

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 環境學科

(鄉土)教材獎

052607

雞糞採礦—磷回收最佳化

學校名稱：臺北市立建國高級中學

作者： 高二 李俊賢 高二 柯至家	指導老師： 盧佳欣
-------------------------	--------------

關鍵詞：磷回收、感應耦合電漿原子發射光譜儀、
酸鹼沉法

摘要

磷在生活中不可或缺，而磷礦只剩下 90 年的含量，磷的回收對於環境的永續性有其必要。

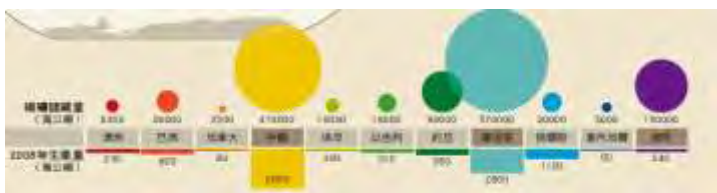
本研究先以王水加入日本與臺灣的堆肥雞糞(CCM)，使用感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP)測定 CCM 中的磷含量。以不同濃度及種類的酸進行酸溶鹼沉法的酸溶部分，將磷溶解並以 ICP 測定其含量，挑出最適合的酸種類及濃度。之後調整溶液 pH 值使磷酸鹽沉澱，找出最適合的 pH 值，讓 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的產量達到最高。

比較後，發現兩種 CCM 的組成元素含量不同，但費時差距不大，代表未來廠商能多方收購雞糞。酸溶實驗中，考慮 $\text{HNO}_{3(aq)}$ 帶來的氮汙染問題，最終決定以 $\text{HCl}_{(aq)}$ 為溶解用的酸。鹼沉澱的實驗中，本實驗將濾液加入 $\text{CaCl}_{2(s)}$ 使其沉澱，再溶解結晶並用 ICP 測其磷含量，最終日本 CCM 可回收 92% 的磷；台灣 CCM 回收 90% 的磷。

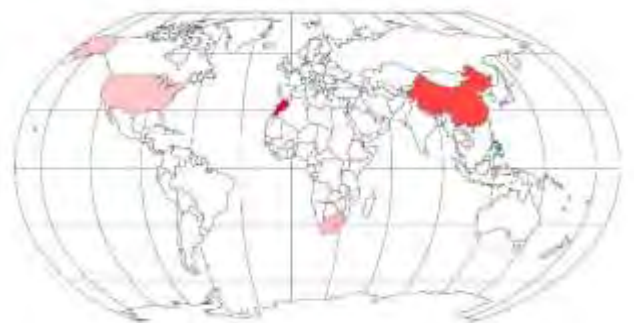
壹、研究動機

磷在生活中是不可或缺的一項元素，舉例來說：磷礦經過磷化工的處理後，可以做成飼料級磷酸氫、洗滌劑、防腐劑、水處理劑、阻燃劑、農藥、食品添加劑甚至是電資產業的原料。國際地質校正計畫 (IGCP) 估算，全球大概有 1630 億公噸的磷礦石，相當於可萃取出 130 億公噸的磷，看起來夠我們用上 1000 年了。不過 IGCP 把碳酸鹽含量很高的礦物也計算進去了，其中還包含距離陸地太遠，而且可能位在未開發地區、開採時會破壞環境，或是含有鎘、鉻、砷、鉛、鈾等污染物，不是有毒就是有放射性。若要求成本合理、能夠開採的磷礦，根據估計大概有 150 億公噸的儲藏量，以目前的使用速度來看，僅能用上 90 年。

除此之外，目前世界的磷礦分布十分不均，美國、中國、南非、摩洛哥這四個國家，以及西撒哈拉地區，磷礦總儲藏量佔世界的 83%(圖 1)，而大多數的海島國家：日本、台灣等等，可以說是幾乎沒有磷礦可開採(圖 2)[1]。

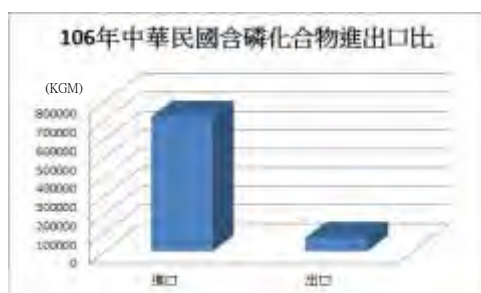


(圖 1) 世界各國磷礦儲藏量與生產量

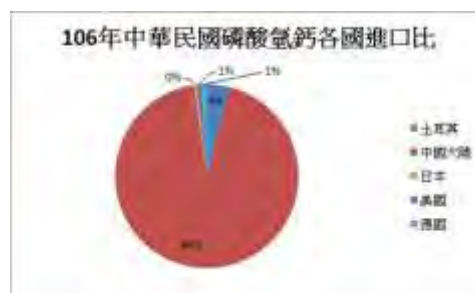


(圖 2) 世界磷礦分布圖

以台灣的角度來看，根據財政部關務署關港貿單一窗口統計[2]，2017 年台灣進口含磷化合物大約有 719032 公噸，出口則僅有 73284 公噸，這顯示了台灣主要是進口含磷化合物後，再將一部份製成附加價值較高的產品出口(圖 3)，除此之外，同年台灣進口磷酸氫鈣的來源中，以中國為最大宗，占了約 94%，其次為土耳其約 5%。由此可知，台灣十分仰賴特定國家的輸出，這也使得耗磷量大的產業風險極高(圖 4)。



(圖 3) 中華民國含磷化合物進出口比



(圖 4) 中華民國磷酸氫鈣進口來源

綜合以上原因，對於各國來說，磷的回收再利用勢在必行，而除了國外對雞糞成分分析、回收再利用等等的研究外[3][4]，國內行政院營建署也委外探究下水道污泥磷回收[5]，而中興大學獸醫學研究所翁震圻也研究家禽糞便內容物分析[6]等相關主題。本研究希望改變磷回收中不同的變因，從已處理過的雞糞中，以最佳化的方式回收得到大量的磷。

貳、研究目的

- 一、利用王水，測定日本與台灣 CCM 的磷含量
- 二、比較不同濃度、不同種類的酸，對日本與台灣 CCM 的溶解平衡時間
- 三、於鹼沉澱回收 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ 中，找出最適當的 pH 值環境

參、研究設備及器材

一、實驗藥品

(一) 日本及台灣 CCM 中磷含量測定

$\text{HCl}_{(aq)}$ 、 $\text{HNO}_{3(aq)}$ 、蒸餾水、王水(自行配製，配方為 $\text{HNO}_{3(aq)}:\text{HCl}_{(aq)}=1:3$)

(二) CCM 於酸中達溶解平衡時間測定

HCl_(aq)、HNO_{3(aq)}、H₂SO_{4(aq)}、蒸餾水

(三) 進行鹼沉澱時最佳 pH 值測定

HCl_(aq)、CaCl_{2(s)}、NaOH_(aq)、蒸餾水

二、實驗器材

(一)日本及台灣 CCM 中磷含量測定

冷凝管	定量瓶	雙頸圓底燒瓶
洗滌瓶	電子天秤	排氣式移液器
燒杯	刮勺	電子加熱攪拌器


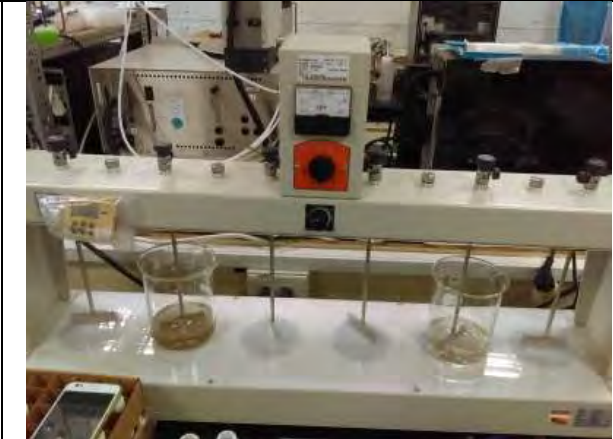




(二) CCM 於酸中達溶解平衡時間測定

洗滌瓶	排氣式移液器	電子天秤
燒杯	定量瓶	刮勺

(三) 進行鹼沉澱時最佳 pH 值測定

洗滌瓶	排氣式移液器	電子天秤
燒杯	定量瓶	刮勺

三、實驗儀器

pH 值測定器	凝集試驗儀	超音波震盪儀
		
感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP)	迴旋式震盪器	X 光繞儀(XRD)
		 http://www-o.ntust.edu.tw/~ntustxrd/products.html

四、實驗耗材

滴管	秤船	針筒
濾紙	面紙	鋁箔
玻璃瓶	保鮮膜	塑膠罐
防酸鹼手套	針筒過濾器(圖 5)	吸管尖



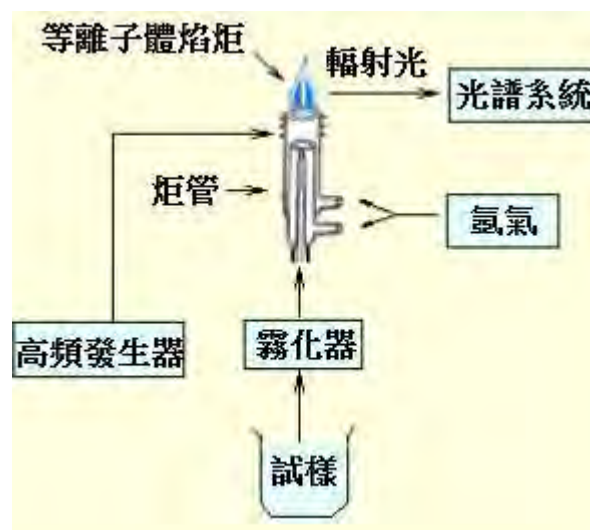
(圖 5) 針筒過濾器

肆、研究過程或方法

一、研究原理

(一) 感應耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma, ICP)

溶液型態之樣品經由霧化器霧化後，送入以高頻磁場感應所產生之高溫電漿，將霧化的待分析元素激發。由於被激發的元素由激發態回到基態時放出的光譜可由固態偵測儀分析，得到溶液中微量元素的定量分析[7](如(圖 6))。



(圖 6) ICP 結構圖 [8]

(二) 酸溶鹼沉法

先以酸液溶解樣品，反應完畢後調整 pH 值至鹼性，使沉澱析出。反應過程中固液比(S/L)、反應的 pH 值、反應時間等條件都對收集的濾液有影響。注意酸性或鹼性的強度，避免劇烈條件下某些化合物結構發生變化或結構不能回復到原本的狀態。

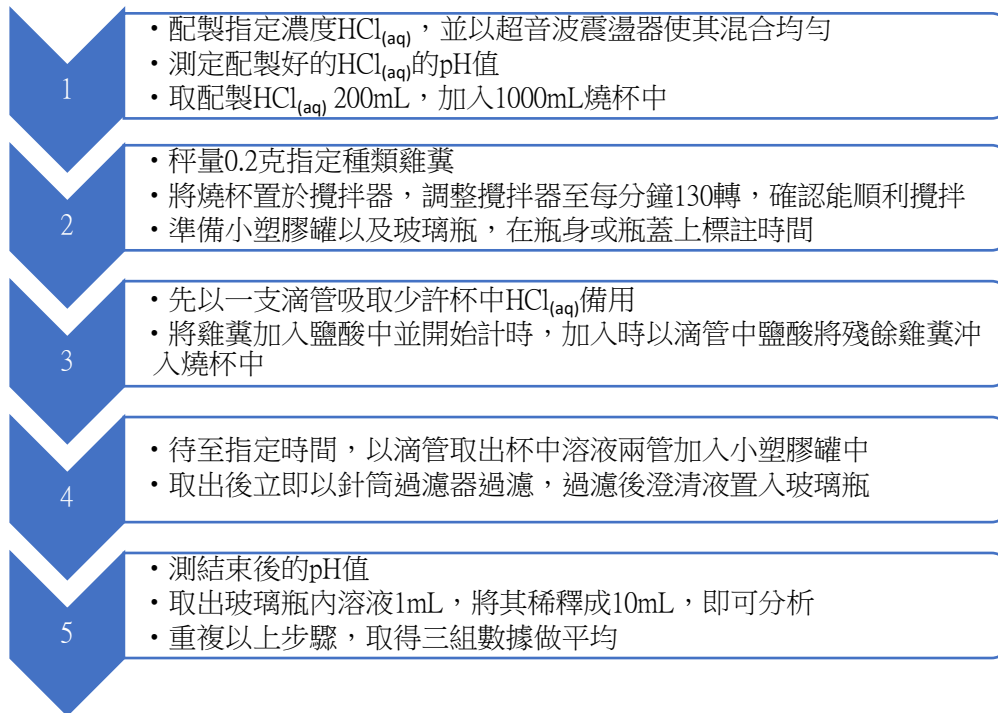
(三) X 光繞儀(X-ray diffractometer)

當光遇到一個和自己波長相近的縫隙時，將會產生繞射。分子間原子的距離恰好與 X 光的波長相近，所以儀器便使用 X-ray 來當繞射光源。繞射光源彼此間會造成干涉，儀器就可以利用干涉所產生的干涉點，來分析分子的排列方式，最終推導出結晶的形式。

二、日本及台灣 CCM 中磷含量測定



三、CCM 於酸中達溶解平衡時間測定



四、進行鹼沉澱時最佳 pH 值測定



伍、研究結果

一、日本及台灣 CCM 中磷含量測定

(表 1) CCM 的磷含量(日本 v.s.台灣)

磷含量(日本 v.s.台灣)	
重量百分比(%)	重量百分比(%)
3.425	0.761

(表 2) CCM 的鎂含量(日本 v.s.台灣)

鎂含量(日本 v.s.台灣)	
重量百分比(%)	重量百分比(%)
1.487	0.449

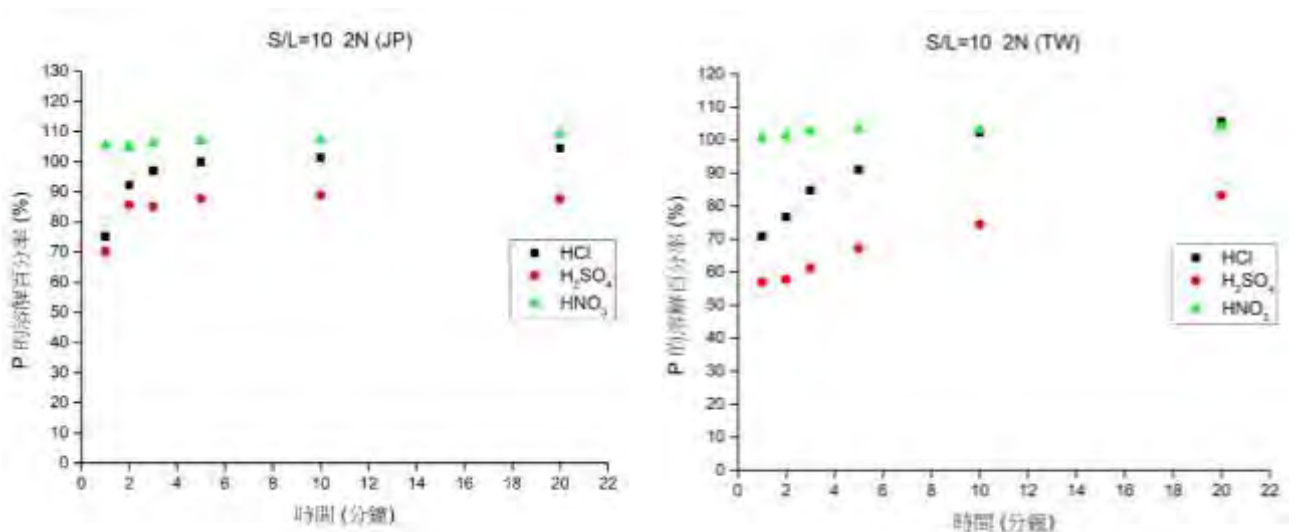
(表 3) CCM 的鈣含量(日本 v.s.台灣)

