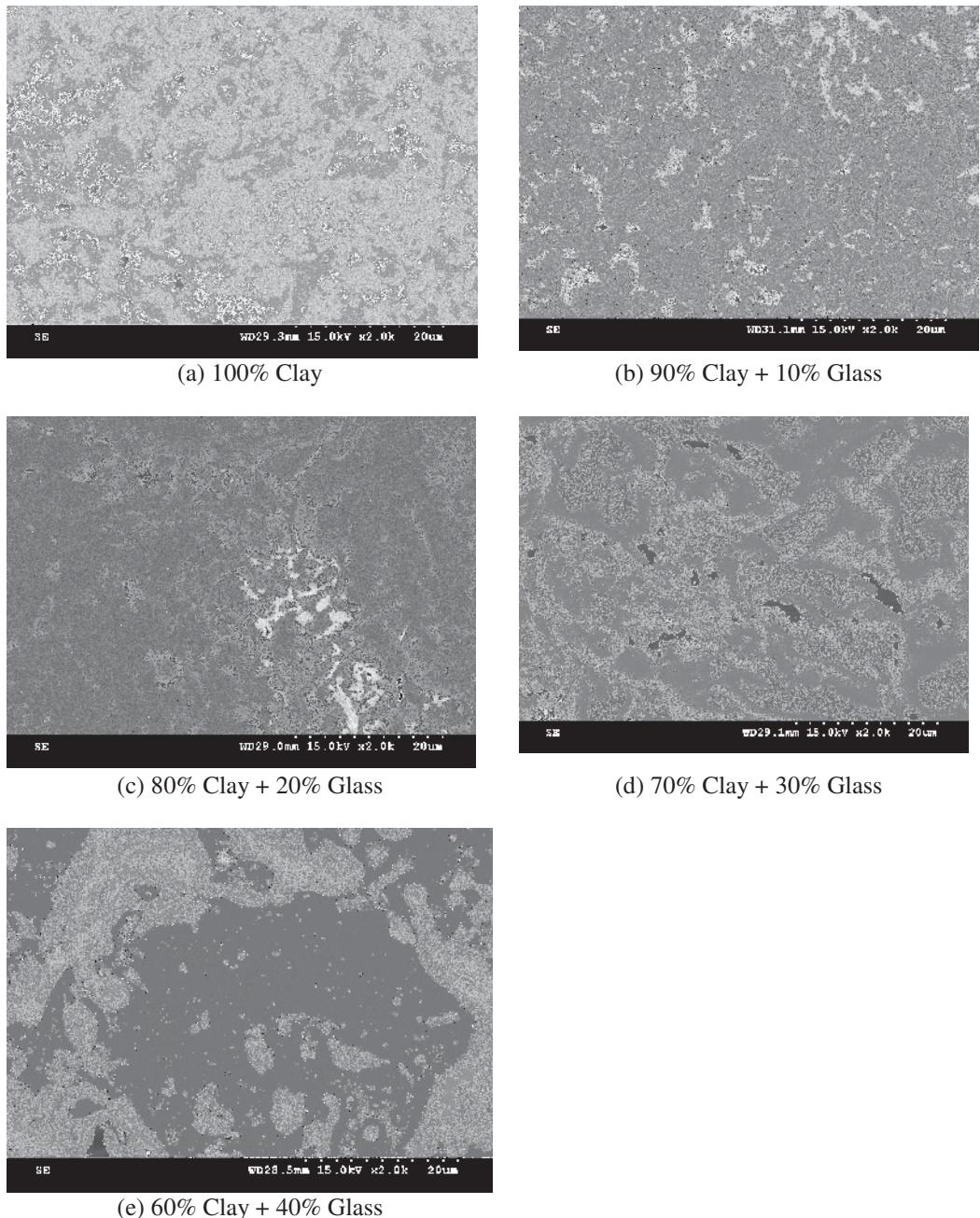


圖 14 燒結溫度 1,050°C 之環保地磚 SEM 觀察

(9)環保地磚操作參數之複迴歸分析

為建立太陽能面板廢玻璃環保地磚之操作參數模式，本研究以 STATISTICA 6.0 軟體，將三大類成分 Sal、Cafem、Alk 及燒結溫度做為操作變化參數，並與環保地磚燒結體之各項機械特性進行線性複迴歸分析，能提供未來相關研究環保地磚機械特性之參考依據。經程式迴歸並將係數標準化後，結果如表 9 所示。表中所示，本研究所使用之參數對環保地磚之各項機械特性確實有影響。其中，成分 Sal ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) 與孔隙率、吸水率、體密度、硬度、磨耗程度及抗折強度成正比；成分 Cafem ($\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) 與孔隙率、吸水率、體密度、硬度、磨耗程度及抗折強度成正比；而成分 Alk ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) 則與孔隙率、吸水率、體密度及磨耗程度成正比，並與硬度及抗折強度成反比關係；燒結溫度則與體密度、硬度及抗折強度成正比關係，並與吸水率及磨耗程度成反比關係。

