

空氣污染與噪音類

水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

吳宗德*、郭子豪**、張耀元***、陳志賢****、王義基*****

摘要

水泥窯較一般焚化爐具備更優越之 3T 條件（高溫度、長時間及強擾流），其燒成溫度為 1,200~1,450°C，滯留時間為 5~10 秒。國際上常利用其處理廢棄物，若廢棄物熱值達 2,000 kcal/kg 以上，即可作為輔助燃料取代生產中使用之燃料（環保署，2001）；傳統水泥原料為石灰石、黏土、矽砂和鐵礦砂等，而富含鈣、矽、鋁和鐵 4 種元素的廢棄物亦可做為替代原料使用。故可同時達到解決廢棄物處理困境、減少天然資源開採、降低溫室氣體排放及降低原燃料成本之多重效益。然而，上述替代原料、燃料之成分與傳統原料與燃料略有差異。其中，氯及芳香烴成分在適當的溫度下可能反應生成戴奧辛，而戴奧辛為國際癌症研究機構（International Agency for Research on Cancer, IARC）之第一級致癌物，因此需釐清使用替代原燃料於水泥窯之戴奧辛生成潛勢。本文回顧與整理水泥窯與焚化爐製程差異對戴奧辛生成潛勢的影響，並以檢測數據佐證。首先，水泥窯具備優於焚化爐之條件包含：系統氯含量較低（產品氯含量限制、水泥窯氯循環機制、氯旁通系統）、礦化機制（氯離子反應為 KCl、NaCl 及 CaCl₂，減少與芳香烴反應）、CaO 之戴奧辛抑制機制、鹼性環境降低 Deacon 反應。除了上述機制外，近期水泥業者推動改造靜電集塵器 (Electrostatic precipitator) 為袋式集塵器，除可提高 PM 捕集率外，同時增加粒狀戴奧辛的去除效果。統計

2 水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

2013~2021 年水泥窯戴奧辛濃度，小於 0.01 ng I-TEQ/m³ 占比達 45% 以上，低於法規標準 0.1~1.0 ng I-TEQ/m³ 約 1 至 2 個數量級，顯示在協同處理廢棄物時，水泥窯可有效控制戴奧辛排放。

【關鍵字】水泥業、空氣污染防制設備、循環經濟、最佳可行控制技術

*	環興科技股份有限公司	工程師
**	環興科技股份有限公司	計畫主任
***	台灣水泥股份有限公司研究室	資深副理
****	亞洲水泥股份有限公司花蓮製造廠	首席副廠長
*****	經濟部產業發展署	科長(退休)

一、前言

全循環經濟是蔡英文總統的重要政見，為政府推動「5+2」產業創新政策之一。透過能資源的再利用，讓資源生命週期延長或不斷循環，以有效緩解廢棄物與污染問題，期達到「從搖籃到搖籃」的新循環經濟模式。

依照環保署事業廢棄物清理計畫書審查作業參考指引附件四「固體再生燃料製造技術指引與品質規範」(109.4.1)，其中固體再生燃料 (Solid recovered fuel, SRF) 品質標準包含技術特徵（氯含量），其品質標準不可高於 3% (乾基 \leq 3%)。此標準值約高於木質顆粒、煤炭 2 個數量級，且鍋爐採用燃煤及 SRF 混燒之檢測數據有戴奧辛超標案例，故水泥窯使用 SRF 之戴奧辛生成潛勢需要釐清。

SRF 中的生物質被視為零碳排，因此也是淨零碳排路徑之一。在替代原料及燃料之替代率逐步增加趨勢下，本研究目的係瞭解水泥窯操作特性對於戴奧辛之排放影響。針對水泥業排放戴奧辛影響因子進行文獻回顧，就現階段的水泥窯替代燃料、原料使用進行調查，並依此進一步針對國內水泥業戴奧辛的排放濃度分佈進行探討。

二、文獻回顧

2.1 戴奧辛生成機制

戴奧辛之生成機制主要分成 4 個途徑，包含：(1) 未完全燃燒破壞之既存戴奧辛，(2) 含氯芳香烴反應，(3) 不含氯之芳香烴與氯反應及 (4) 再合成 (de novo synthesis)。戴奧辛之生成途徑 (Cheng, 2010) 如圖 1 所示。

1. 未完全燃燒破壞之既存戴奧辛

部分廢棄物本身就含有戴奧辛，如中國的都市廢棄物中，其戴奧辛濃度約 10 ng I-TEQ/ 公斤廢棄物 (Yan et al., 2005)，這些含有戴奧辛之都市廢棄物在未能完全燃燒之情況下，既存之戴奧辛將揮發並轉移至氣流中。

4 水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

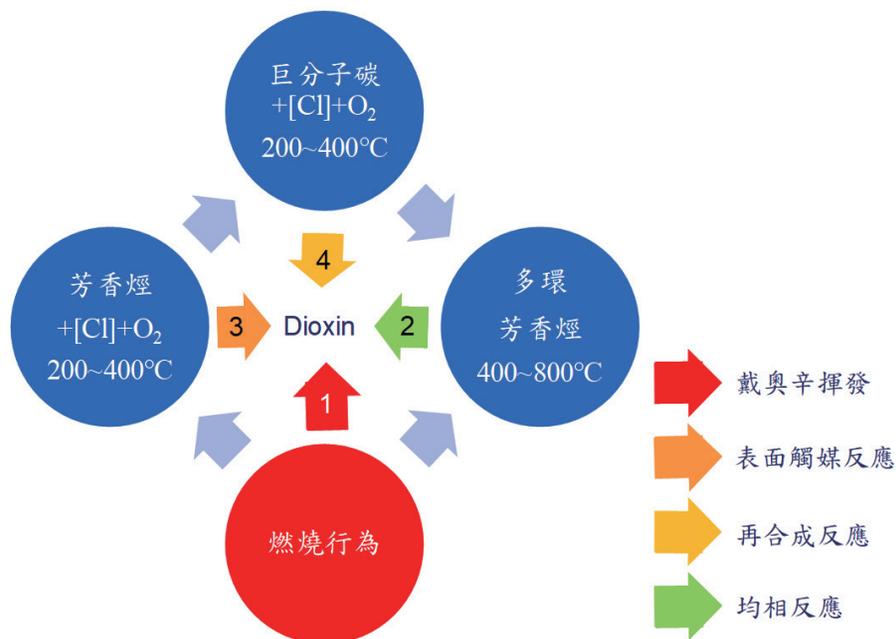


圖 1 戴奧辛生成途徑 (Cheng, 2010)