鈣含量(日本 v.s.台灣)	
重量百分比(%)	重量百分比(%)
12.72	1.71

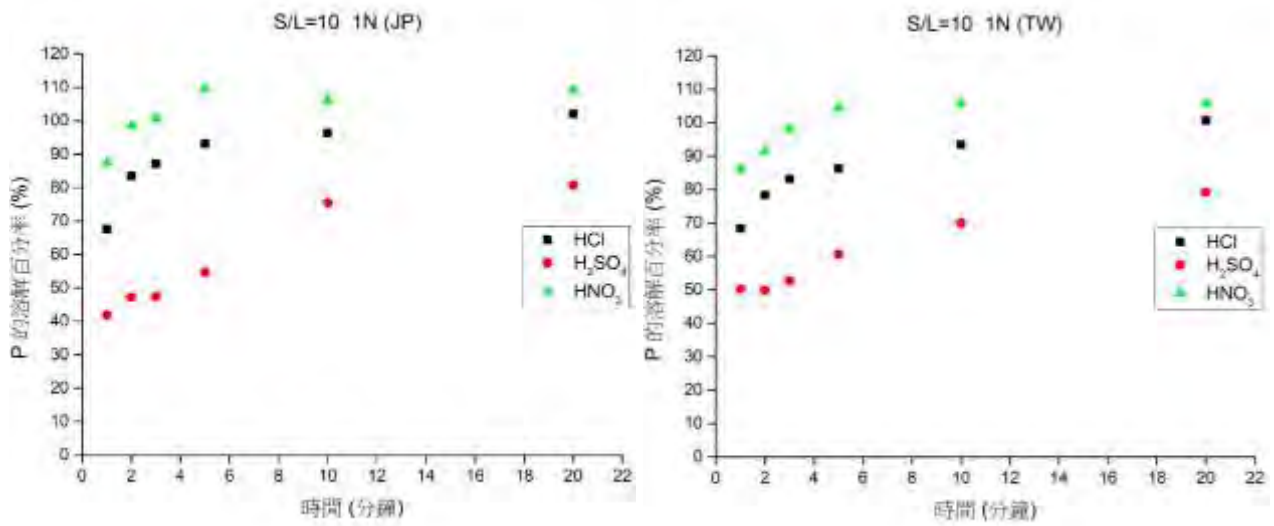
二、CCM 於酸中達溶解平衡時間測定

本實驗中 X 全部含量為日本及台灣 CCM 經過王水溶解後所得數據

$$X \text{ 的溶解百分率} = \frac{\text{取樣時}X\text{的含量}}{X\text{全部含量}} \times 100\% \quad (X \text{ 為磷、鎂或鈣})$$

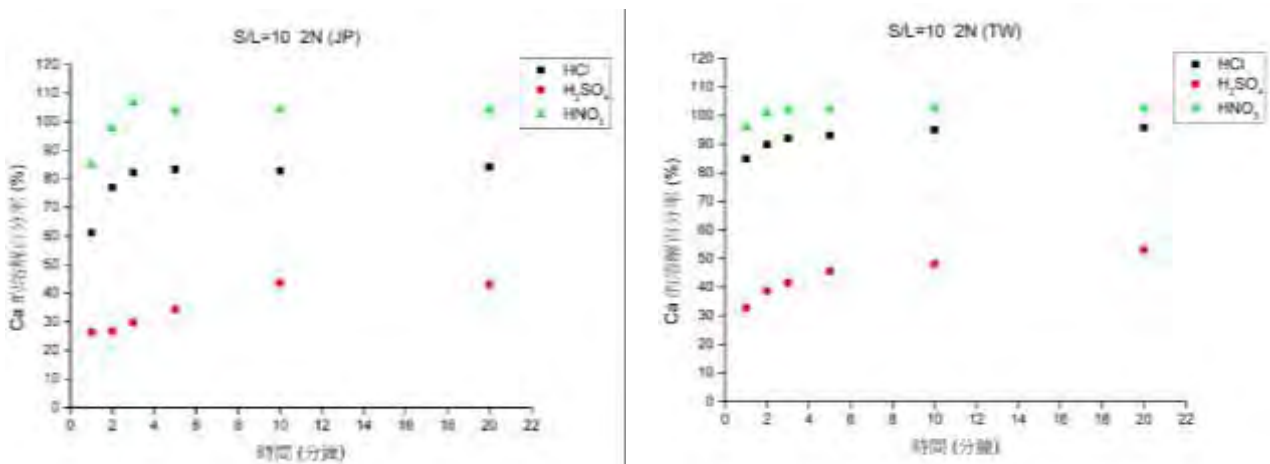


(圖 7) 磷在 2N 氫離子下的溶解百分率(左圖為日本 CCM，右圖為台灣 CCM)

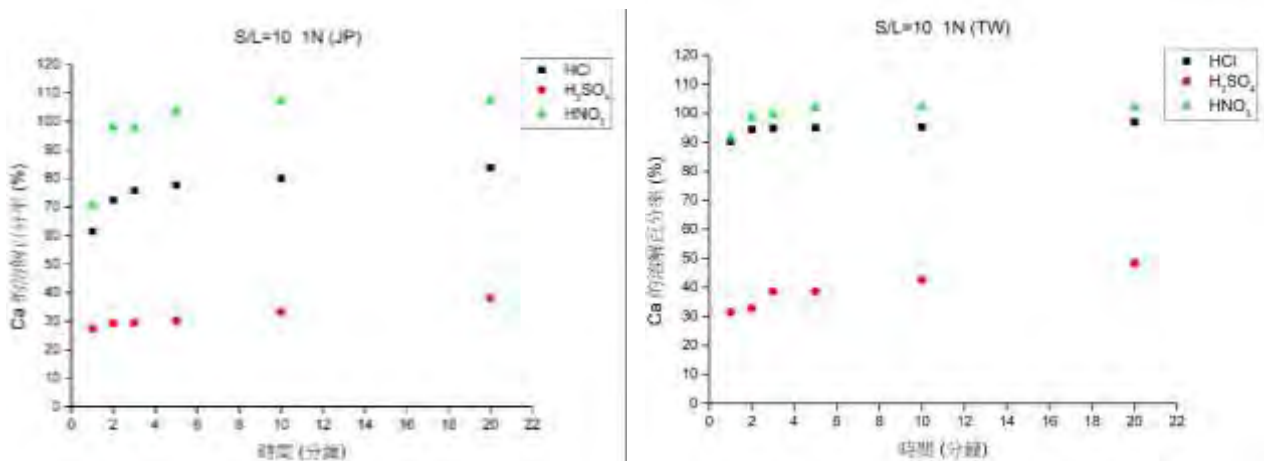


(圖 8) 磷在 1N 氫離子下的溶解百分率(左圖為日本 CCM，右圖為台灣 CCM)

從圖 7 以及圖 8 中可以得知，日本 CCM 以及台灣 CCM 都能在 5 分鐘內被 $\text{HNO}_{3(aq)}$ 溶解完畢； $\text{HCl}_{(aq)}$ 則是 10 分鐘。然而，兩種濃度的 $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ 即便反應時間已達 20 分鐘仍無法溶解完畢。

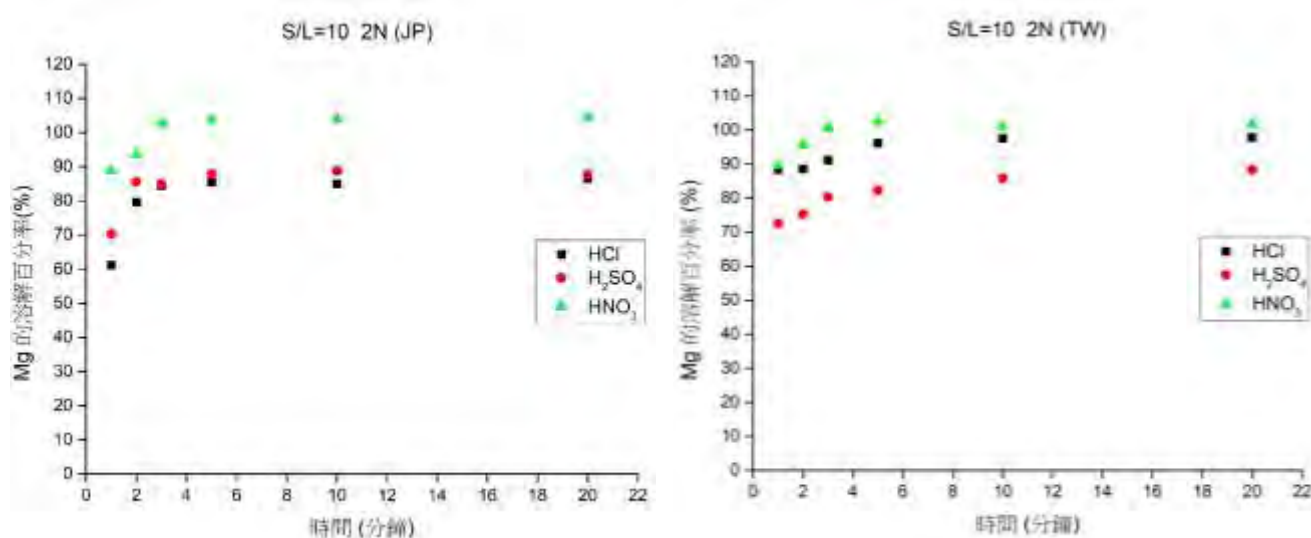


(圖 9) 鈣在 2N 氫離子下的溶解百分率(左圖為日本 CCM，右圖為台灣 CCM)

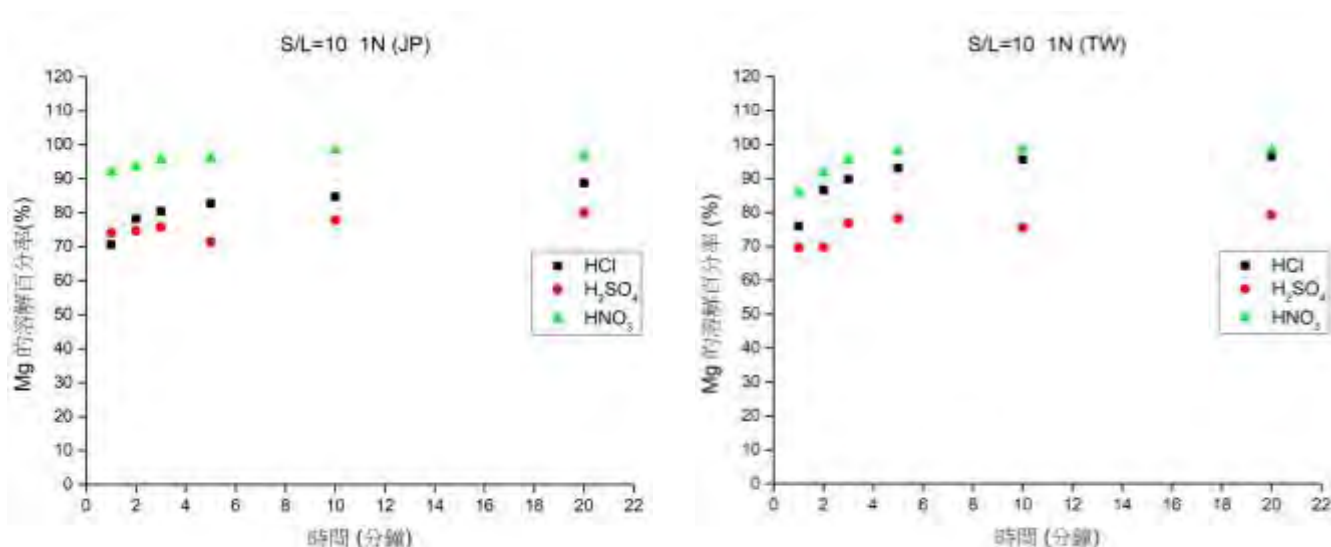


(圖 10) 鈣在 1N 氫離子下的溶解百分率(左圖為日本 CCM，右圖為台灣 CCM)

從圖 9 和圖 10 中可以知道，日本 CCM 和台灣 CCM 都能在 5 分鐘內被 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 溶解完畢；台灣 CCM 則是能被 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 在 10 分鐘內溶解出 90% 至 100%，日本 CCM 則只能溶解出 80% 至 90%。至於 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ，因為 $\text{SO}_4^{2-}{}_{(\text{aq})}$ 會和 $\text{Ca}^{2+}{}_{(\text{aq})}$ 產生 $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$ 沉澱，使得任一組皆無法超過 55%。



(圖 11) 鎂在 2N 氫離子下的溶解百分率(左圖為日本 CCM，右圖為台灣 CCM)



(圖 12) 鎂在 1N 氫離子下的溶解百分率(左圖為日本 CCM，右圖為台灣 CCM)

從圖 11 以及圖 12 中可以知道，2N 氫離子的環境下，日本 CCM 能被 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 在 5 分鐘內溶解；1N 氫離子的環境下卻需要 10 分鐘，台灣 CCM 則是在皆能在 5 分鐘內溶解完畢。在 1N 以及 2N 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 酸溶下，日本 CCM 在兩種濃度皆無法溶解超過 90%，台灣 CCM 在 20 分鐘便能溶解完畢。在 2N 氫離子環境下的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 與 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 對日本 CCM 溶解時並無太大差異，但其他組別下 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 溶解的比 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 要少且不超過

