

空氣污染與噪音類

## 廢溶劑處理廠之選擇性觸媒還原法對戴奧辛處理效率

吳義林\*、張恩愷\*\*

### 摘 要

由於現今焚化爐後端會加裝空氣污染控制設備以減少對環境的危害，而選擇性觸媒還原法 SCR(selective catalytic reduction) 是目前處理氮氧化物較有效且經濟之方法，傳統鈦鈦觸媒因本身具毒性及操作溫度的限制，須將廢氣再加熱造成能源耗損，而中低溫觸媒有較低之操作溫度，可節省能源消耗。因此本研究選用陶瓷纖維濾管作為同時處理戴奧辛類化合物及氮氧化物之中低溫觸媒使用，並分別探討其處理效率。

由 2 次採樣結果顯示戴奧辛類化合物主要以氣相排放，其氣相約占 74~95%，且由各戴奧辛類化合物濃度透過 I-TEF 轉換成毒性當量濃度占比結果顯示在固相及氣相中皆為 5~7 氯 -Furan 占比最高。此外，由各氣 + 固相戴奧辛類化合物在經過 SCR 後之處理效率皆在 95% 以上，顯示陶瓷纖維濾管對於 Dioxins 有很高之去除效率。

【關鍵字】 SCR、陶瓷纖維濾管、I-TEF、毒性當量濃度

\* 國立成功大學環境工程所

教授

\*\* 國立成功大學環境工程所

研究生

## 一、前言

我國人口稠密，廢棄物產生量與日俱增，垃圾遂成為各級政府最棘手的問題。在掩埋場一地難求與現有容量限制下，焚化逐漸已成為現階段解決垃圾問題的主要中間處理方法，且施行有年。加裝在焚化爐後端的空氣污染控制處理流程中，選擇性觸媒還原法 SCR(selective catalytic reduction) 是目前處理氮氧化物及戴奧辛類化合物較有效且經濟之方法。

本研究以臺南市某甲級廢棄物處理機構(以下簡稱本廠)之 SCR 系統為研究目標，其營業處理項目包括一般事業廢棄物(D-1504)及有害事業廢棄物(C-0301)。本廠主要製程係將中高熱值之廢溶劑做為輔助燃料，供應燃燒爐(含一次及二次燃燒爐)燃燒產出高溫廢氣( $1,050^{\circ}\text{C} > T > 850^{\circ}\text{C}$ )，再利用廢熱鍋爐回收蒸汽熱能。廢熱鍋爐下游聯接空氣污染控制設備(APCDs)，用以有效去除氣狀及粒狀空氣污染物。本廠空氣污染控制設備處理流程詳見圖 1，控制單元包括半乾式除酸集塵塔、SCR 陶瓷濾管袋式集塵器、文式洗滌塔、濕式洗滌塔及濕式靜電集塵器等，處理後的廢氣經由誘引風車抽引至煙囪排放，以達成空氣污染有效處理之目標，此外本研究針對 SCR 陶瓷濾管袋式集塵器對於 Dioxins 之去除效率進行探討。

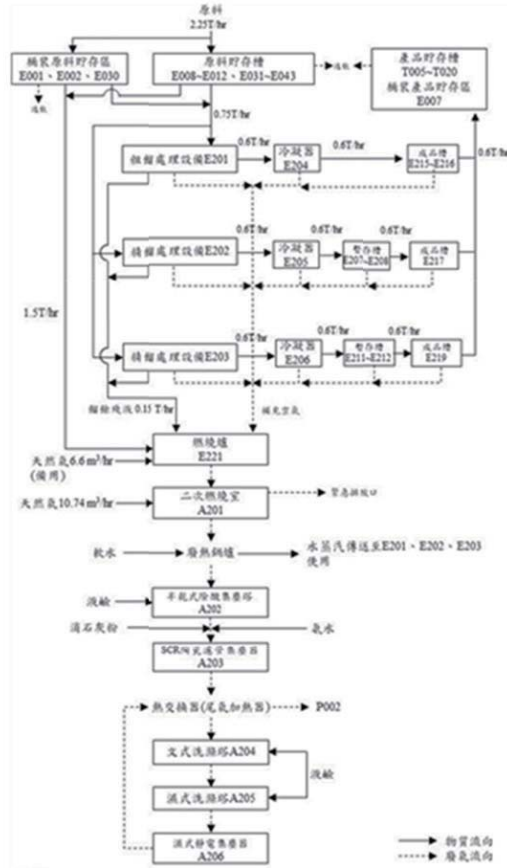


圖 1 某公司熱處理 ( 焚化 ) 流程圖

註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>」

## 二、文獻回顧

### 2.1 戴奧辛類化合物特性

#### 2.1.1 戴奧辛來源

戴奧辛與呋喃 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated

## 54 廢溶劑處理廠之選擇性觸媒還原法對戴奧辛處理效率

dibenzofurans, PCDD/Fs，一般簡稱戴奧辛) 首次在都市垃圾焚化爐之煙道廢氣與飛灰被發現後 (Olie et al., 1977) 已在許多國家成為一嚴肅課題。戴奧辛類化合物是由 2 個氧原子連結 1 對苯環類化合物，為約 222 種不同化合物之總稱；包括 75 種多氯二聯苯戴奧辛 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)、135 種多氯二聯苯呋喃 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) 及 12 種共平面多氯聯苯 (Partially Coplanar Polychlorinated Biphenyls)。戴奧辛產生的來源包括自然生成 (如火山爆發、森林火災)、工業原料製程 (如含氯酚類化合物) 的副產物、特定工業製程的燃燒排放：1. 工業高溫製程 (如水泥窯爐、瀝青拌合廠、煉鋼廠、非鐵金屬熔融冶煉、鑄造廠等) 2. 化學製造 (如殺蟲劑、紙漿、造紙漂白、氯乙烯製造等) 3. 電力與能源利用 (如電廠燃油燃燒、車輛燃料燃燒等)、廢棄物焚化、及其他人為的燃燒行為 (如露天燃燒、火災、抽煙等)。