2. 含氯芳香烴反應

不完全燃燒除了可能使廢棄物中之戴奧辛直接揮發外，亦會生成含氯之芳香烴化合物，如氯酚及氯苯。這些含氯芳香烴為戴奧辛之前驅物，在 400~800°C 之溫度區間透過均相反應生成戴奧辛。

3. 不含氯之芳香烴與氯反應

戴奧辛除了可透過均相反應生成外，亦可透過非均相反應生成。水泥窯常見的含氯來源包含替代原料的煉鋼業電爐、以及替代燃料的 SRF、廢木材等。燃燒不完全之不含氯芳香烴在 200~400°C 下，透過金屬氧化物 (例如氧化銅) 的催化會被氯化為戴奧辛。

4. 再合成 (de novo synthesis)

即便在爐 (窯) 內並未生成戴奧辛，燃燒不完全產生之大分子碳粒，亦會在離開高溫區後，於 200~400°C，透過氧化銅的催化，被氯化為戴奧辛。

綜上所述，除了直接存在於廢棄物中的戴奧辛經由燃燒之高溫揮發釋放外，相關形成機制的反應溫度區間介於 200~400°C 及 400~800°C，其中 200°C ~400°C 被認為是生成戴奧辛的主要溫度區間，包含不含氯之芳香烴與氯反應及 *de novo* 再合成反應。

2.2 水泥製程簡述

水泥業主要的原料為石灰石，其次則是黏土、矽砂及鐵礦砂等。國內目前的水泥窯型式皆為新式懸浮預熱系統（New suspension Preheater，簡稱 NSP）配備預煨爐，系統使用之燃料分別由旋窯及預煨爐輸入，目前旋窯窯頭及預煨爐輸入燃料熱值占比約為 40% 與 60%。NSP 型旋窯系統構造及各單元的溫度及特徵 (Mutz, 2006) 如圖 2 所示。氣體流向依序為水泥旋窯、預煨爐、預熱機、生料磨、粒狀物控制設備等，而原料的流向則相反，由生料磨、預熱機、預煨爐、水泥旋窯至熟料冷卻機、粒狀物控制設備。

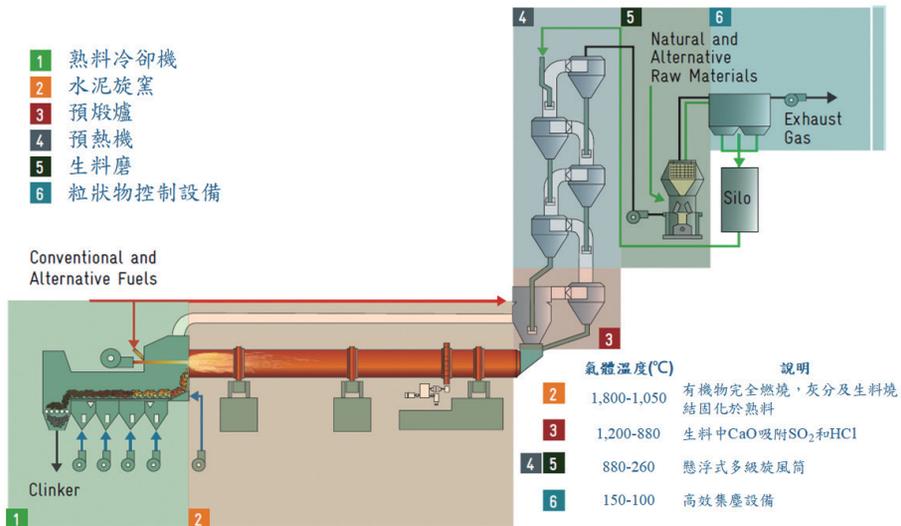


圖 2 水泥旋窯系統構造及各單元的溫度及特徵 (Mutz, 2006)

依氣體流向，在各單元的氣體溫度逐漸降溫，分別為水泥旋窯 (1,800~1,050°C)、預煨爐 (1,200~880°C)、預熱機及生料磨 (1,000~260°C)、粒狀物控制設備 (150~100°C)。特徵如下：

6 水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

- 水泥旋窯：有機物完全燃燒後殘餘之灰分與生料熔融燒結形成水泥熟料礦物鹽類結構；
- 預煨爐：進行脫碳酸反應($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)、CaO 與酸性氣體 SO_2 及 HCl 反應；
- 預熱機：燃燒氣體通過多級（一般 4 ~ 6 級）旋風筒（如同乾式洗滌塔），與鹼性生料進行熱交換。

2.3 水泥旋窯與焚化爐製程特性差異說明

水泥旋窯可扮演處理或再利用廢棄物之熱處理設施，因此焚化爐過往因廢棄物燃燒所衍生的問題常被借用來說明水泥窯處理廢棄物時可能產生之議題。本研究彙整水泥旋窯與焚化爐之差異，分別說明二者對於戴奧辛生成或抑制機制（詳見表 1）。除了較常見之再合成溫度區間及停留時間不足外，廢氣流向、生料成份、氯含量管制、氯旁通系統、金屬氧化物 (CaO) 含量、氣固相流布及環境酸鹼度等，皆會影響生成戴奧辛之濃度，其差異於後說明。

表 1 水泥旋窯與焚化爐之戴奧辛生成抑制機制比較表

機制	特性	焚化爐	水泥旋窯	戴奧辛生成途徑 (圖 1)
燃燒 3T	溫度	> 850°C	1,050~1,800 °C	1
	時間	> 2 sec	10 sec	1
	擾流	氣體擾動	氣體、固體擾動	-
系統 氯含量	氯循環機制	廢氣流向與物料相同	廢氣流向與物料相反	3、4
	氯旁通系統	無	有	3
	產品氯含量限制	無	有	3
礦化機制	生料成份	-	含大量 Ca、K、Na 等成分	3、4
CaO 之 抑制機制	金屬氧化物	~ N.D.	1 kg(CaO)/m ³ (煙氣)	無
環境酸鹼度		相對酸性	鹼性	3、4
氣固相流布		-	防制設備前戴奧辛多以固相存在	-

1. 3T (溫度、時間及擾流)