90%。

三、進行鹼沉澱時最佳 pH 值測定

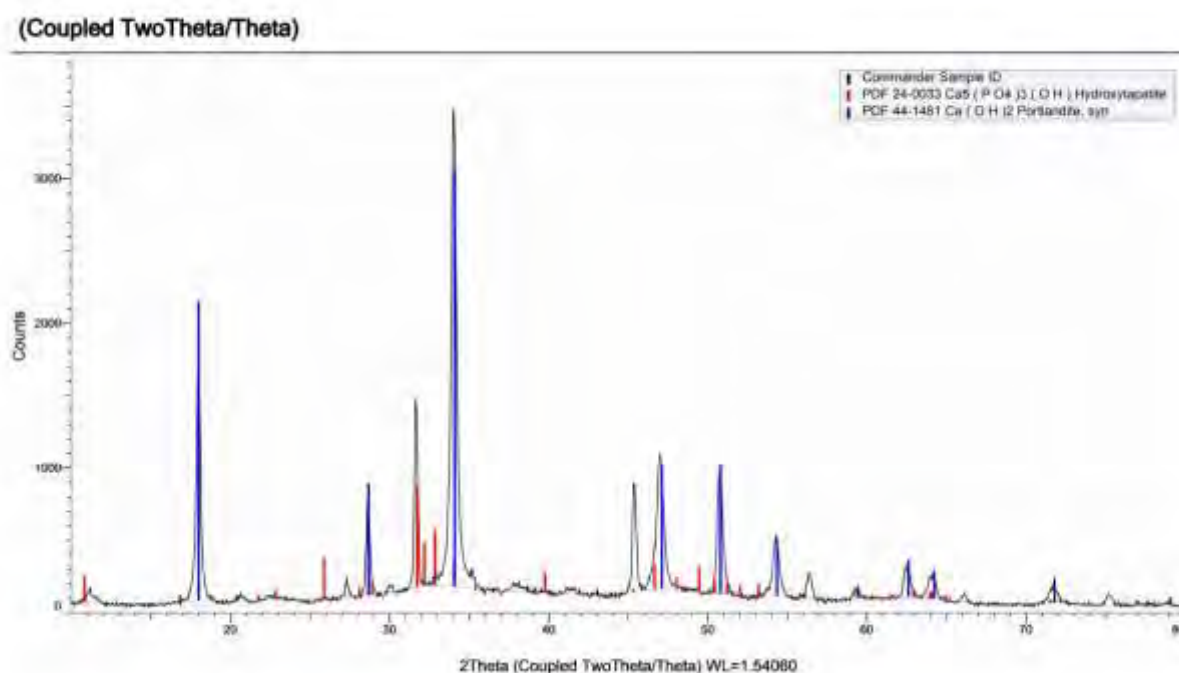
本實驗中磷全部含量為日本及台灣 CCM 經過王水溶解後所得數據

$$\text{磷的回收百分率} = \frac{\text{結晶中磷的含量}}{\text{磷的總含量}} \times 100\%$$

經過 1.0M 的 $\text{HCl}_{(aq)}$ 溶解，在 pH 值為 10 的環境下，日本 CCM 能回收 92% 磷，而每 2g 的日本 CCM 中可產生約 0.83g 的結晶。

相同條件下，台灣 CCM 能回收 90% 的磷，而每 10g 台灣 CCM 平均能產生 0.49g 的結晶。

將結晶以 X 光繞儀鑑定過後，我們可以確定結晶主要以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{(s)}$ 與 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ 兩種形式存在於結晶當中。



(圖 13)結晶 X 光繞儀圖

陸、討論

一、將實驗儀器從凝集試驗儀改為迴旋式震盪機的原因

實驗一開始，我們是使用凝集試驗儀進行攪拌並在 1、2、3、5、8、10、20、30、60 分鐘取樣；然而，本研究無法確定每次取樣取出液體的固液比，因此改採迴旋式震盪機解決此問題。

二、1 分鐘與 2 分鐘的數據變動大

過濾時花費的時間，在 10 分鐘或 20 分鐘影響不大，然而從倒入針筒、過濾取樣所消耗的幾秒鐘，相對於 1、2 分鐘占比例較大，會導致反應時間過長，進而明顯影響數據。因此，1 分鐘與 2 分鐘的數據變動會較大。

三、有些數據溶出超過 100%

在酸溶實驗中，有許多數據點超過 100% 的溶出率，而最可能的原因是秤重時的誤差，多秤了一些樣品，讓溶出率超過 100%。

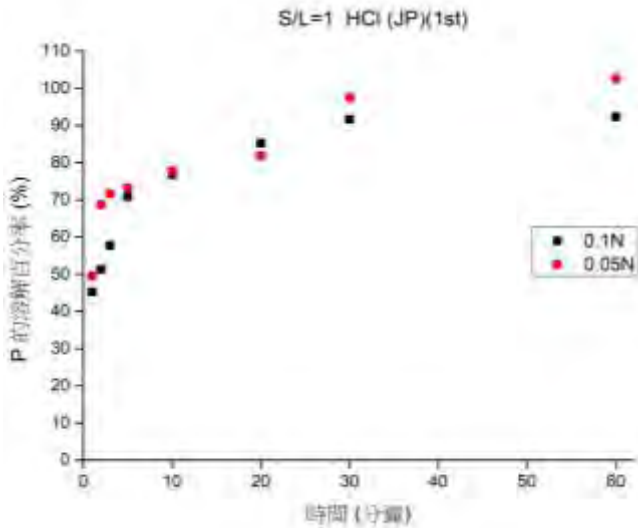
四、結晶的形式

鹼沉澱實驗中，最後結晶可能為以下形式 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ 、 $\text{CaHPO}_4_{(s)}$ 、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4_{(s)}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2_{(s)}$ 和 $\text{MgHPO}_4_{(s)}$ 其中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ 擁有最小的溶度積常數為 2.35×10^{-59} ，以溶解度表示則是 $1.30 \times 10^{-11.6}$ 因此大多的結晶形式將會是 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ 。而這個推測經過我們用 X 光繞儀鑑定後，有了一個更有效力的資料來證明 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ 的存在。

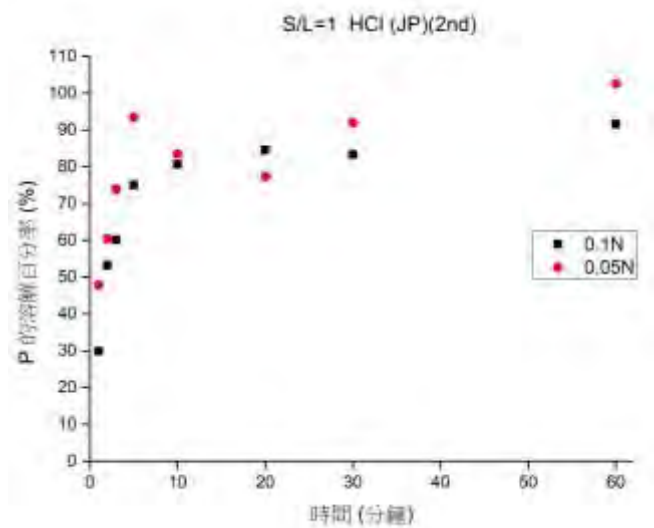
五、固液比為 10(g/L) 的原因

實驗一開始，固體與液體的比例為 1(g/L)，但卻出現 0.05M 的溶解量比 0.1M 還多的狀況，除此之外，也可以發現有時 0.1M 是無法溶解完畢的，儘管已做兩次的三重複，仍會發現此問題(圖 14)(圖 15)。本研究推論，磷含量測定的實驗中顯示磷、鎂、鈣在雞糞的含量中不高，秤重時可能取到部分非雞糞的部分(樹枝、稻穀等)，而本研

究將固液比提高到 10(g/L)以解決問題。



(圖 14) 固液比為 1 時，磷的溶解百分率(第一次)



(圖 15) 固液比為 1 時，磷的溶解百分率(第二次)

六、未使用有機酸的原因

大多數的有機酸的酸解離常數較低，這表示若要達到目標 pH 需要更多的酸液，這會提高未來工業化時的成本，此外，有機酸的處理與排放會又是另一個環境問題。

七、商業化

根據行政院農委會《107 年第 3 季各類畜禽飼養場數及在養量》季報[9]可知，台灣雞隻在養頭數為 97,023,513 隻，從中可以推估台灣每年會產生 4,957,901 公噸的雞糞，其中有 186,327 公噸的磷在其中。將雞糞中的磷全數回收的話，將可以完全取代飼料、肥料及其他工業的每年總共 186,085 公噸的需求量，且台灣的雞隻飼養業也在逐漸成長(圖 16)。這代表此產業原物料是不會過於缺乏的，因此下面分成整體市場與單一市場兩方面進行相關的產業分析。



(圖 16) 雞隻飼養業成長圖

(一) 整體市場分析

1. STP 分析

STP 分析可以幫助廠商在市場細分的基礎上，選擇自己的目標市場，以便把產品更容易鎖定目標市場。

(表 4) 從雞糞中回收磷礦整體市場 STP 分析

品牌或產品別	磷礦	
S：市場區隔	行為	追求商品使用利益：重視環保程度高
	變數	消費金額：磷礦採購廠商重視價格程度高
T：目標行銷	重視環保的磷礦採購廠商	
	價格敏感度高的廠商	
P：市場定位	在地化且友善環境的環保磷礦	
	價格穩定不會受過多國際價格波動的磷礦來源	
	產量較為穩定的磷礦資源	

根據表 4 研究分析，可以從中知道，從雞糞中回收磷的廠商目標市場主要是注重環保的磷礦採購廠商，以及想要分擔國際局勢與政治風險的廠商。

2. SWOT 交叉分析

SWOT 交叉分析是從內部與外部的環境分析，讓人更加容易瞭解競爭態勢的分析法，其中包含內部的優勢(Strength)、劣勢(Weakness)，與外部的機會(Opportunity)、威脅(Threat)，分析後再提出解決策略。

(表 5) 從雞糞中回收磷礦整體市場 SWOT 交叉分析

外部因素 內部因素	優勢(Strength)	劣勢(Weakness)
	S1. 產量穩定與品質穩定 S2. 價格較不受各國政策影響 S3. 產品含有綠色概念	W1. 產量會有最大限制
機會(Opportunity)	SO 策略(增長性策略)	WO 策略(扭轉性策略)
O1. 行政院農委會循環農業減廢資源再利用計畫 O2. 綠色概念逐漸受到重視 O3. 磷礦資源純度與產量逐漸不足	S1O3 主打產量與品質穩定，穩定客群。 S2O1 配合政府機關進行規劃，減少成本。 S3O2 主打綠色環保，吸引較重視環保的客群。	W1O1 配合政府機關並協助宣導，增加契約回收畜牧場數的數量。
威脅(Threat)	ST 策略(多元化策略)	WT 策略(防禦性策略)
T1. 環境議題逐漸受到重視，導致空氣污染防治相關法規越來越嚴格	S3T1 結合在地化的概念，將工廠設在鄰近農業區的工業區，因工業區對異味污染物的周界標準值為50，因此只要裝設必要除臭設施即可。	W1T1 在運送原料的運送設施提升其密閉性，降低運送過程造成的空氣汙染，以優良形象提升知名度，以便增加契約回收量。

根據表 5 研究分析，可以從中看出從雞糞中回收磷的優勢主要有：產量穩定、品質穩定、價格較不受各國政策影響等，劣勢主要是因為在地原料有限，而國外進口原料的成本過高，因此產量會有最大限制。

若要把握機會增強優勢、避免威脅造成的劣勢，虛擬出分析策略試圖去解決。主要的策略有：以優良形象提升知名度、並配合政府機關的政策與協助宣導，藉此拓展客群；而在穩固客群方面，是以優質產品的知名度為主要策略，例如：產量與品質穩定且不受國際局勢及政治影響等。

3. PEST 分析

PEST 分析主要是以政治(Political)、經濟(Economic)、社會(Social)與科技(Technological)這四種因素進行分析。此種分析方法可以更加了解市場的成長或衰退、企業所處的情況、潛力與營運方向。

(表 6) 從雞糞中回收磷礦整體市場 PEST 分析

PEST 分析	內容
政治因素(P)	2008 年中國開始加重磷相關礦石及產品輸出之關稅，而我國大部分的磷是由中國進口，導致進口磷礦成本愈來愈高。而農委會循環農業減廢資源再利用的重點推動項目規劃書中，以在 2021 年以前，輔導生產糞肥堆肥場場房密閉及設置除臭設備累計 2 場、推動養雞集中地區清運禽糞累計 3 處、示範輔導設置養雞場拖糞乾燥設施累計 2 場等為目標。
經濟因素(E)	由圖 17 可知，雞隻飼養場的數量逐年增加，而雞隻飼養量則是緩慢增加，養雞業的成長率導致原料漸漸增加。
社會因素(S)	環保意識逐漸抬頭，較注重綠色觀念的廠商將會有更高願意收購。
科技因素(T)	磷礦開採的人力密集度較高，改以從雞糞中回收的方式將可以用機器來替代人力，降低人力成本。

根據表 6 研究分析，可以從中得知從雞糞中回收磷這個產業，在政治因素上現有競爭者遭受打壓，而產業需要的相關設施則是受到政府重視，這樣的情況是有利於產業發展的。在經濟因素中，由於養雞業漸漸成長，導致原料的數量也會漸漸增加，是有利於產業成長的。在社會因素方面，由於環保問題逐漸受到重視，從廢棄物中回收礦物的想法將會受到認同，這種所處的環境有利於產業。而科技因素中，由機器管理來取代人力，這種自動化高的產業人力需求較低，並不會產生過多的訓練人才與調漲薪資問題。

(二) 單一廠商分析

1. 波特五力分析

波特五力分析分別是來自買方的議價能力、來自供應商的議價能力、來自潛在進入者的威脅、來自替代品的威脅與來自現有競爭者的威脅，藉此來評估單一廠商。

(表 6) 從雞糞中回收磷礦整體市場波特五力分析

項目	影響程度	內容
潛在進入者的威脅	偏低	任何都可能成為潛在競爭者，但是由於在地原料有限，從國外進口成本過高，且利潤不高的情況下，市場的吸引力不足，潛在競爭者的威脅因此不大。
消費者的議價能力	偏高	收購者通常會以簽訂契約的方式大量且穩定的購入，通常簽約便會議價。收購磷礦的業者通常原本以收購進口磷礦為主，因此容易受到比價。
供應商的議價能力	偏低	透過跟固定的飼養場合作，已簽約的方式定期收購原料，大量採購壓低成本，因此供應商的議價能力偏低。
替代者的威脅	偏高	國外進口的磷礦都可以替代從雞糞中回收的磷礦。
現有競爭者的威脅	偏高	所有進口國外磷礦的廠商都會是競爭者，尤其是在網路發達的世代，網路上都能搜尋到其他競爭者的資訊。

以單一從事雞糞中回收磷的廠商來分析總體環境，可從表 7 研究分析中得知，若要採取最有效的經營策略，首先要先克服進口磷礦的問題，其次是售價問題。進口磷礦方面的問題可以採用產量與品質穩定、價格較不受各國政策影響等優點來平衡。售價問題則以價格不易受政治問題而有所影響的優點來平衡。

柒、結論

一、結論

(一) 根據實驗數據，磷在日本 CCM 中佔了約 3.425%，而在台灣 CCM 中則是 0.762%。而平衡時間測定的實驗中，1.0M 的 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 能把兩種 CCM 在 5 分鐘內溶解完畢；1.0M 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 則需 20 分鐘才能溶解完畢；0.5M 和 1.0M 的 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 則是皆無法在 20 分鐘內溶解完畢。

(二) 儘管日本和台灣的成分有所差異，達到溶解平衡的所需時間並無太大差異。

(三) 雖然數據顯示 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 的溶解效率較好，但考慮到排放時可能造成的氮汙染，本研究決定以 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 作為鹼沉澱實驗的酸。

(四) 本研究最後將 1.0M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 加入日本 CCM 以固液比為 10(g/L) 的狀況下攪拌 20 分鐘後，將酸液過濾收集進行鹼沉澱實驗，最後獲得的結晶烘乾再溶解後以 ICP 進行分析，得知磷的回收率高達 92%；相同條件下，台灣 CCM 能回收 90% 的磷，每 10g 台灣 CCM 平均能產生 0.49g 的結晶。