表 9 環保地磚機械特性與操作參數之複迴歸分析

機械特性與操作參數之複迴歸分析	R^2
孔隙率 = 0.040 Sal + 0.557 Cafem + 4.278 Alk - 0.003 溫度	0.775
吸水率 = 0.021 Sal + 0.303 Cafem + 2.518 Alk - 0.002 溫度	0.750
體密度 = 0.0050 Sal + 0.06Cafem + 0.079 Alk + 0.0005 溫度	0.966
硬度 = 0.015 Sal + 0.141 Cafem - 0.035 Alk + 0.002 溫度	0.879
磨耗量 = 0.0006 Sal + 0.01 Cafem + 0.106 Alk - 0.000091 溫度	0.834
抗彎強度 = 0.627 Sal + 5.46 Cafem - 12.173 Alk + 0.105 溫度	0.985

註: Sal: $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 等組成; Cafem: $\text{CaO}, \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ 等組成;

Alk: $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ 等組成

六、結論

1. 黏土之主要晶相物種為石英，而太陽能面板廢玻璃則為無定形之非結晶結構。
2. 太陽能面板廢玻璃中重金屬與 TCLP 溶出試驗，均符合法規標準，具資材化潛力。
3. 環保地磚之孔隙率結果顯示，當燒結溫度為 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40% 時，其燒結體之孔隙率為分別為 20.92%，11.19%，5.11%，2.06% 及 1.22%。結果可知，隨著太陽能面板廢玻璃取代量增加，其燒結體之孔隙率有減少之趨勢，且隨著燒結溫度提高，而有大幅下降的趨勢。
4. 環保地磚之抗折強度結果顯示，當燒結溫度為 1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃在取代量為 0~40% 時，其燒結體之抗折強度為分別為 8.89 MPa，15.52 MPa，19.82 MPa，28.84 MPa 及 32.96 MPa，故當燒結溫度為提高隨太陽能面板取代量增加其抗折強度有上昇之趨勢且較純黏土燒結體為高。
5. 環保地磚之 FTIR 分析結果顯示，添加太陽能面板廢玻璃之燒結體因 SiO₂ 含量提高，故其內部鍵結主要以 Si-O-Si 為主，波數 1,110 cm⁻¹ 有矽四面體且帶有一非架橋氧 (non-boundary oxygen, NBO) 之 Si-O-Si (Q¹) 的非對稱伸縮振動，此種 Si-O-Si 鍵結可能分別為燒結體內部之石英相與鋁矽酸鹽礦物所形成，另在波數為 808 cm⁻¹ 為 Si-O-Si 之彎曲振動。而在波數 1677 cm⁻¹ 出現 O-H 鍵結，在 1,485 cm⁻¹ 位置出現可能為燒結體吸收空氣中 CO₂ 造成之對稱伸縮 (symmetry stretching, s-s)C-O 鍵。
6. 環保地磚之 SEM 觀察顯示，在燒結溫度 1,050°C 時，由於高溫促使顆粒間黏結作用增加，於 SEM 微結構可發現因產生黏滯性非結晶玻璃相，此非結晶玻璃相有助於燒結程序，提高結構之緻密化程度。而隨著太陽能面板廢玻璃取代量的提高，使得燒結體孔隙逐漸被填充，燒結體機械特性明顯較佳之原因。
7. 綜合上述，當燒結溫度為 1,000~1,050°C 時，太陽能面板廢玻璃之添加量為 10~40% 時，其機械特性可符合 CNS 9738 之面磚標準規範。

致 謝

本論文經費來源係由經濟部在地型科專計畫 99-EC-17-A-10-S1-151 所提供，謹此致謝。

參考文獻

- 1.Philibert, J., Atom movements. Diffusion and mass transport in solid, Les Editions de Physique, pp. 580 (1991).
- 2.張毓舜，下水污泥焚化灰渣燒結特性之研究，國立中央大學環境工程所，碩士論文，中壢 (1999)。
- 3.汪建民編，陶瓷技術手冊，中華民國產業技術發展促進會/粉末冶金協會 (1994)。
- 4.廖原篁，台灣地區太陽能電池與太陽能板流佈與管理之研究，國立臺北科技大學環境工程與管理研究所，碩士論文，2009。
- 5.楊素華，《科學發展》，高雄應用科技大學，第 390 期，第 50-55 頁，2005。
- 6.PV CYCLE Association, <http://www.pvcycle.org/>.
- 7.Barsoum, M. W., Fundamentals of ceramics, International Editions 2000, McGraw-Hill International Editions, pp. 344-348, 2000.
- 8.張添晉、陳燭力、廖原篁，廢液晶顯示器及太陽能模組回收管理與物質流分析，工業污染防治，第 108 期，第 103-128 頁，2008。
- 9.新竹市環境保護局，廢玻璃去化及再利用推廣專案計畫，新竹，2008。
- 10.張文凱，工業廢棄物焚化底渣及 3C 產業廢棄物燒製環保地磚之研究，國立宜蘭大學環境工程研究所，碩士論文，宜蘭，2009。
- 11.Torres, P., Manjate, R. S., Quaresma, S., Fernandes, H. R., Ferreira, J. M. F., Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 27, pp. 4649-4655, 2007.
- 12.Andreola, F., Castellinib, E., Manfredini, T., Romagnoli, M., The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin, J. Eur. Ceram.

30 太陽能面板廢玻璃取代黏土燒製環保地磚之研究

- Soc., Vol. 24, pp. 2113-2124, 2004.
- 13.Lee, W.K.W., Van Deventer, J.S.J., The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 211, pp. 115-126, 2002.