粉煤鍋爐(PC)、水泥旋窯、焚化爐燃燒溫度、停留時間比較如圖 3，說明如下：

(1) 溫度

水泥製程預煨爐至旋窯窯尾間介於 800~1,200°C、旋窯的溫度區間介於 1,200~2,000°C 之間 (圖 3)。相較於廢棄物焚化爐燃燒溫度 850~950°C，水泥窯的高溫製程更能有效的破壞芳香烴，降低戴奧辛生成潛勢。

(2) 停留時間

水泥製程預煨爐及旋窯不僅燃燒溫度較廢棄物焚化爐高，停留時間亦較廢棄物焚化爐長 (圖 3)。一般而言，廢棄物焚化爐之停留時間通常為 1~2 秒，而水泥旋窯內的氣體停留時間長達 10 秒，再加上預煨爐至預熱機 C5 旋風筒，溫度在 850°C 以上之總停留時間長達 13 秒，如圖 3 (Zheng, 2012)，高出廢棄物焚化爐 1 個數量級，有助於熱破壞芳香烴。然廢氣處於再合成溫度區間的時間也較長，故水泥窯亦可能會有戴奧辛再合成的疑慮。但水泥窯因生料與廢氣運送方向不同 (詳如第 3 點)，再合成之戴奧辛會經由生料吸附再回到旋窯中經歷高溫破壞。

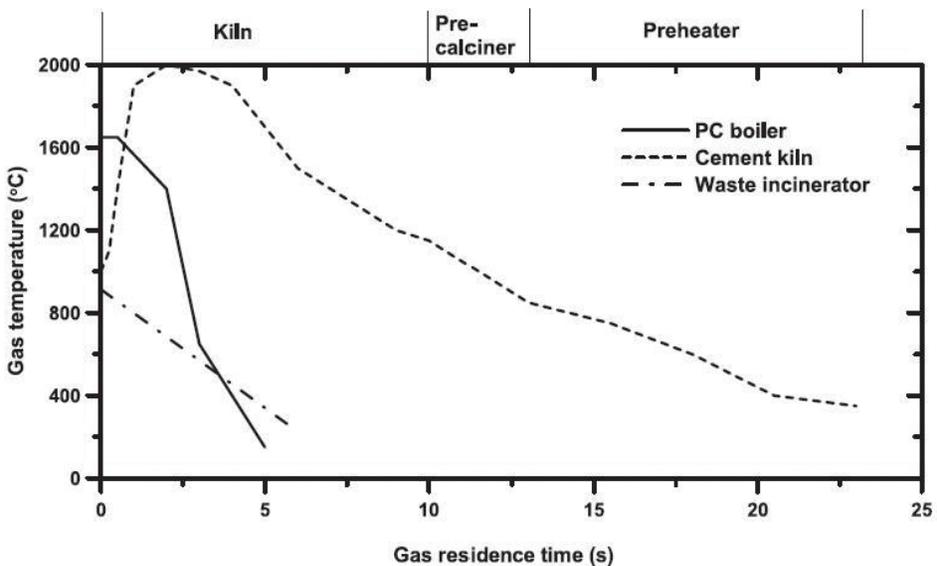


圖 3 鍋爐、水泥旋窯、焚化爐燃燒溫度、停留時間 (Zheng et al., 2012)

8 水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

(3) 擾流

水泥窯氣流與物料流向相反，故能夠讓氣（熱氣流）固（生料流）兩相均勻分散，充分接觸，達到迅速熱交換，且固體及氣體在 4~6 級預熱機各旋風筒中高速旋轉，因此可提高熱效率（周等，2019）。相較於傳統焚化爐單一結構之擾動更完全，可均勻混合。

2. 系統氯含量

(1) 氯循環機制

廢氣流向亦會影響戴奧辛生成潛勢。一般而言，水泥製程預煨爐及旋窯之廢氣流向與物料相反，而廢棄物焚化爐之廢氣流向則與廢棄物相同。

廢棄物在焚化爐高溫區燃燒，因廢氣流向與物料相同，氯離開高溫區後開始降溫，於 200~400°C 經 De Novo synthesis（爐外低溫再合成）生成戴奧辛。反觀水泥製程預煨爐及旋窯之氣體流向與原料流向相反，氣體流向依序為水泥旋窯、預煨爐、預熱機、生料磨、粒狀物排放控制設備等，廢氣由高溫區往低溫區移動。而原料的流向則相反，由低溫往高溫移動。此一流向相反之特性會使生料中的高溫揮發性物質於水泥製程預煨爐至旋窯間進行循環。

戴奧辛生成最關鍵之前驅物為含氯物質。水泥製程中的生料含有少量的氯，但通常低於 0.01%。現有天然礦物含氯量極低，但替代原料、燃料則可能具有較多的氯，會在水泥熟料製程的鹼性環境下，形成揮發性高之鹼性氯化物。這些鹼性氯化物會在窯中因高溫揮發 (>1,050°C)，促使氯從固相熱料轉移至氣相，由預熱機底部向上移動。直到在預熱機溫度內降至約 800°C 時，揮發之氯再次凝結與生料，再次進入窯尾往窯內高溫區移動，持續於水泥製程預熱機至旋窯間形成氯循環。氯循環之溫度區間為 800~1,050°C，在此區間雖然含有足量的氯，但由於戴奧辛之生成溫度為 200~400°C 及 400~800°C，因此不會在水泥製程預熱機至旋窯間產生戴奧辛。而當廢氣於預熱機至防制設備前時，雖然有溫度區段適合生成戴奧辛，但由於氯被閉鎖

於旋窯至預熱機底部旋風桶之空間內，該區間的溫度為 $800\sim 1,050^{\circ}\text{C}$ 遠高於戴奧辛的生成溫度之 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 及 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，故戴奧辛的生成潛勢被大幅降低。

(2) 氯旁通 (bypass) 系統

氯旁通系統是透過水泥製程之氯循環現象，將窯尾富含氯的含粉塵氣體由水泥窯尾抽出後（圖 4），將氯含量高的細顆粒粒狀物（微粉）和氯含量低的粗顆粒粒狀物（粗粉）分離，氣體則再導入水泥燒成系統內。粗粉重新飼入水泥窯中，細粉則加入水泥磨混入熟料中。但需注意氯旁通系統之降溫模式分為 2 段，其中第一段降溫至 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，仍有導致含氯芳香烴於 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 之區間形成戴奧辛的可能，若可優化此降溫模式應可再進一步抑制戴奧辛生成。