二、未來展望

(一) 未來在工業化時可以收購不同種的雞糞，而無須針對特定種類打造機器。

(二) 由於堆肥化的過程較長，且生雞糞的磷含量較 CCM 的高，所以許多農民常收購非法的生雞糞，造成汙染及傳染病的傳播。

(三) 該研究希望將「雞糞轉化為磷」商業化，當廠商開始大量收購堆肥雞糞時，雞農將會把提高將生雞糞轉為堆肥的意願。

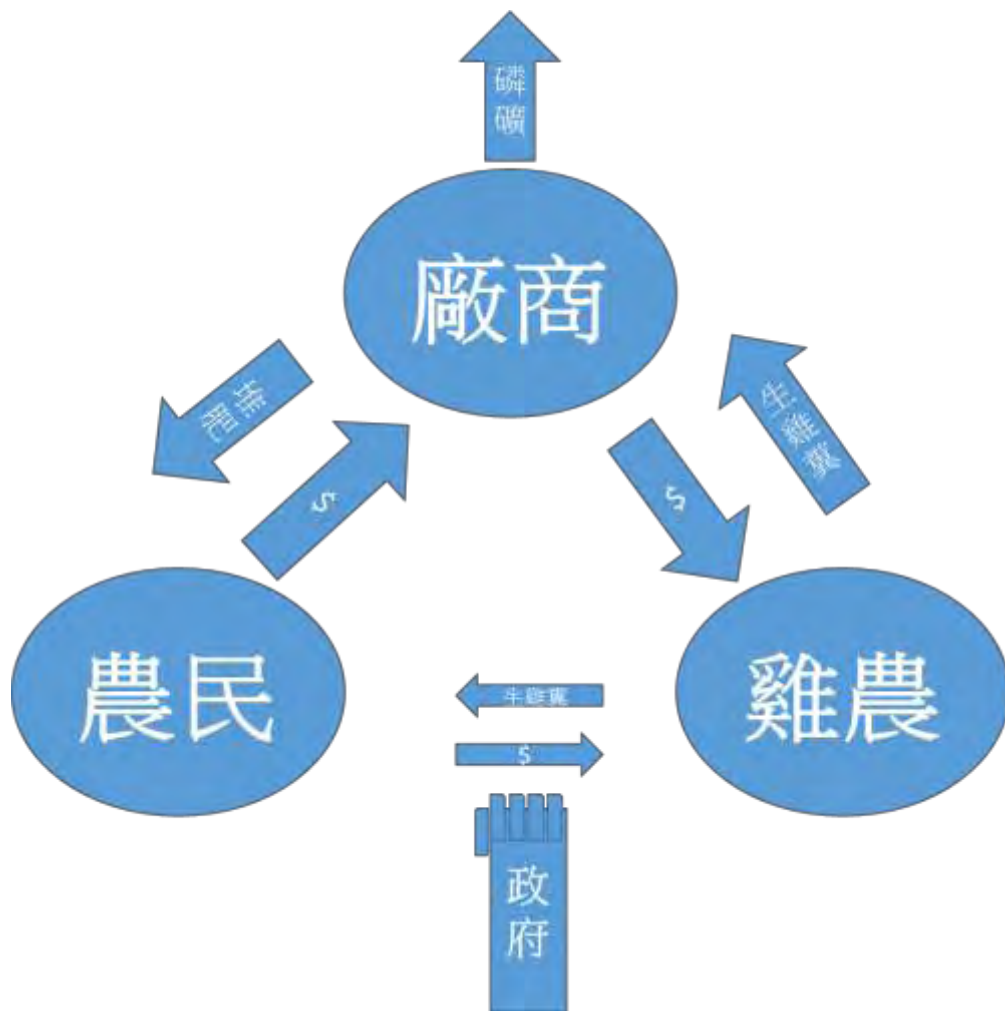
(四) 當製造商在收購時，他們可以順便傳達正確的堆肥化過程，從生產源減少生雞糞的供應，以及降低生雞糞造成汙染和傳染病的可能性。

(五) 除此之外，本研究希望能為磷找到一個新的來源，同時降低對特定來源的依賴，提供更穩定的選擇給工業，本研究也希望能作為未來工業化時，估算經濟價值與投資報酬率的參考之一。

(六) 在未來，我們希望開始朝向生雞糞的磷回收開始著手，因為在專業設備下雞糞轉為堆肥需要耗時 1.5 個月到 2 個月之外，從堆肥製造廠運往磷回收工廠又會增加碳足跡。

(七) 如果我們在未來可以用比農民更為高價的方式收購生雞糞，並且配合政府的取締，相信生雞糞造成汙染與感染性的機率將會大大降低(圖 16)。

(八) 當我們開發生產磷礦時，使禽畜糞堆肥場禽糞製肥周轉率提高，也可促進禽糞處理量增加，降低禽糞暴露在外影響環境之機會。



(圖 16) 雞農、農民、廠商與政府之間的關係圖

捌、參考資料及其他

- [1] David A. Vaccari (2009)。《磷礦耗竭的危機》。《科學人》，7月號，100頁。
- [2] 關港貿單一窗口 CPT Single Window。2019年1月26日。取自
<https://portal.sw.nat.gov.tw/PPL/>
- [3] Katsuya Kaikake, Tomoo Sekito and Yutaka Dote (2009)。《Phosphate Recovery from Phosphorus-rich Solution Obtained from Chicken Manure Incineration Ash》
- [4] Shigeru Sugiyama, Ryuta Kitora, Haruka Kinoshita, Keizo Nakagawa, Masahiro Katoh and Kiyohiko Nakasaki (2016)。《Recovery of Calcium Phosphates from Composted Chicken Manure》
- [5] 行政院營建署 (2012)。《下水道污泥含磷調查及最佳磷回收量之研究期末報告》。委外研究報告
- [6] 翁震圻 (1998)。《禽畜糞堆肥處理技術與獸醫公共衛生之探討》。國立中興大學獸醫學研究所碩士論文
- [7] 國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所。2018年8月26日。取自
<http://www.mse.ntu.edu.tw/~weigroup/data/service/ICP.pdf>
- [8] ICP-AES 的結構。2018年8月27日。修改自 <https://www.slideshare.net/morecrazy/ss-7880263?fbclid=IwAR2Ne2AdraIAHPmuF0--qalrmudR5HIqcgpVyWJRdh7jzaE-92iIbqNAkBY>
- [9] 行政院農委會。《107年第3季各類畜禽飼養場數及在養量》。2019年2月12日。取自
<http://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/book/Book.aspx?fbclid=IwAR2-VkqHndPvSspwhw2d2dY300Ca2MGbGZWbIBxfJzWZBZBt7eXMuj8cffg>

【評語】 052607

1. 本研究為應用性研究，同時具有環保概念，研究背景說明很清晰，研究目的與動機具體。實驗設計尚屬嚴謹，但後續若是要變成本土雞糞的回收萃取磷，為何一開始要去比較日本的 CCM？同時台灣與日本的成分差異是什麼？是否造成回收結果的差異？應將二種的基本資料分析比較。
2. 本研究先以王水加入日本與臺灣的堆肥雞糞(CCM)，使用感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP)測定 CCM 中的磷含量。以不同濃度及種類的酸進行酸溶鹼沉法的酸溶部分，將磷溶解並以 ICP 測定其含量，挑出最適合的酸種類及濃度。之後調整溶液 pH 值使磷酸鹽沉澱，找出最適合的 pH 值，讓 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的產量達到最高，酸溶實驗中，考慮 $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 帶來的氮污染問題，最終決定以 $\text{HCl}(\text{aq})$ 為溶解用的酸。鹼沉澱的實驗中，本實驗將濾液加入 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 使其沉澱，再溶解結晶並用 ICP 測其磷含量，最終日本 CCM 可回收 92% 的磷；台灣 CCM 回收 90% 的磷。結果發現台灣與日本兩種 CCM 的組成元素含量不同，但費時差距不大，顯示本法可行性。而兩者回收磷的差約佔 2%，說明其差異與應用。
3. 回收磷之後的殘餘物與廢水處理及用途也應一併做比較說明。
4. 將堆肥雞糞萃取回收產製無機磷，其實已經過一定時間發酵並添加其他有機質，浪費前段的時間與能源及有機質資源，建議可研究由生雞糞直接回收磷，而無需以經過堆肥製造的可用產品製造，減少酸溶劑的添加使用，可減少廢水產生量

與後續處置，並提升回收率較高的磷產品，因此廠商能多方收購雞糞，回收產製磷酐產品。

5. 加入整體市場分析的 STP、SWOT、PEST 的定性比較與單一廠商波特五力分析比較，相對其他研究在各面向完整。但內容與科學實驗成果連結關聯較不清楚。建議可用於經濟可行性分析

研究動機

為何本研究以回收磷作為主題？

➢ 磷在生活中是不可或缺的

磷常被使用在不同行業中，例如：堆肥業、食品業、半導體工業等，與生活息息相關。

➢ 磷將在一世紀內被用完

國際地質校正計畫 (IGCP) 估算，全球大概有1630億公噸的磷礦石，相當於可萃取出130億公噸的磷，看起來夠我們用上1000年了。不過IGCP把碳酸鹽含量很高的礦物也計算進去了，其中還包含距離陸地太遠，而且可能位在未開發地區、開採時會破壞環境，或是含有鎘、鉻、砷、鉛、鈾等污染物，不是有毒就是具放射性。若要求成本合理、能夠開採的磷礦，根據估計大概有150億公噸的儲藏量，以目前的使用速度來看，僅能用上90年。

➢ 磷礦分布十分不均

世界的磷礦分布十分不均，美國、中國、南非、摩洛哥這四個國家，以及西撒哈拉地區，磷礦總儲藏量佔世界的83%，而大多數的海島國家：日本、台灣等等，可以說是幾乎沒有磷礦可開採(圖1)。

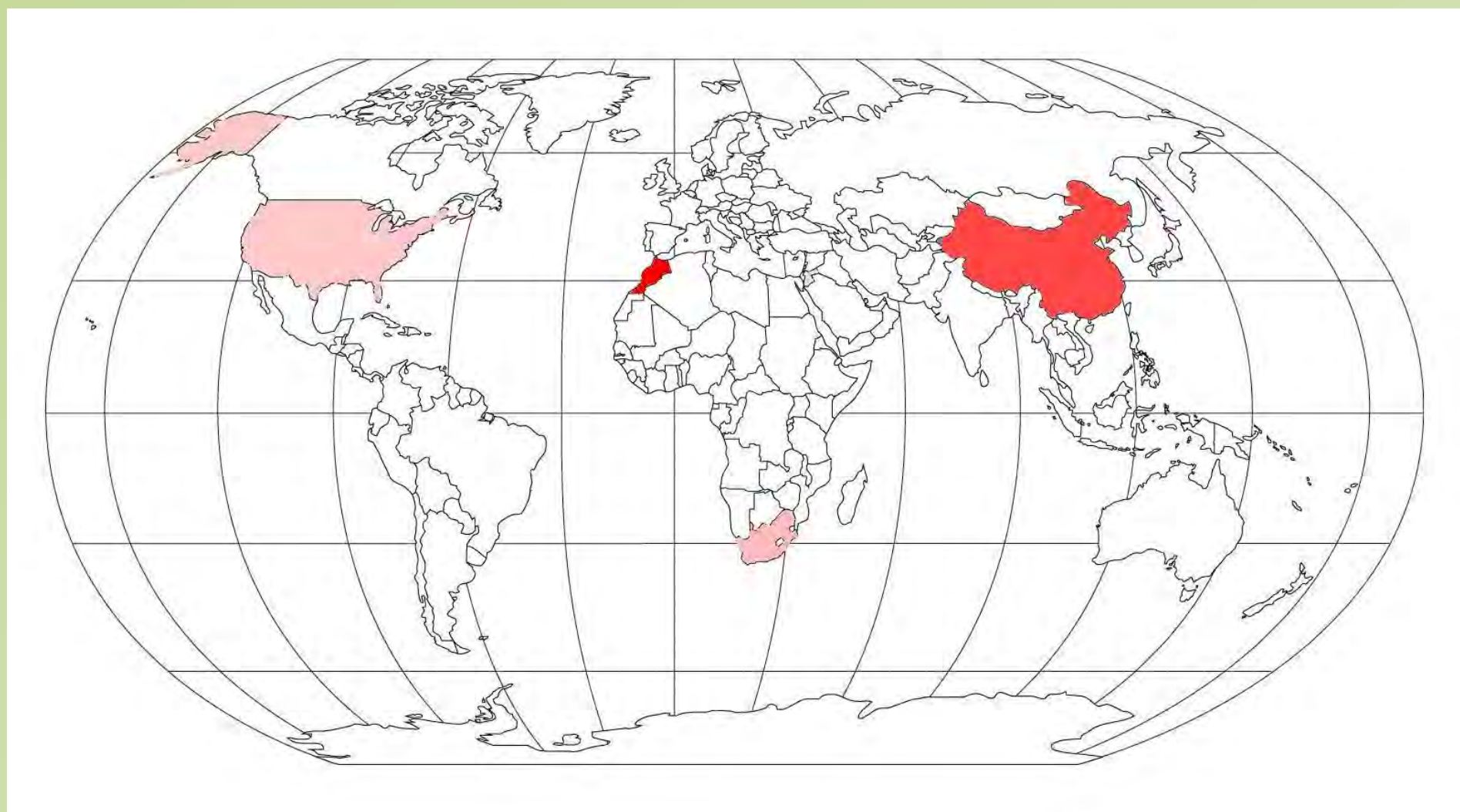


圖1 世界磷礦分布圖

➢ 台灣磷化合物來源過度仰賴進口

以台灣的角度來看，根據財政部關務署關港貿單一窗口統計，民國106年台灣進口含磷化合物大約有719032公噸，出口則僅有73284公噸，這顯示了台灣主要是進口含磷化合物後，再將一部份製成附加價值較高的產品出口，除此之外，同年台灣進口磷酸氫鈣的來源中，以中國為最大宗，占了約94%，其次為土耳其約5%(圖2)。