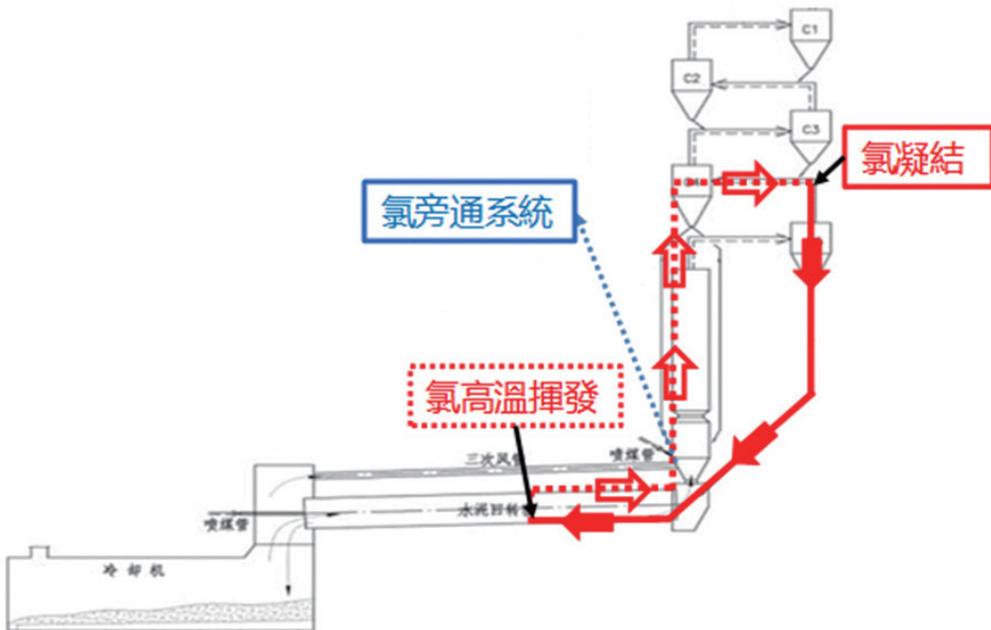


圖 4 氯旁通系統與氯迴圈機制之關係圖

(3) 產品氯含量限制

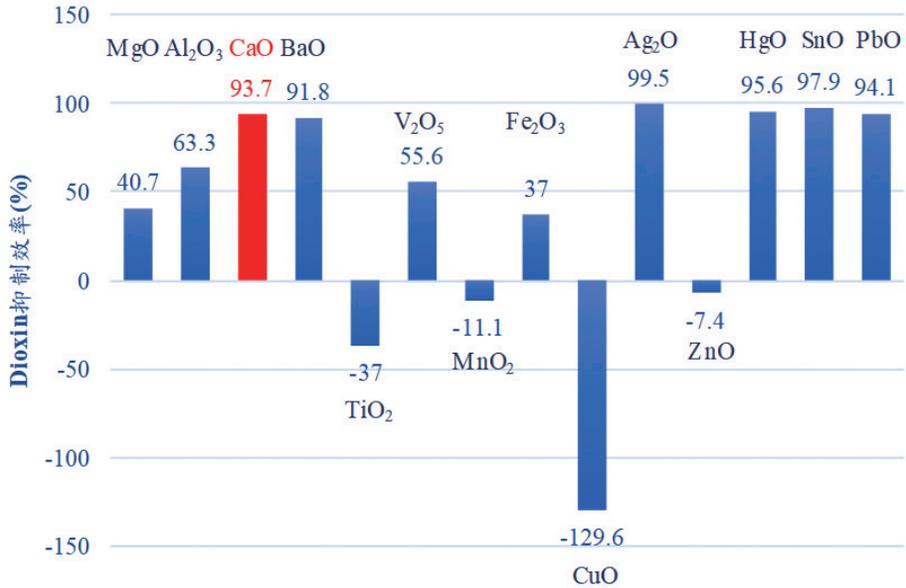
在推動循環經濟時，針對氯的進料進行管制為一重要課題。水泥產品之氯含量管制歷史可追溯至民國 83 年以前，當時 CNS 標準中並無氯離子之含量限制，然當年海砂屋事件層出不窮，經濟部標準檢驗局故於 83 年 7 月 22 日修訂規範，限制新拌混凝土最大水溶性氯離子含量須小於 0.6 kg/m^3 。而後又歷經了 2 次修正，於 104 年 1 月 13 日修訂 CNS 3090，預拌混凝土中鋼筋混凝土用之新拌混凝土最大水溶性氯離子含量為 0.15 kg/m^3 。為了管制混凝土重要材料之氯含量，CNS 61 卜特蘭水泥國家標準規範水泥中氯含量需小於 240ppm(0.024%)，藉由管制原燃料之氯含量，降低了戴奧辛之生成潛勢。此外，由於天然原燃料之氯含量相對低，相較於替代原料及替代燃料對於戴奧辛之生成潛勢亦較低。

3. 礦化機制

除了氯循環機制外，氯在水泥製程預煨爐至旋窯間，亦會受到無機礦物的礦化作用影響，然而此現象卻鮮見於焚化爐系統中。因水泥之原料多為無機礦物含大量 Ca、K、Na，當帶有氯成份的替代燃料(如 SRF)進入水泥製程預煨爐至旋窯間(880~1,200°C)的區域後，揮發之含氯物質會與金屬離子反應，依據親和力依序礦化為 KCl、NaCl 及 CaCl_2 ，藉由熟料帶出旋窯系統可降低水泥旋窯中之氯含量，減少戴奧辛生成。相對而言，焚化爐系統中 Ca 等無機物含量較低，故較無法藉由礦化作用有效降低焚化爐內之氯含量。

4. CaO 之抑制機制

在非勻相反應中，氧化銅(CuO)扮演著生成戴奧辛之催化劑，但並非僅有氧化銅對於戴奧辛之生成機制有關，不同的金屬氧化物對戴奧辛生成可能具有促進或抑制作用(Yong, 2005)。CuO、TiO₂、MnO₅等金屬氧化物非且未有抑制作用，反而促進戴奧辛之生成；CaO、BaO、PbO等金屬氧化物則對戴奧辛具抑制作用，且達 90% 以上(圖 5)。其中 CaO 大量存在於水泥熟料製程中，在煙氣中約有 1 kg (CaO)/m^3 ，故對戴奧辛生成有相當高之抑制作用(Sen, 2018)，此亦為水泥製程預煨爐與旋窯與廢棄物焚化爐最大的差別之一。