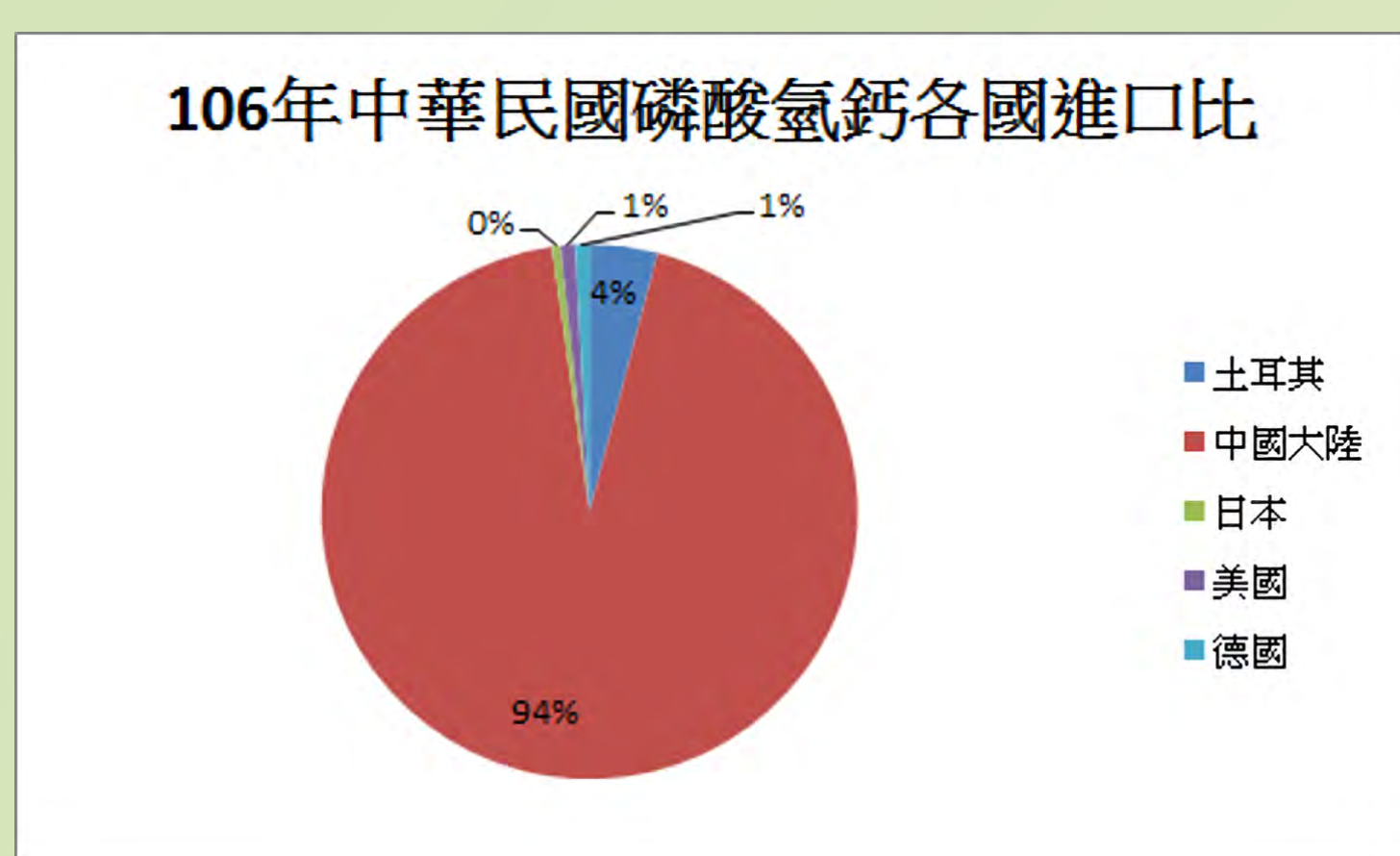


圖2 中華民國磷酸氫鈣進口來源

為何本研究以雞糞為原料？

➢ 雞糞的汙染及處理困難

將雞糞堆肥化的製程複雜且耗時，除此之外，任意排放未處理的雞糞可能汙染環境。

➢ 雞糞中含有較多的磷

根據翁震圻 (1998) 《禽畜糞堆肥處理技術與獸醫公共衛生之探討》中所提到，雞糞中含有較多的磷(圖3)。

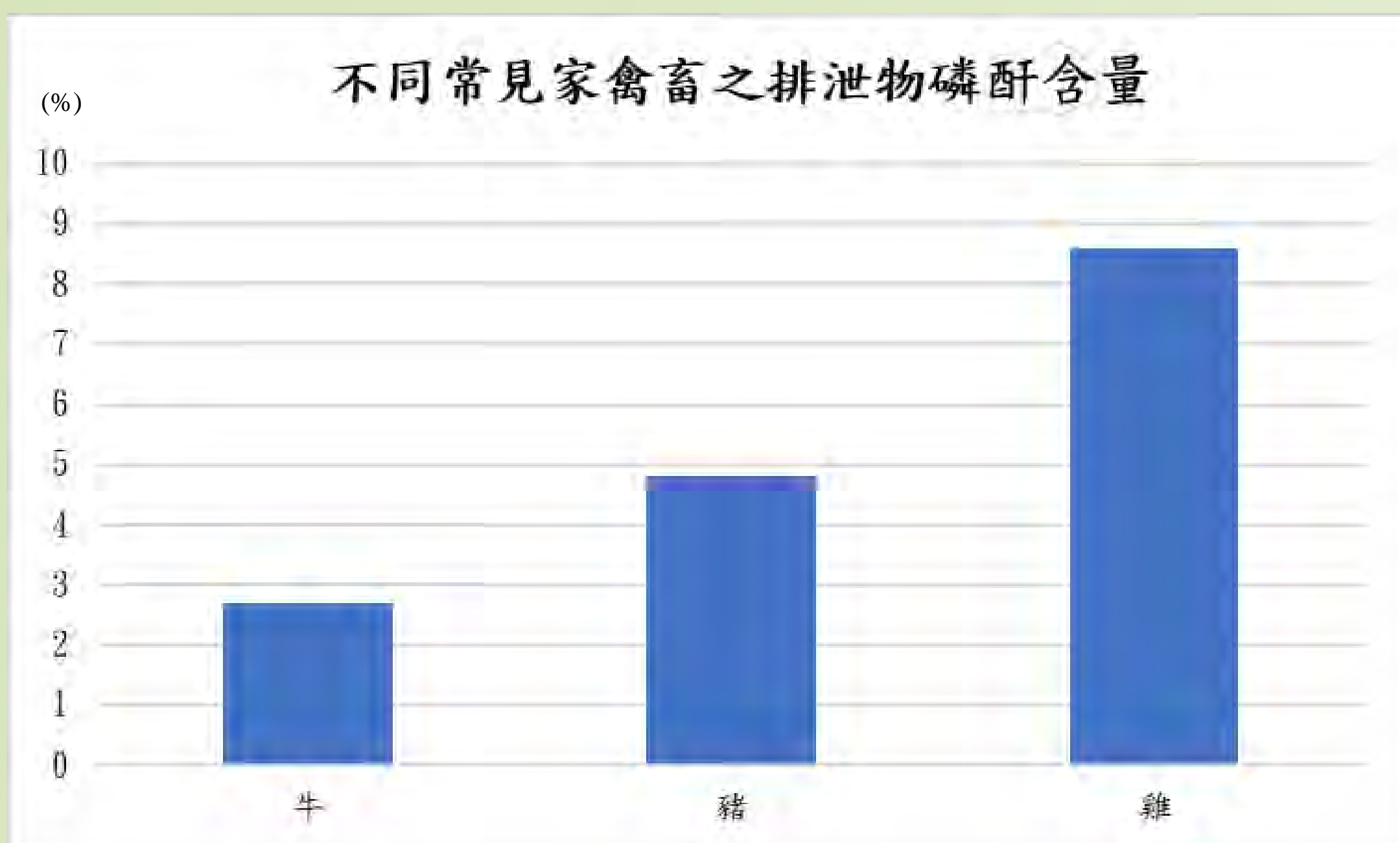


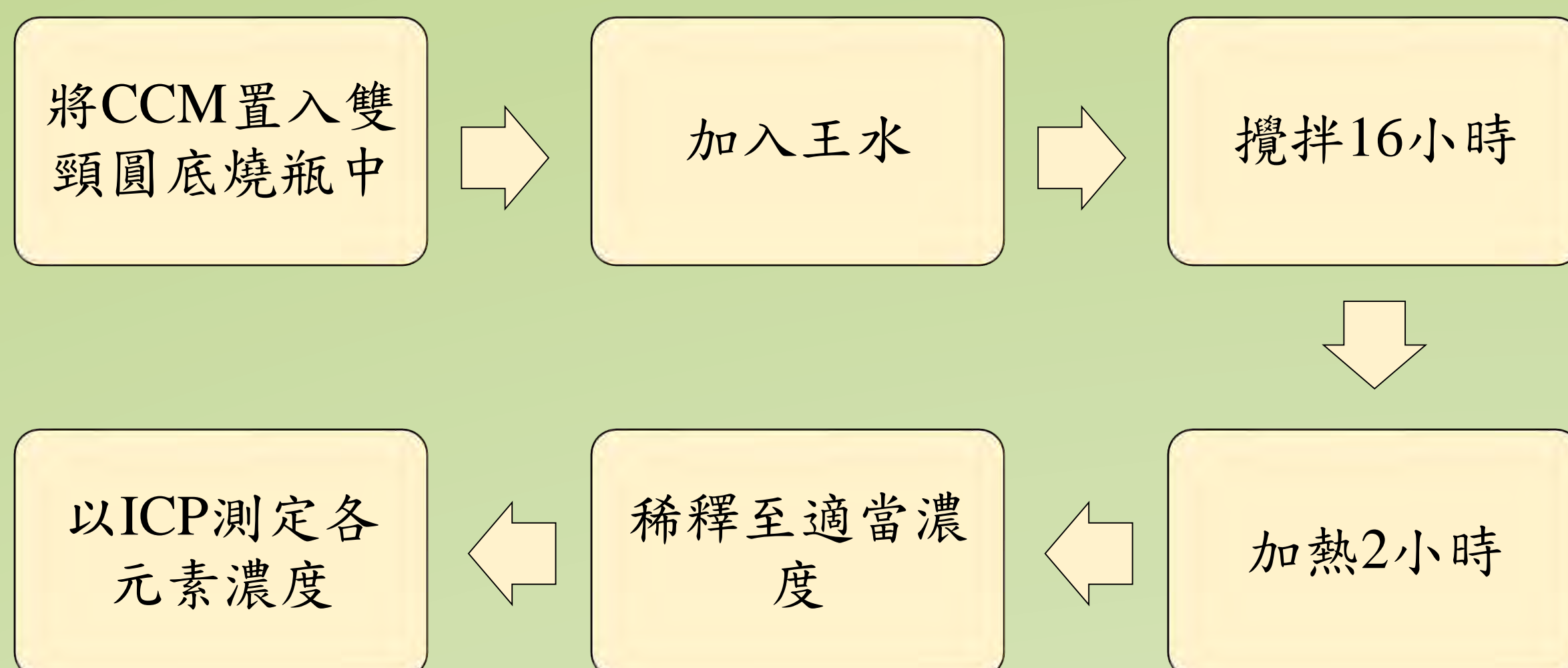
圖3 不同常見家禽畜之排泄物磷含量

研究目的

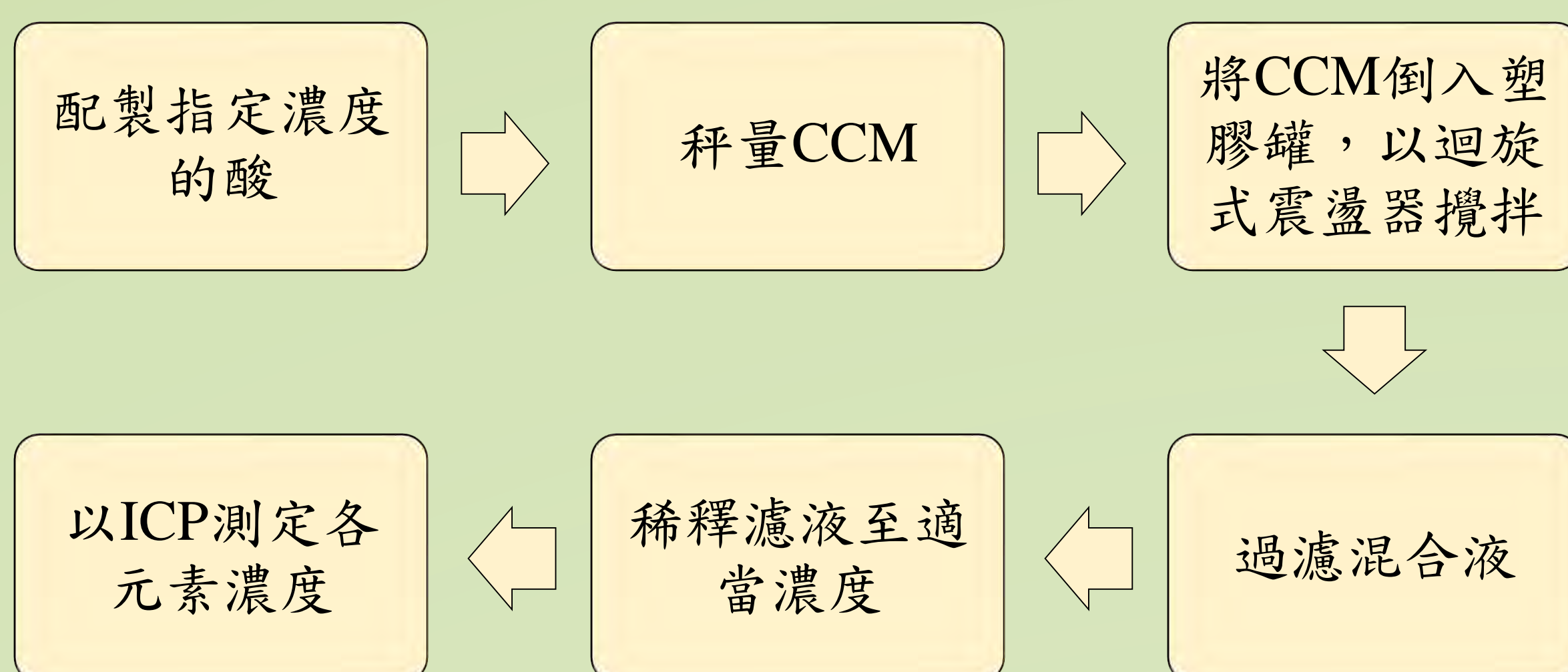
- 利用王水，測定日本與台灣堆肥雞糞 (Composted Chicken Manure, CCM) 的磷、鈣、鎂含量
- 比較不同濃度、不同種類的酸，對日本與台灣CCM的溶解平衡時間
- 於鹼沉澱回收 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 中，找出最適當的pH值環境
- 結合以上結果，找出最佳化的回收方式