註：操作條件 280°C，2 小時。

圖 5 金屬氧化物對於抑制戴奧辛生成之效率 (Yong, 2005)

此外，金屬氧化物對戴奧辛之抑制率隨著停留時間的增加而提高，溫度的上升亦有助於增加抑制率，水泥製程預煨爐與旋窯的停留時間較廢棄物焚化爐長，溫度亦較焚化爐為高，更有助於 CaO 對於戴奧辛之抑制作用 (圖 6)。

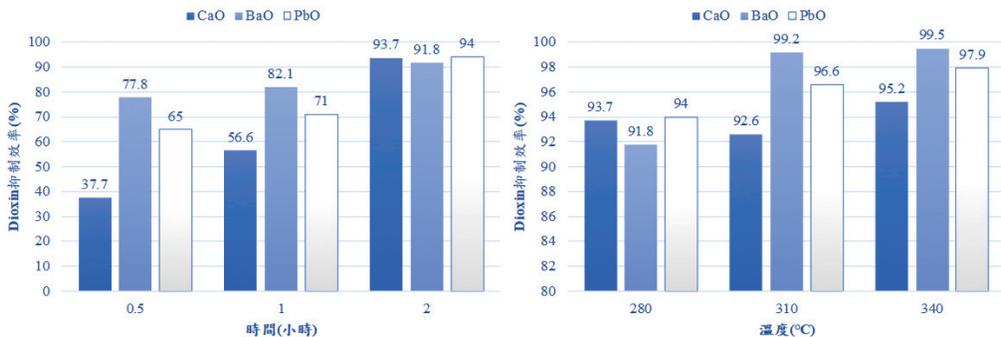


圖 6 金屬氧化物對戴奧辛抑制率之變化 (Yong, 2005)

5. 環境酸鹼度

水泥窯生料為鹼性，高比表面積之 CaO 除了對於戴奧辛具有吸附作用外，系統中 HCl 會迅速因酸鹼中和反應與 CaO 礦化為 CaCl₂。換言之，因鹼性環境不易使氯離子形成 HCl，可避免生成 Cl₂ 氯化有機物，抑制前驅物及迪亞康 (Deacon) 反應，致使有效減少戴奧辛。而焚化爐鹼性物質則較少，廢氣富含 SO_x、HCl，環境呈酸性，無上述機制。

6. 氣固相流布

縱使水泥窯之特性不易形成戴奧辛，然仍會有部分戴奧辛於窯內生成。戴奧辛於製程廢氣中可分為氣相戴奧辛及固相戴奧辛，一般而言氣相戴奧辛之捕集較為困難，固相則可透過粒狀物防制設備（如：電袋集塵器）去除之。Li et al. (2014) 量測中國某水泥廠 4 個點位之戴奧辛濃度及氣固相分布，依廢氣流向依序為 (1) C4、(2)C2、(3)C1 及 (4) 餘熱發電鍋爐，由圖 7 可知，戴奧辛濃度沿氣流方向增加，於 C4 時以固相戴奧辛為主，進到 C2 後，因揮發導致氣相戴奧辛濃度較高。而後於 C1，因 CaO 之吸附作用導致固相戴奧辛濃度較高，於防制設備前餘熱發電鍋爐約 95% 以上皆為固相戴奧辛。故即便水泥熟料製程內生成戴奧辛，後端之粒狀物防制設備對於氣流中之戴奧辛仍有相當顯著之減量效果 (Li et al., 2014)。此處之固相吸附與前述金屬氧化物 (CaO) 之抑制作用有所不同，前者為催化的化學反應抑制作用，後者則是物理性的吸附，兩者皆對降低戴奧辛具有顯著成效。

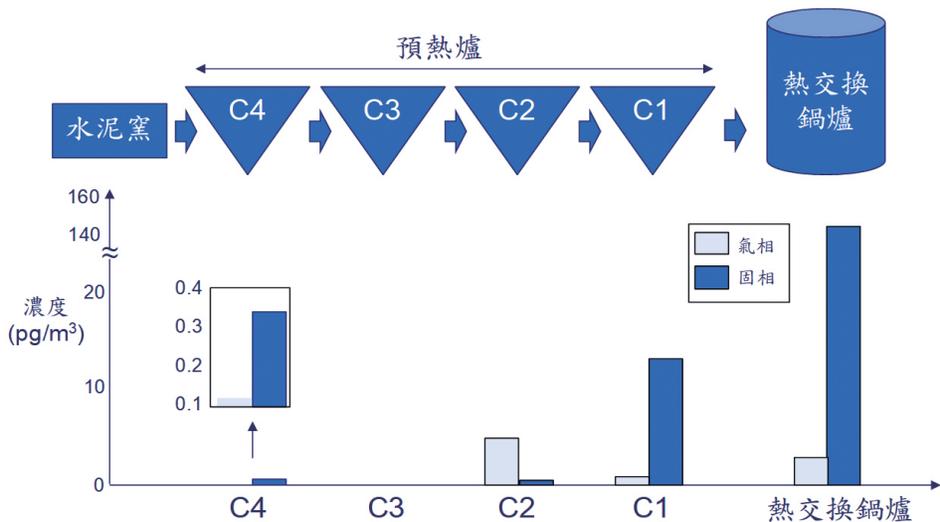


圖 7 戴奧辛於水泥窯系統之氣固相分布 (Li et al., 2014)

2.4 替代原(燃)料投入情形

目前我國水泥業積極推動循環經濟，替代原料使用量較大，而替代燃料仍在起步階段，替代率約在 3% 左右。為瞭解水泥業替代燃料及替代原料之影響，需瞭解現行投入水泥窯之替代燃料及替代原料之種類(如表 2)。本研究以某水泥廠之能資源整合圖為範例，由圖 8 中可見，替代原料及替代燃料之來源相當多元。

表 2 水泥窯常見之替代原(燃)料

編號	替代原料	替代燃料
1	爐碴	潤滑油
2	焚化爐再生粒料	廢塑膠
3	脫硫石膏	廢橡膠
4	廢陶瓷、廢窯磚	SRF
5	廢鑄砂	穀類
6	廢壓模膠	木屑、廢木材
7	氟化鈣污泥	生活垃圾
8	礦泥(鐵渣)	綿、布
9	污泥	廢紙
10	工程餘土方、受污染土壤	廢纖維
11	飛灰、底灰	廢油
12	石灰石粉	污泥、油泥

註：石膏用於水泥研磨時參配熟料，未進入旋窯。

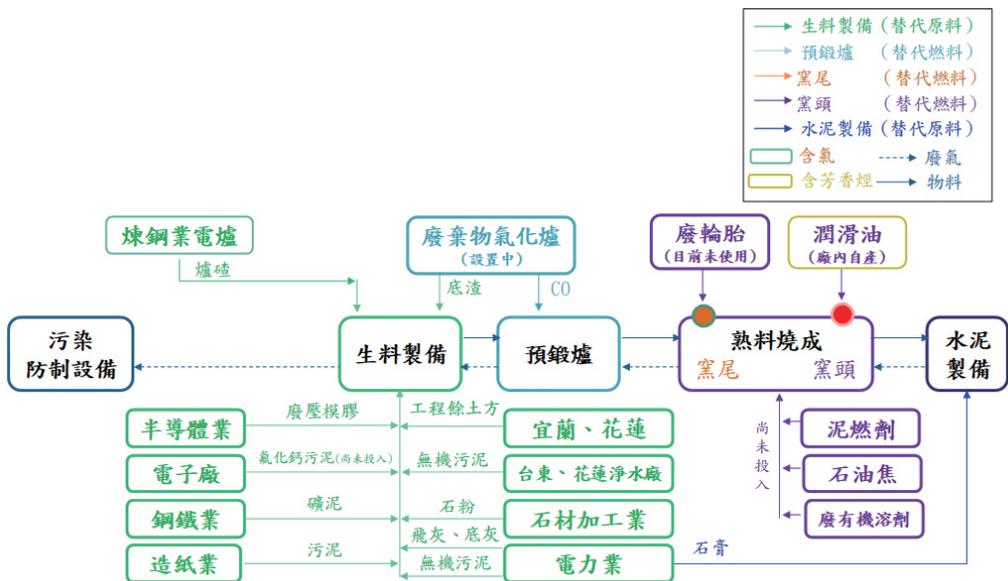


圖 8 A 水泥廠能資源整合圖 (經濟部工業局, 2021)

14 水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

1. 替代原料含氯

首先在替代原料的部分，該廠使用半導體業的廢壓模膠、電子廠的氟化鈣污泥、鋼鐵業的礦泥、造紙業的污泥、工程餘土方、淨水廠無機污泥、石材加工業的石粉、電力業的飛灰、底灰及無機污泥，以及煉鋼業的爐渣等。其中爐渣含有氯，提供了戴奧辛合成所需之氯源，建議透過源頭管制，限制含氯物質的進料量。

2. 含芳香烴之替代燃料由窯頭投入

在替代燃料方面，該廠使用泥燃劑、石油焦、廢有機溶劑及潤滑油取代部分煤碳，其中含有芳香烴有機物之替代燃料為廠內廢潤滑油，由於芳香烴為生成戴奧辛之前驅物，業者由溫度較高之窯頭投入，以提昇芳香烴破壞效率，降低戴奧辛生成潛勢。

2.5 水泥業粒狀物防制設備

除了前述之源頭管制、高溫破壞外，若水泥窯內仍生成戴奧辛，依前述文獻回顧可知係多以粒狀物形式存在，可藉由粒狀物防制設備去除。國內業者原以靜電集塵器處理粒狀污染物，但近年來因為煤源變更及循環經濟等議題，某水泥廠自 2018 年將靜電集塵器升級為電袋複合集塵器後，粒狀物排放濃度明顯降低，改善幅度達 75%(詳見圖 9)。

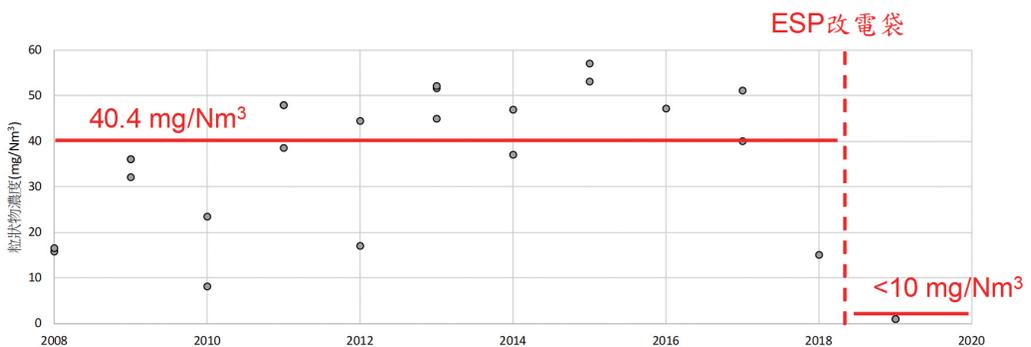


圖 9 案例廠粒狀物濃度時序趨勢 (盧等, 2019)

除案例廠外，本研究彙整業者推動粒狀物防制設備升級選項及改善期程（盧等，2019），如表 3。水泥旋窯係以煤炭當成主要燃料，並因為循環經濟的替代燃料及替代原料趨勢，造成飛灰比電阻變化，因既存集塵設備為靜電集塵器 (ESP)，可能有粒狀物去除效率降低疑慮，業者推動升級為電袋或濾袋，部分業者已完成升級。

表 3 業者推動粒狀物防制設備升級選項及改善期程（盧等,2019)

項次	公私場所名稱	製程編號	管道	粒狀物防制設備		
				既存	升級	期程 (註)
1	台○水泥 (股) 蘇澳廠	M03	P301	ESP	改電袋	2019.5.15
2	信○水泥 (股) 南聖湖廠	M02	P301	ESP	改電袋	2023.12.31
3	潤○精密材料 (股) 宜蘭冬山廠	M01	P002	ESP	-	-
4	幸○水泥 (股) 東澳廠	M02	P002	ESP	改電袋	2020.10
5	台○水泥 (股) 和平分公司和平廠	M01	P108	ESP	改電袋	2019.9.26
6		M02	P206	ESP	改電袋	2019.9.26
7	亞○水泥 (股) 花蓮製造廠	M01	P103	ESP	改 BF	2024.0401
8		M02	P201	ESP	改 BF	2021.12.31
9		M03	P307	ESP	改 BF	2023.06.15