研究方法及過程

■ 測定日本與台灣CCM的磷、鈣、鎂含量



■ 測定CCM於酸中達到溶解平衡所需時間



■ 鹼沉澱回收 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 中，找出最適當的pH值環境

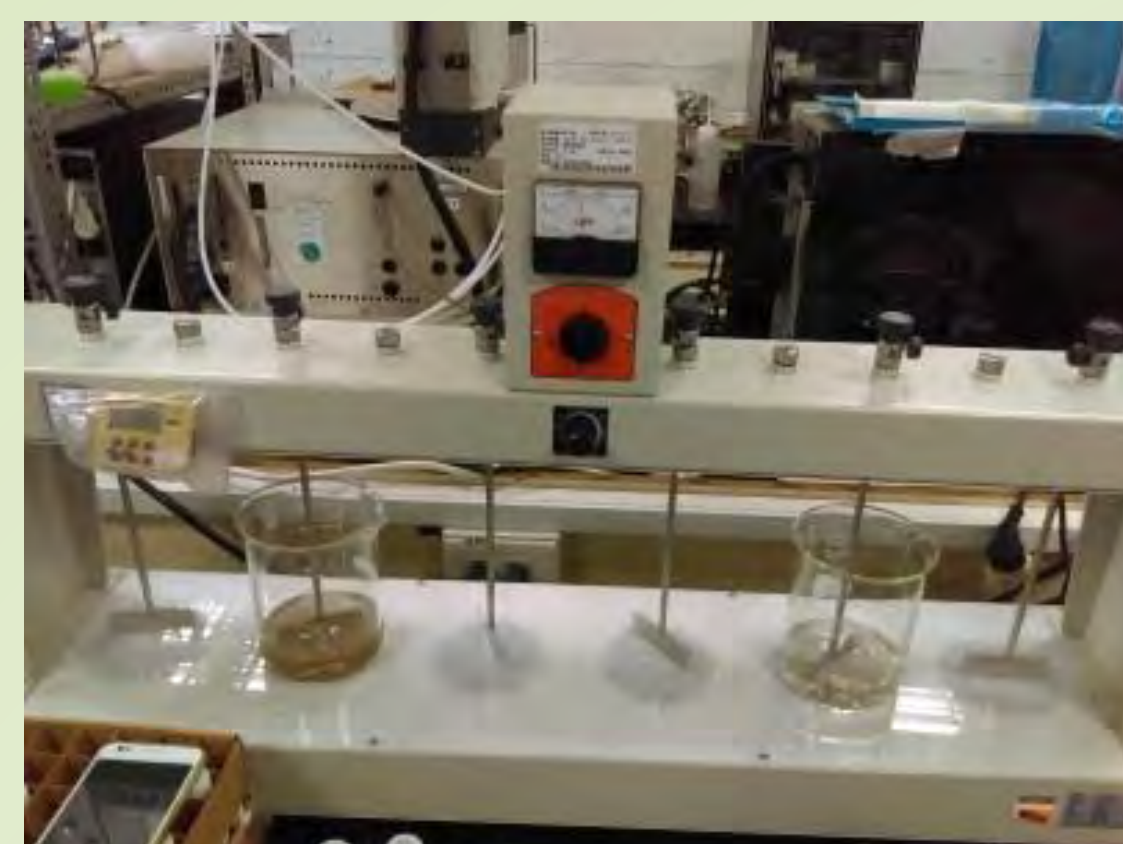
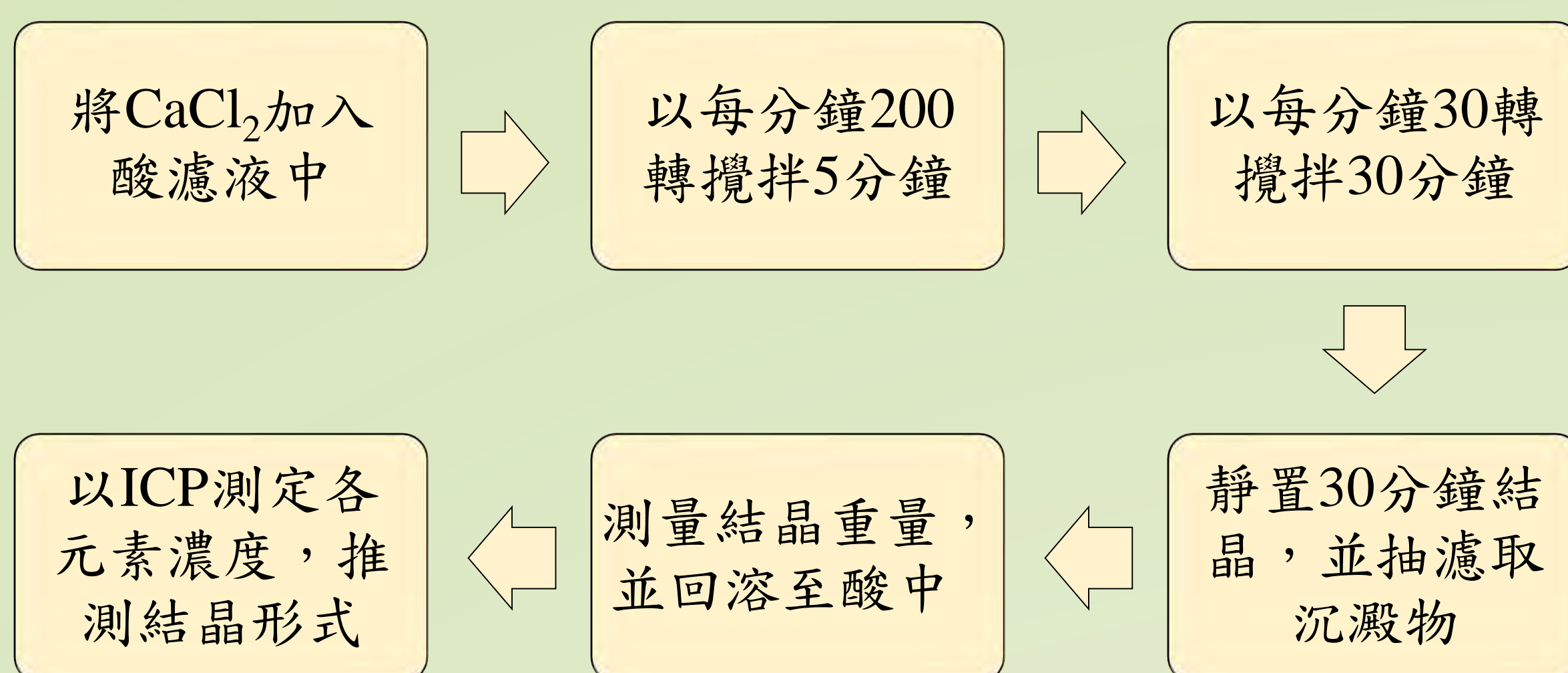


圖4 凝集試驗儀



圖5 迴旋式震盪器

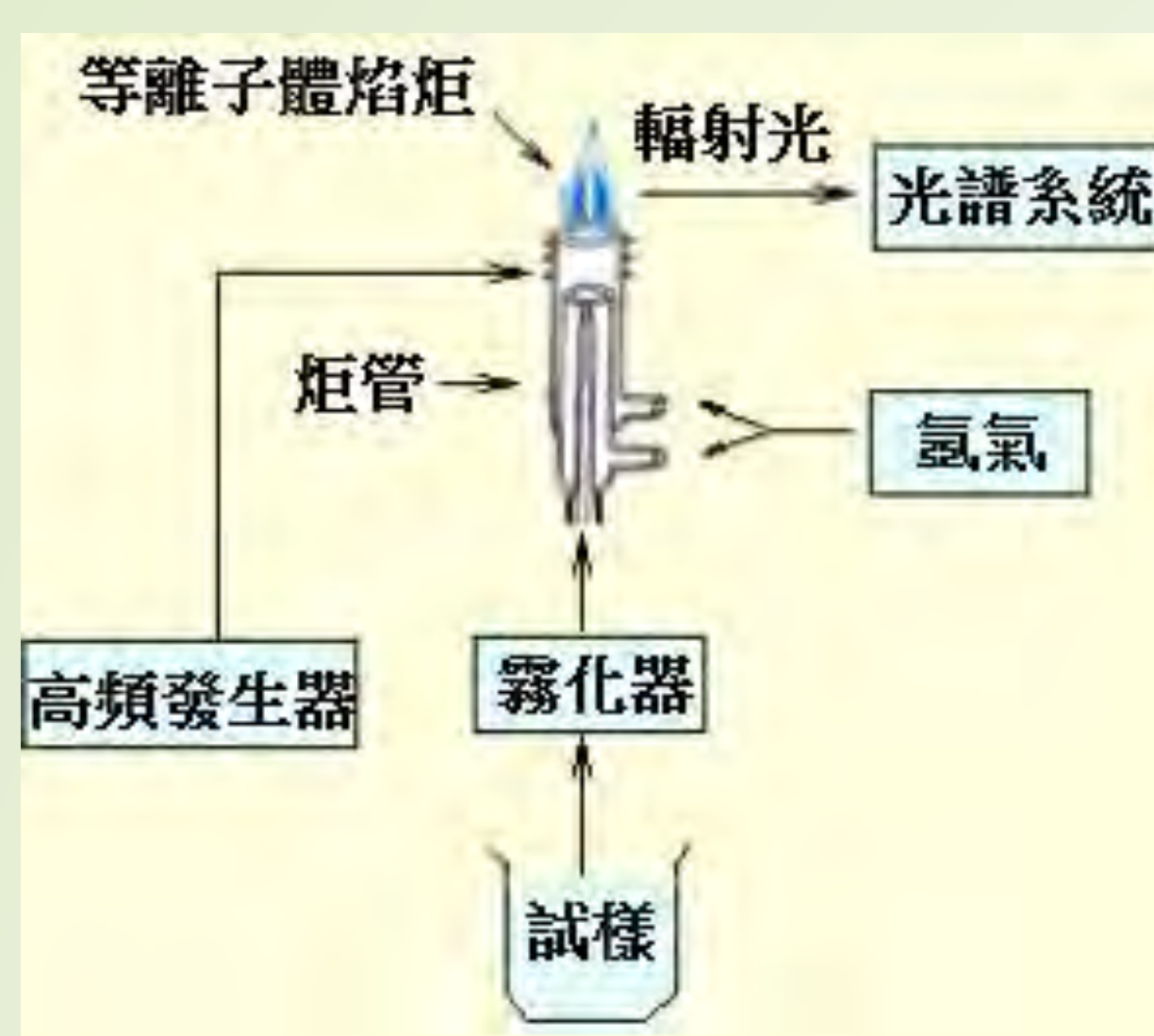


圖6 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP)原理



圖7 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP)

研究結果

■ 測定日本與台灣CCM的磷、鈣、鎂含量

日本與台灣CCM的磷、鈣、鎂含量比較圖

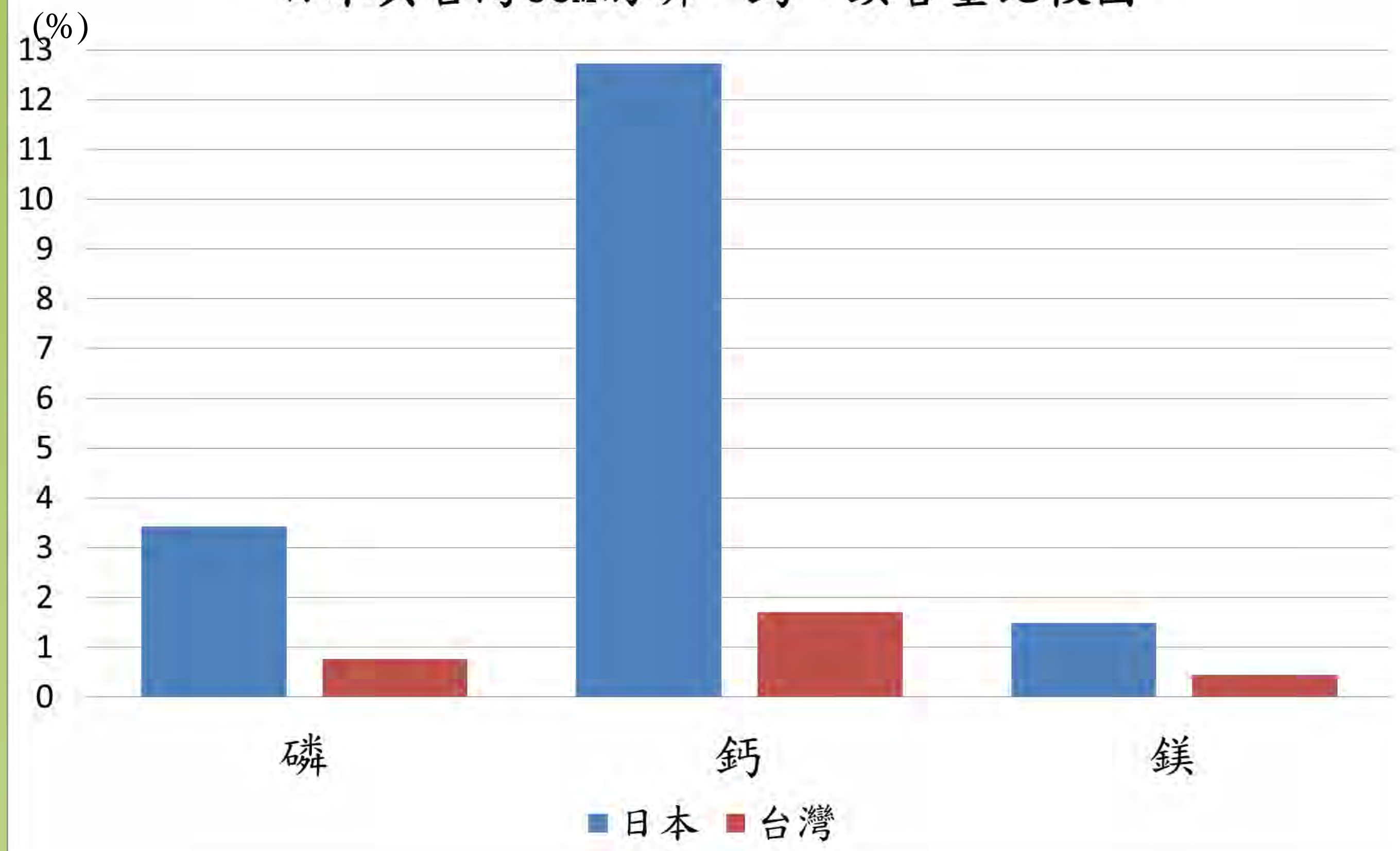


圖8 日本與台灣CCM的磷、鈣、鎂含量比較圖

■ 鈣元素

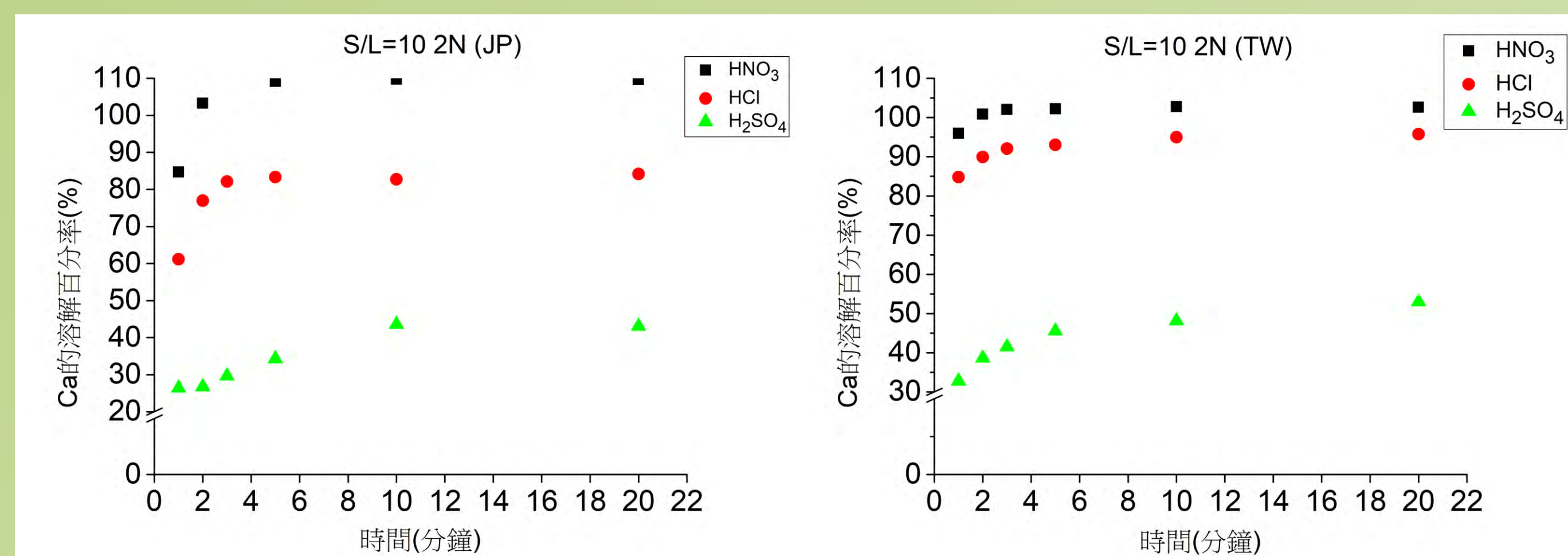


圖11 鈣在2N氫離子下的溶解百分率(日本/台灣)