註：期程為已完成或預計完成時間。

2.6 法規符合度

水泥旋窯原適用於「固定污染源戴奧辛排放標準」，然隨著循環經濟的政策推動，依水泥窯之替代燃料之投入量，必須再同時符合「廢棄物焚化爐戴奧辛管制及排放標準」或「中小型廢棄物焚化爐戴奧辛管制及排放標準」，上述 3 項戴奧辛排放標準及替代燃料之對應關係整理如表 4。

由表 4 可知，若業者未投入替代燃料，則僅需符合固定污染源戴奧辛排放標準。隨著替代燃料投入越多，需要符合之法規標準亦越多，排放標準也越趨嚴格。當替代燃料投入量大於每小時 4 噸以上時，須符合戴奧辛小於 0.1 ng I-TEQ/m^3 之規範。

表 4 水泥業應符合之戴奧辛排放標準

法規	固定污染源 戴奧辛排放標準	中小型廢棄物焚化爐 戴奧辛管制及排放標準	廢棄物焚化爐 戴奧辛管制及排放標準
投入量	1. 新設：0.5 2. 既存：1.0	1. 設計量 >4 噸 /hr：0.1 2. 設計量 <4 噸 /hr：0.5	設計量 >10 噸 /hr：0.1
未投入 替代燃料	既存廠 應符合 1.0	無須符合	無須符合
投入量 <4 噸 /hr	既存廠需同時符合 固定源標準 1.0 及中小型焚化爐標準 0.5		無須符合
投入量 4~10 噸 /hr	既存廠需同時符合 固定源標準 1.0 及中小型焚化爐標準 0.1		無須符合
投入量 >10 噸 /hr	既存廠需同時符合 固定源標準 1.0、中小型焚化爐標準 0.1 及廢棄物焚化爐標準 0.1		

單位：ng-TEQ/Nm³。

2.7 排放現況分析

在戴奧辛排放濃度的部分，本研究彙整國內 9 座水泥窯之歷年戴奧辛檢測數據，以利觀察是否有隨著循環經濟之推動而導致排放濃度持續增加。由圖 10 可知，戴奧辛檢測濃度多介於 0~0.01 ng I-TEQ/m³ 之間，高於 0.1 ng I-TEQ/m³ 之比例僅占 5%。

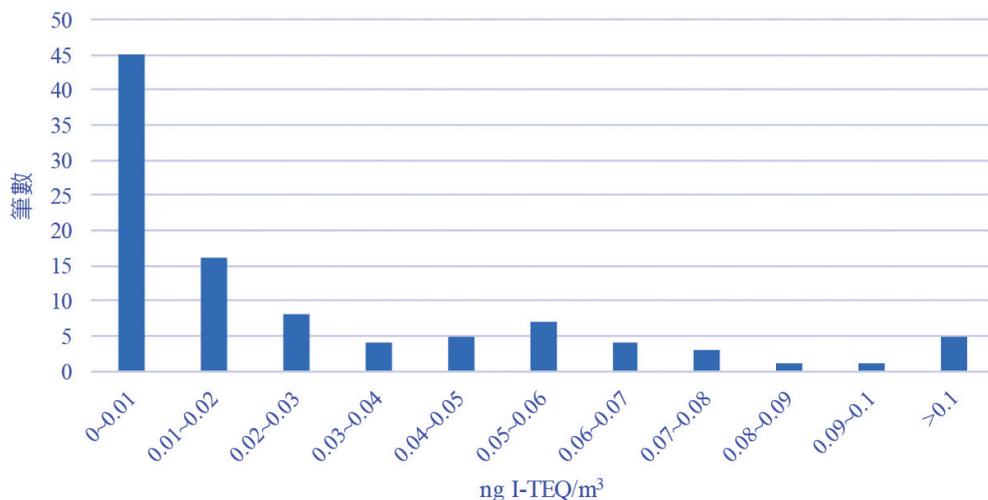


圖 10 國內水泥廠歷年戴奧辛檢測濃度分布

上述 5% 高於 0.1 ng I-TEQ/m^3 之檢測數據的操作背景為替代 (原) 燃料投入量小於 4 公噸 / 小時，因此適用「中小型廢棄物焚化爐戴奧辛管制及排放標準」之 0.5 ng I-TEQ/m^3 ，故水泥業歷年檢測數據仍皆符合法規標準。

至於增量趨勢的部分，本研究將 2013~2021 年之檢測數據依年份彙整 (圖 11)，亦未見有逐漸增加之趨勢。顯示在循環經濟的推動初期，即便業者使用上述替代燃料及替代原料，仍可有效處理戴奧辛，穩定低於排放標準。

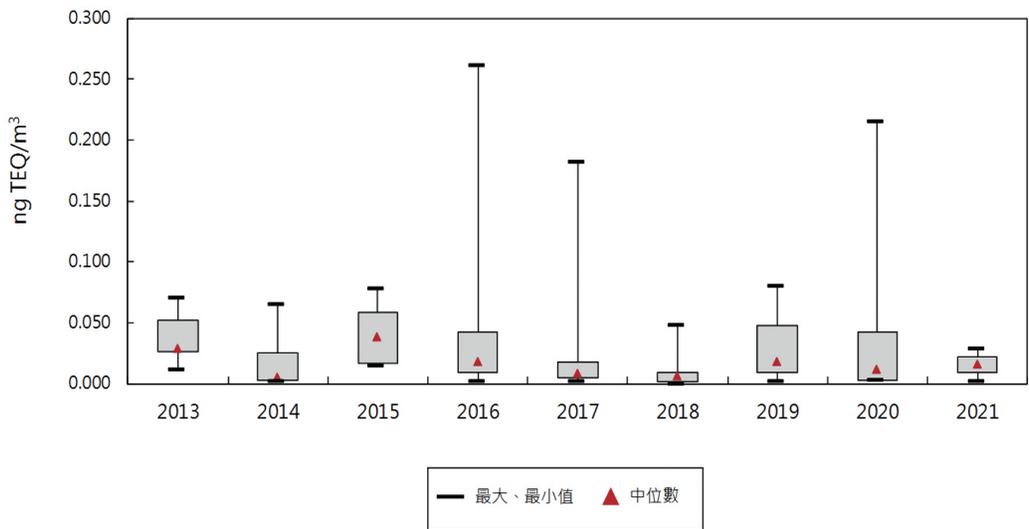


圖 11 國內水泥廠歷年戴奧辛檢測濃度

綜上所述，依現階段檢測數據應可判定業者投入替代燃料對於戴奧辛之排放應無超標之虞。但隨著政策的推動，替代原料及替代燃料之比例將越見提升，爾後於高投入替代率狀況下，水泥窯業者將需面對隨之下修的適用排放標準 (0.1 ng I-TEQ/m^3)，然戴奧辛排放卻將可能升高，故應再予以關注水泥旋窯加大力度推展循環經濟，協助去化高氯廢棄物時，對於戴奧辛排放是否能符合可能加嚴的排放標準問題。本團隊除將持續追蹤與研究水泥窯之戴奧辛濃度變化外，亦提出建議業者藉由氯旁通系統降低投入替代原料及替代燃料後水泥窯之氯離子濃度，以進一步抑制戴奧辛生成潛勢並降低排放。

三、結論與建議

水泥業窯體之特性使其具備其他行業未有之戴奧辛抑制機制：首先，水泥窯溫度較高、停留時間較長，且為充分混合生料，其擾流程度也較一般焚化爐或鍋爐大，有較佳之 3T 條件，可有效破壞戴奧辛；其次，廢氣流向與物料流向相反，使窯內產生物料循環，將氯離子閉鎖在固定區間內；此外，生料中含有大量的 K、Na、Ca 等無機物，可將氯離子礦化為 KCl、NaCl 及 CaCl₂，減少氯離子與芳香烴反應形成戴奧辛之機率。再者，水泥窯中含有大量之 CaO 亦可抑制戴奧辛之生成。另外，相對於焚化爐，水泥窯為鹼性環境，可有效降低 Deacon 效應，不易生成氯氣與氯化芳香烴，同樣可降低戴奧辛生成之機率。若仍生成戴奧辛，依文獻顯示亦多以固相形式存在，則可藉由粒狀物防制設備有效去除。

上述分析總結水泥業之特性對於戴奧辛生成機制之影響，本研究依此提出以下 3 點建議，包含：高溫破壞、源頭管制及管末處理等 3 個部分。首先，因戴奧辛是由大分子芳香烴有機物氯化生成，故針對芳香烴之原料（如：廢有機溶劑），建議由窯頭高溫破壞芳香烴有機物；其次，除了水泥業原有之氯迴圈及氯礦化作用外，建議搭配設置氯旁通系統，降低殘餘大分子芳香烴有機物氯化的可能性，以因應未來替代率提高後，法規標準趨嚴及系統內氯離子的可能增量，提高法規符合度；最後，若業者現階段仍以靜電集塵器作為粒狀物防制設備，建議在未來可改善為電袋複合或袋式集塵器，提高粒狀物戴奧辛之處理效率。藉由上述 3 項建議，在未來替代率提升後，水泥業應仍可有效處理戴奧辛之排放。

參考文獻

環境保護署，水泥窯使用廢溶劑作為輔助燃料認定原則，90 年 4 月 2 日。

行政院，循環經濟推動方案，<https://www.ey.gov.tw/>

周宜雄、周麗芳（2019）。認識水泥與水泥永續製造。

Zheng et al., (2012), Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes, Progress in Energy and Combustion Science

Mutz, etc. (2006), Co-processing Waste Materials in Cement Production, The GTZ-Holcim Public Private Partnership, International Journal of Environmental Technology and Management, pp. 300-309.

Cheng, etc. (2010). Curbing dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China: Re-thinking about management policies and practices. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987). 158. 2809-14.

KHD Humboldt Wedag GmbH (2014) .Alternative fuels in the cement manufacturing process,https://www.zkg.de/en/artikel/zkg_Alternative_fuels_in_the_cement_manufacturing_process_2018862.html, 06/2014.

Yong, etc. (2005), Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol, Chemosphere, Volume 60, Issue 7, 2005.

Sen, etc. (2018). Experiment on NO_x reduction by advanced reburning in cement precalciner, Fuel, Volume 224, 2018.

Li,etc. (2014). Mass balance of dioxins over a cement kiln in China. Waste management (New York, N.Y.). 36.

Karstensen, etc. (2008). Formation, release and control of dioxins in cement kilns. Chemosphere. 70. 543-60.

20 水泥窯 Dioxin 抑制生成機制及濃度檢討

Reiterer, etc. (2004). PCDD/PCDF data from Lafarge. Lafarge Centre Technique Europe Centrale GMBH, Gumpendorfer Strasse 19, Postfach 264, A-1060 Wien, Austria.

Liu, etc (2015). Field pilot study on emissions, formations and distributions of PCDD/Fs from cement kiln co-processing fly ash from municipal solid waste incinerations. *J Hazard Mater.* 2015 Dec 15;299:471-8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.052. Epub 2015 Jul 26. PMID: 26241773.

豐達水泥 (2021.12) 。<https://wemp.app/posts/7d4e829a-8f3b-48b9-9e6f-dc4c8072e7e8>

和田肇、寺崎淳一 (2006) ，水泥窯抽出氣體之處理方法、氯旁通系統及水泥燒成裝置，中華民國智慧財產局，證書號數：TW1625210B。

Yan,etc. (2005). Trace organic pollutants emission from large-scale circulating fluidized bed incinerators of co-firing Chinese MSW and coal. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion*; Toronto, Canada, pp. 345e352.

Yuanjing, etc.(2012), Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 38, Issue 5, 2012, Pages 599-629, ISSN 0360-1285.

洪朝卿 (2005) 。降低污泥焚化爐煙氣戴奧辛排放之研究。國立中央大學環境工程研究所碩士在職專班碩士論文。

盧彥廷、陳秉圻、吳宗德、郭子豪 (2019) 。水泥業升級空污防制設備因應循環經濟案例探討。經濟部工業局 108 年「綠色技術與工程實務研討會」。

經濟部工業局 (2021) 「輔導產業低污染排放技術計畫」110 年度專案計畫期末執行成果報告。