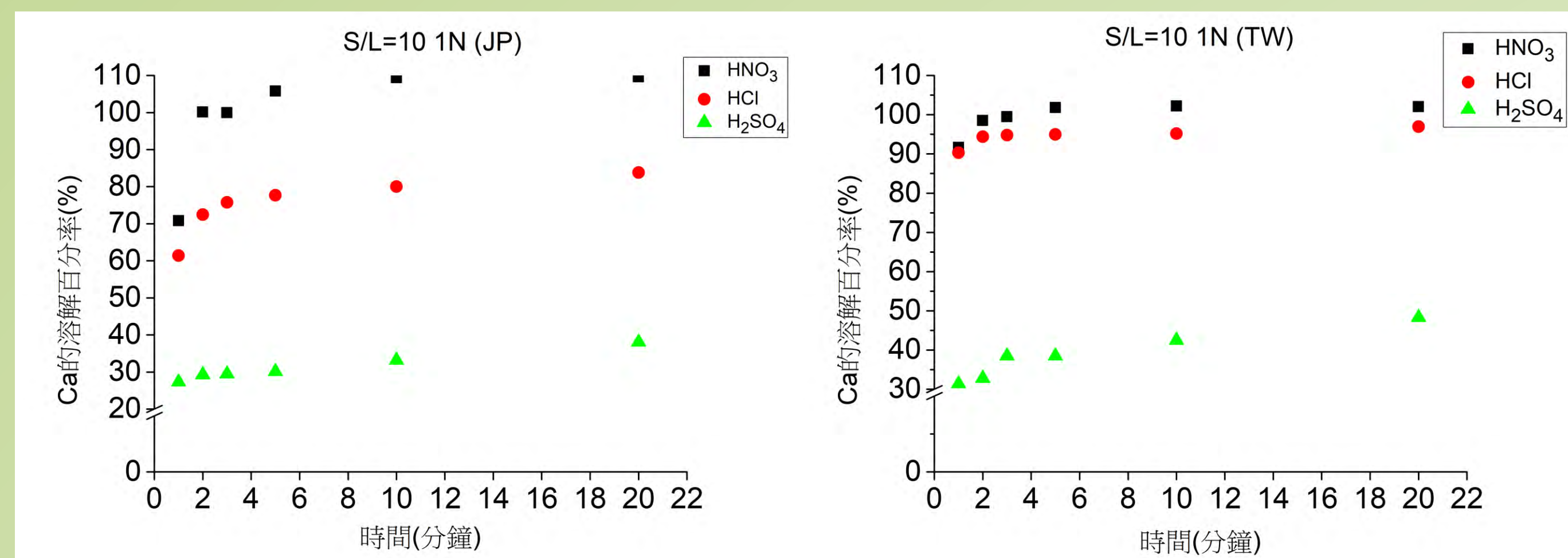


圖12 鈣在1N氫離子下的溶解百分率(日本/台灣)

從圖11和圖12中可以知道，日本CCM和台灣CCM都能在5分鐘內被HNO₃溶解完畢；台灣CCM則是能被HCl在10分鐘內溶解出90%至100%，日本CCM則只能溶解出80%至90%。

至於H₂SO₄，因為SO₄²⁻會和Ca²⁺產生CaSO₄沉澱，使得任一組皆無法超過55%。

■ 驗沉澱回收Ca₅(PO₄)₃OH中，找出最適當的pH值環境

$$\text{磷的回收百分率} = \frac{\text{結晶中磷的含量}}{\text{磷總含量}} \times 100\%$$

經過1.0M的HCl溶解，在pH值為10的環境下，日本CCM能回收92%的磷，每2g的日本CCM中平均可產生約0.83g的結晶。

相同條件下，台灣CCM能回收90%的磷，每10g台灣CCM平均能產生約0.49g的結晶。

表1 磷的回收百分率(日本/台灣)

回收率 (日本/台灣)	
回收百分率(%)	回收百分率(%)
92.0	90.0

■ 確認結晶中P₂O₅之含量

$$P_2O_5\text{的回收百分率} = \frac{\text{結晶中}P_2O_5\text{的含量}}{P_2O_5\text{總含量}} \times 100\%$$

將驗沉澱回收取得的結晶溶解後，以ICP測定其磷含量，並將磷含量回推為P₂O₅，可知臺灣與日本CCM的純度皆達30%。從數據中可以發現：結晶中的磷回收率以及其P₂O₅的純度不受CCM本身的磷含量影響。

表2 結晶中P₂O₅之含量(日本/台灣)

P ₂ O ₅ 之含量 (日本/台灣)	
純度(%)	純度(%)
30.0	31.1

■ 測定CCM於酸中達到溶解平衡所需時間

$$X\text{的溶解百分率} = \frac{\text{取樣時}X\text{的含量}}{X\text{總含量}} \times 100\%$$

(X為磷、鎂或鈣)

■ 磷元素

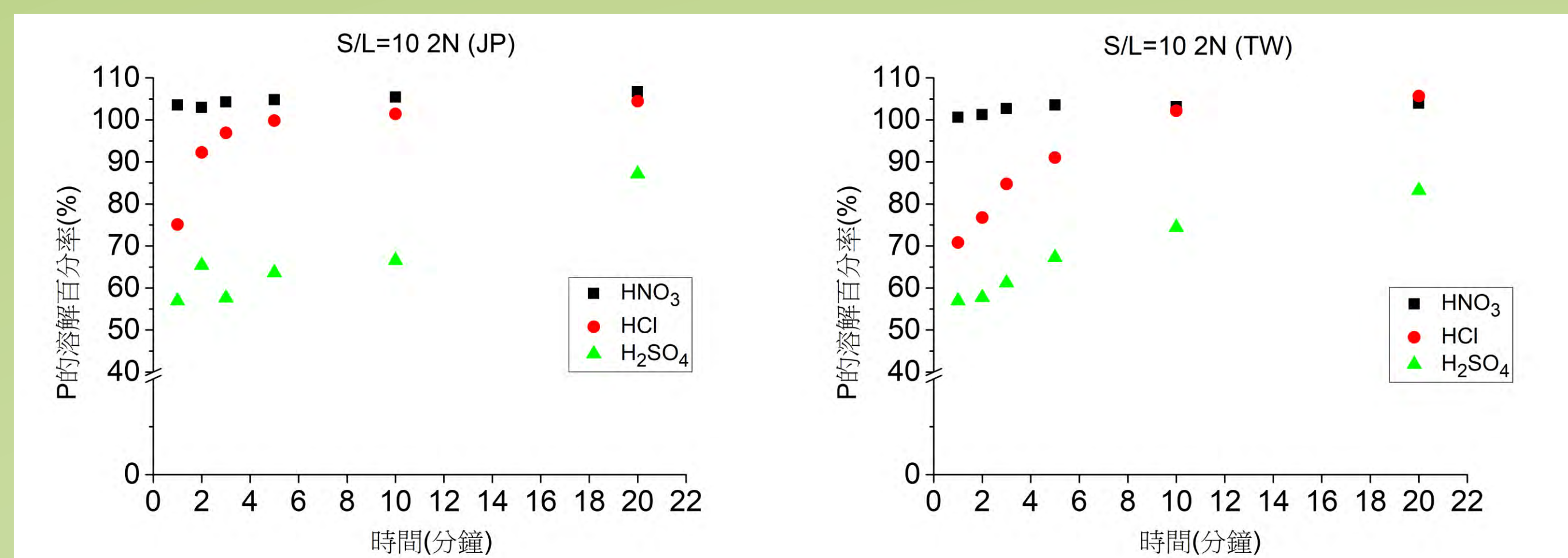


圖9 磷在2N氫離子下的溶解百分率(日本/台灣)

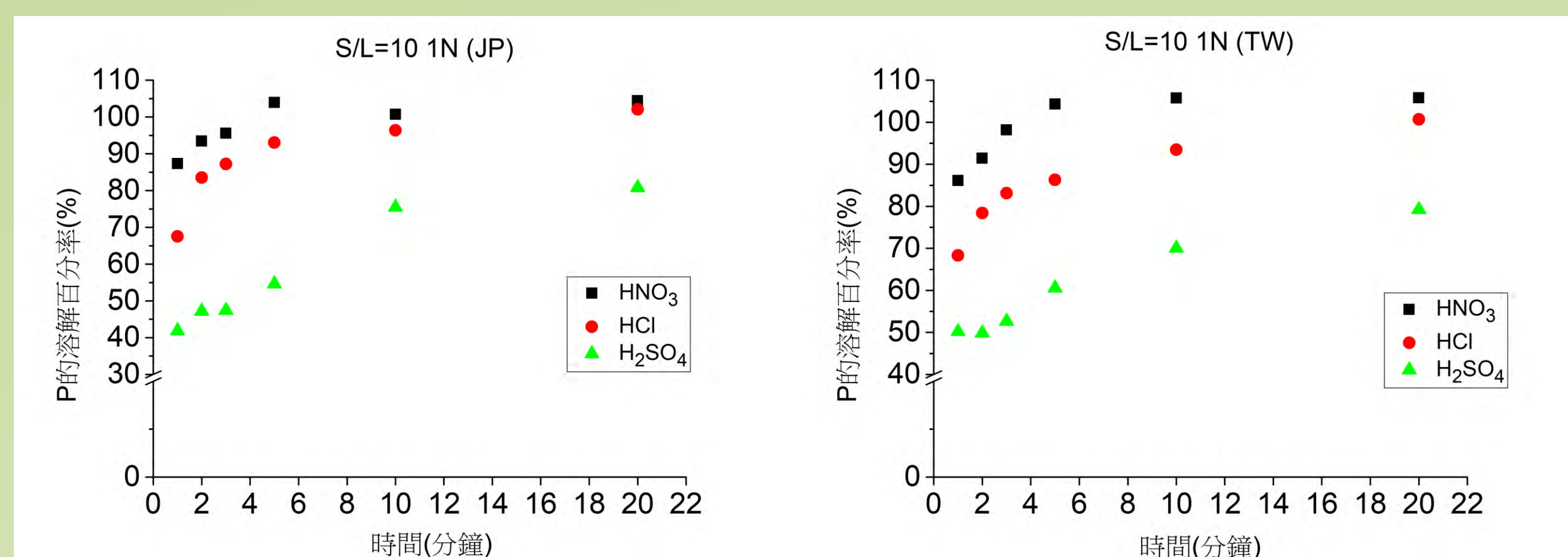


圖10 磷在1N氫離子下的溶解百分率(日本/台灣)

從圖9以及圖10中可以得知，日本CCM以及台灣CCM都能在5分鐘內被兩種濃度的HNO₃溶解完畢；HCl則是10分鐘。

然而，兩種濃度的H₂SO₄即便反應時間已達20分鐘仍無法溶解完畢。

■ 鎂元素

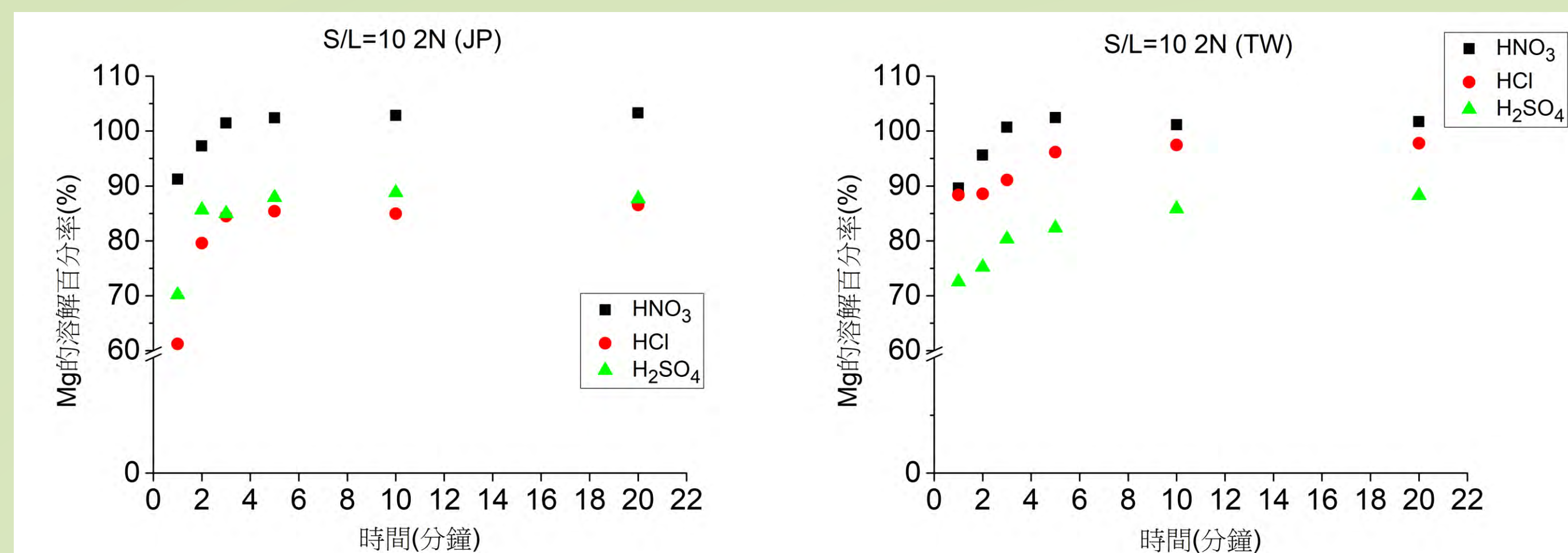


圖13 鎂在2N氫離子下的溶解百分率(日本/台灣)

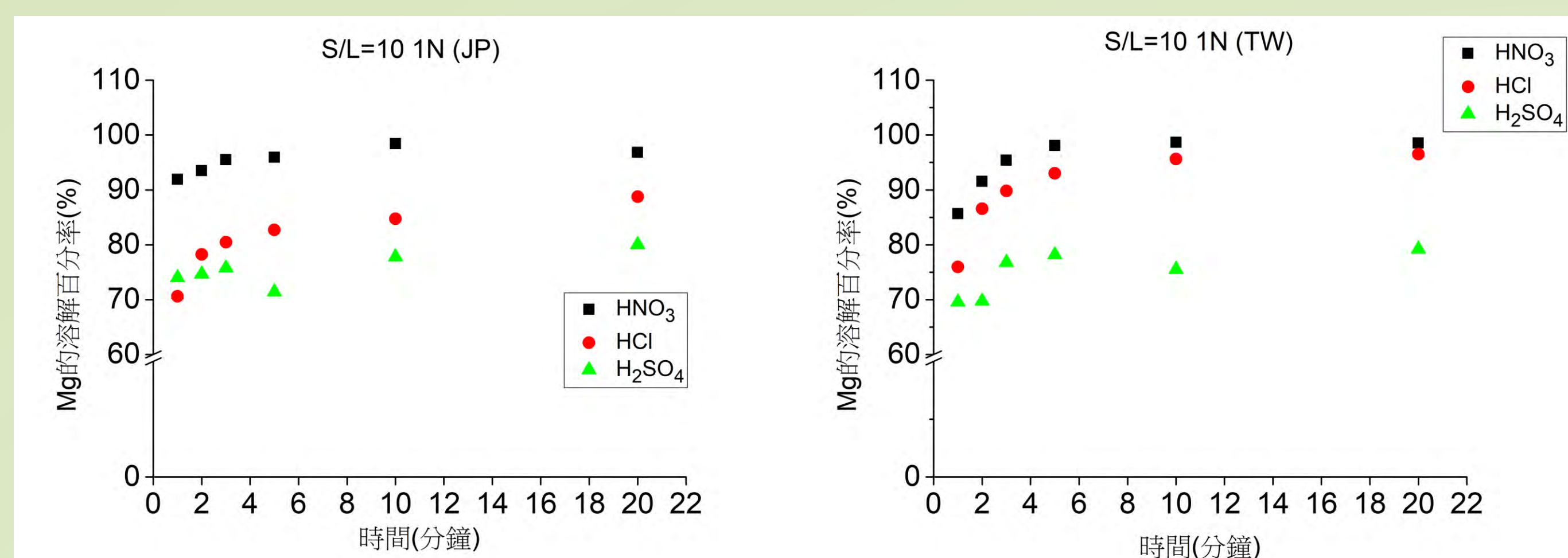


圖14 鎂在1N氫離子下的溶解百分率(日本/台灣)

從圖13以及圖14中可以知道，2N氫離子的環境下，日本CCM能被HNO₃在5分鐘內溶解；1N氫離子的環境下需要10分鐘，台灣CCM則是在皆能在5分鐘內溶解完畢。

在1N以及2N的HCl酸溶下，日本CCM在兩種濃度皆無法溶解超過90%，台灣CCM在20分鐘便能溶解完畢。

在2N氫離子環境下的HCl與H₂SO₄對日本CCM溶解時並無太大差異，但其他組別下H₂SO₄溶解的比HCl要少且不超過90%。



圖15 乾燥後之驗沉澱回收結晶(磨碎前/後)

➤ 將實驗儀器從凝集試驗儀改為迴旋式震盪機

在實驗的一開始，我們是使用凝集試驗儀進行攪拌並在1、2、3、5、8、10、20、30、60分鐘取樣，然而，本研究無法確定每次取樣取出液體的固液比，因此改採迴旋式震盪機解決此問題。

➤ 結晶的形式

鹼沉澱實驗中，最後結晶可能為以下形式： $Ca_5(PO_4)_3OH$ 、 $CaHPO_4$ 、 $MgNH_4PO_4$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$ 和 $MgHPO_4$ ，其中 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 擁有最小的溶度積常數為 2.35×10^{-59} ，以溶解度表示則是 2.76×10^{-7} ，因此大多的結晶形式將會是 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 。

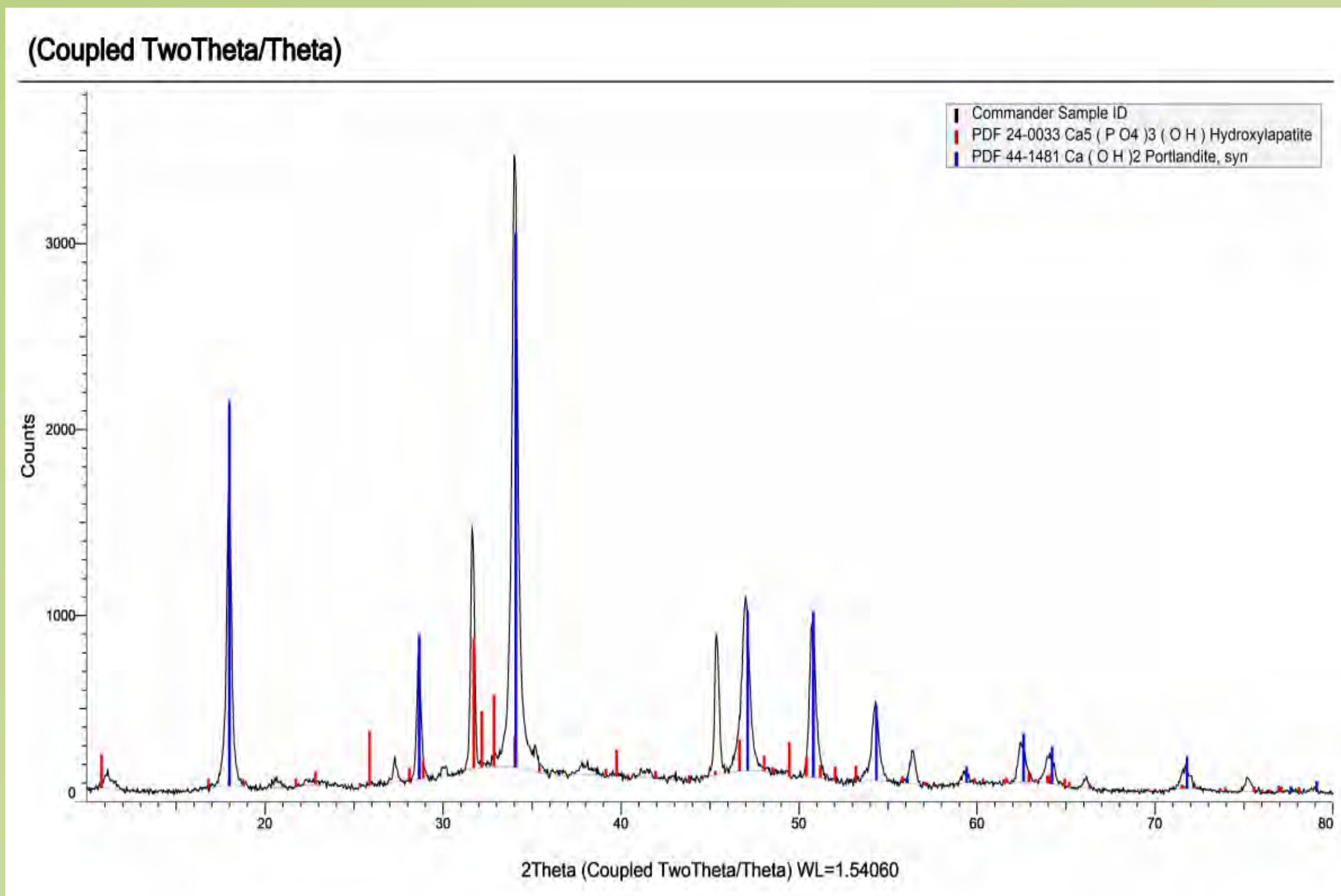


圖16 X光繞儀圖

➤ 固液比為10(g/L)的原因

在實驗的一開始，固體與液體的比例為1(g/L)，但數據卻出現0.05M的溶解量比0.1M還多的狀況，除此之外，也可以發現有時0.1M是無法溶解完畢的，儘管已做兩次的三重複，仍會發現此問題(圖17)。本研究推論，原因是磷含量測定的實驗中顯示磷、鎂、鈣在雞糞的含量中不高，秤重時可能取到部分非雞糞的部分(樹枝、稻穀等)，而本研究將固液比提高到10(g/L)以解決問題。

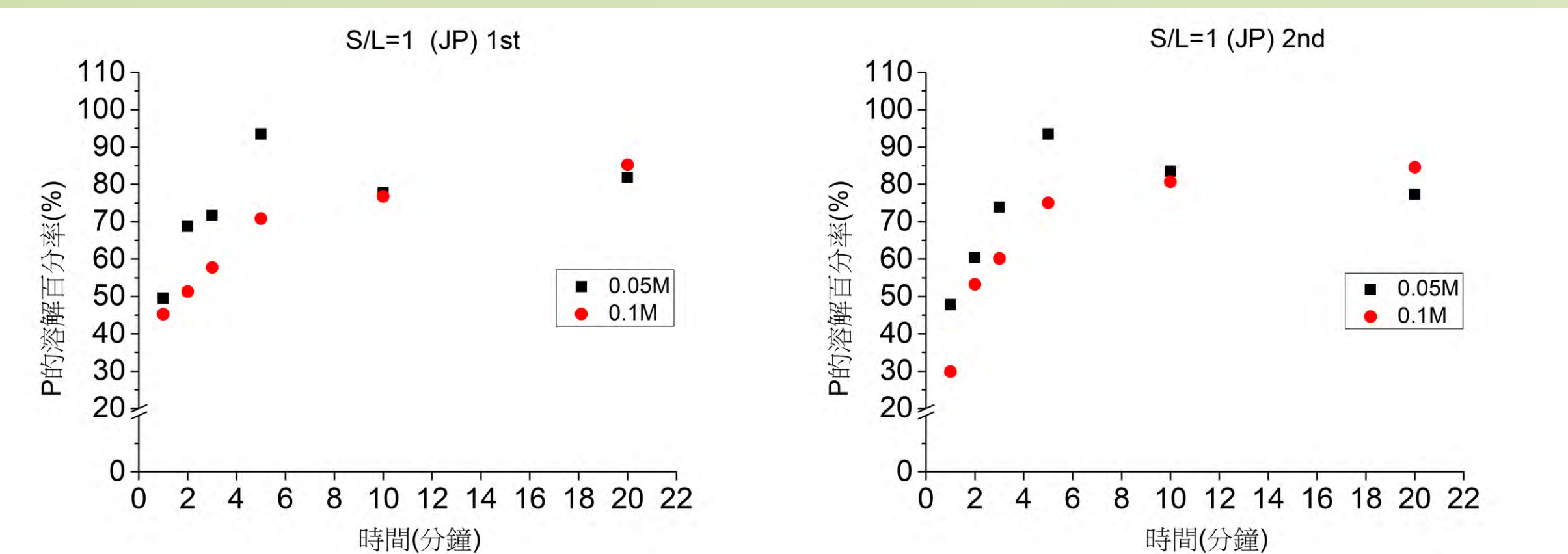


圖17 固液比為1時，磷的溶解百分率(第一次/第二次)

結論

➤ 回收的效益不受CCM成份差異而有所影響

從王水消化的數據中可以得知磷在日本CCM中佔了約3.425%，而在台灣CCM中則是0.762%。酸溶解實驗中，實驗中，1.0M的 HNO_3 能把兩種CCM在5分鐘內溶解完畢；1.0M的 HCl 需20分鐘溶解；0.5M和1.0M的 H_2SO_4 則是皆無法在20分鐘內溶解完畢。從實驗的數據當中卻可看出，儘管日本和台灣的成分有所差異，達到溶解平衡的所需時間並無太大差異，這表示，未來在工業化時可以收購不同種的雞糞，而無須針對特定種類打造機器。

➤ CCM的磷回收率達90%，回收純度達30%

本研究最後將1.0M的 HCl 加入CCM以固液比為10(g/L)下攪拌20分鐘後，將酸液過濾進行鹼沉澱實驗，最後獲得的結晶烘乾再溶解後以ICP進行分析，得知日本與台灣CCM磷的回收率分別為92%與90%；純度則皆達30%。

當 P_2O_5 的純度達到30%，也就是達到中國工業界酸法加工用磷化石標準中的一等品中等級一的標準。倘若經過簡單的純化後將其純度提高到32%，將可以成為優等品的等級二。

➤ 朝向生雞糞的磷回收

在專業設備下，雞糞轉為堆肥需要耗時1.5個月到2個月，從堆肥製造廠運往磷回收工廠又會增加碳足跡。如果未來可以用比農民更為高價的方式收購生雞糞，並且配合政府的取締，相信生雞糞造成汙染與感染性的機率將會大大降低。當我們開發生產磷礦時，使禽畜糞堆肥場禽糞製肥周轉率提高，也可促進禽糞處理量增加，降低禽糞暴露在外影響環境之機會。

➤ 「雞糞轉化為磷」的商業化

由於堆肥化的過程較長，且生雞糞的磷含量較CCM高，所以許多農民常非法收購生雞糞，造成汙染及傳染病。當廠商開始大量收購堆肥雞糞時，雞農將會提高將生雞糞轉為堆肥的意願。當製造商在收購時，他們可以順便傳達正確的堆肥化過程，從生產源減少生雞糞的供應，及降低生雞糞造成汙染和傳染病的可能性。

此外，根據本研究分析(表3)，「從雞糞中回收磷」這個產業的整體優勢主要有：產量穩定、品質穩定、價格較不受各國政策影響等。劣勢則為：在地原料有限。

不過，根據行政院農業委員會統計，過去三年台灣的雞隻以及養雞場數量呈現逐季上升的趨勢(圖18)，原料不足的問題將會漸漸改善。

表3 「雞糞轉化為磷」商業化之SWOT分析表

內部因素	優勢(Strength)	劣勢(Weakness)
	1.產量與品質穩定 2.價格較不受各國政策影響 3.產品含有綠色概念	1.產量會有最大限制
外部因素	機會(Opportunity)	WO 策略 (扭轉性策略)
	1.行政院農委會循環農業減廢資源再利用計畫 2.綠色概念逐漸受到重視 3.磷礦資源純度與產量逐漸不足	SO 策略 (增長性策略)
威脅(Threat)	ST 策略 (多元化策略)	WT 策略 (防禦性策略)
	1.環境議題逐漸受到重視，導致空氣污染防治相關法規越來越嚴格	S3T1 結合在地化的概念，將工廠設在鄰近農業區的工業區，並設置必要之除臭裝置 W1T1 提高運輸設備的密閉性，降低運送過程的空氣汙染，以優良形象提升知名度 增加契約回收量



圖18 雞隻飼養業成長圖

參考資料及文獻

- Katsuya Kaikake, Tomoo Sekito and Yutaka Dote。2009，《Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash》
- Shigeru Sugiyama, Ryuta Kitora, Haruka Kinoshita, Keizo Nakagawa, Masahiro Katoh and Kiyohiko Nakasaki。2016，《Recovery of Calcium Phosphates from Composted Chicken Manure》
- 行政院營建署(2012)。《下水道汙泥含磷調查及最佳磷回收量之研究期末報告》。委外研究報告。
- 翁震忻(1998)。《禽畜糞堆肥處理技術與獸醫公共衛生之探討》。國立中興大學獸醫學研究所碩士論文。