### 2.1.2 戴奧辛氣固相討論

戴奧辛在大氣中的宿命和輸送過程被廣泛探討，由於高氯數戴奧辛較具親脂性，在顆粒中有較高濃度分佈；含 4~5 氯戴奧辛因蒸汽壓較大，在氣相中濃度分佈則較高氯數戴奧辛為高，因此具有半揮發性 (semi-volatile) 的特性，一旦進入大氣環境介質後，其相態 (Phase) 與溫度、顆粒都有密切的關係，加上源頭屬於高溫環境 (600°C 以上)，排放初期多以氣相為主，當熱氣碰到周圍的冷空氣時，這些物質將吸附在大氣中懸浮顆粒上 (Edujee, 1996；Fiedler, 1996；Halsall, 1997)。

由此可知，戴奧辛在氣相和固相其形態其實是沒有變化的，在固相中只是吸附在懸浮顆粒上，這也造就了戴奧辛的氣、固相檢測上方法是相同的，差別就在於採樣上，氣相使用吸附管，而固相則是使用濾紙收集，後端檢測都是將其溶解於溶劑中再進一步分析的。由於粒徑小的懸浮微粒有較高比表面積，因此，戴奧辛物質的另一個特性便是在次微米直徑的顆粒有明顯之富集現象 (Enrichment)，而這種現象將造成 2 種影響：1. 人體無法過濾如此細微之顆粒，這些化合物將直接經由呼吸系統進入人體內；2. 次微米顆粒有很高的漂浮性及長的滯留時間，在大氣中屬於長距離之輸送，因此即使在人煙稀少的地區 (如高山或南北極圈) 也可偵測出這些物質。

### 2.1.3 戴奧辛的生成機制及危害

由於戴奧辛有 75 個同分異構物，每個異構物毒性不一，試驗動物的反應也有極大的差別，戴奧辛具親脂性，進入人體後容易在脂肪進行累積，進而對人體產生毒害，但於酸、鹼溶液中穩定。低氯之戴奧辛較不穩定，若暴露於大氣中，容易吸收輻射能而行光分解反應。它們主要的危害就在於其脂溶性、在環境或生物體內之穩定性，而且具有生物鏈蓄積放大性。這些特點都使戴奧辛一旦進入生物體內，就不容易排出，只進不出，一步一步的疊加，最終在生物鏈最頂部生物體內含量可能達到比原始環境高百萬級別的濃度，並且在環境中其生存半衰期過長，可能要經過數百年才得以分解，所能影響的地區就更加擴大。

形成 PCDD/Fs 之機制經實驗模擬 (250~500℃) 最主要的有 2 種：1. 大分子碳 (亦稱殘留碳) 與飛灰中的有機或無機氯在低溫下 (約 250~350℃) 在後燃燒區再形成，一般稱為 de Novo 機制 (Milligan et al., 1993)。2. 高溫合成 (pyrosynthesis) 即高溫中氣相 PCDD/Fs 形成 (Ballschmiter et al., 1985) 或經由許多不同的有機前驅物質 (precursor) (Dickson et al., 1989)，如多氯聯苯乙醚的氯酚，其可經由不完全燃燒而形成並經由異質化與觸媒化反應與飛灰表面結合在一起。這 2 種機制可以同時發生也可以獨立發生。de Novo 合成反應經由實驗室之高溫爐加熱都市垃圾焚化爐之飛灰後 (Vogg et al., 1986) 發現 de Novo 合成反應。de Novo 合成反應包含 2 個部分，一為低溫碳氧化反應，其能提供 PCDD/Fs 生成所需 2 個芳香族羥基之結構；另一為金屬離子催化反應，其能提供 PCDD/Fs 生成所需之氯原子。低溫碳氧化反應可被金屬離子或類似活性碳之碳結構所催化 (Dickson et al., 1992; Luijk et al., 1994)。氯化反應所需之氯則可由飛灰中之金屬氯離子或煙道廢氣中氯原子提供。de Novo 合成反應產生了多種含氯有機物，包含了 chlorophenols, PCDDs, -naphthalenes, PCDFs, and -benzenes 等。

### 2.1.4 戴奧辛的處理方法

(1) 避免燃燒區生成：

## 56 廢溶劑處理廠之選擇性觸媒還原法對戴奧辛處理效率

戴奧辛經研究，形成溫度介於 200~500°C 之間，且在 300°C 時達到其最大生成速率。因此，若煙道氣在此溫度區間停留時間越短，所生成戴奧辛的量就越少。

### (2) 管末處理：

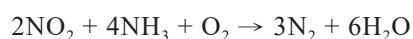
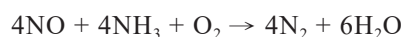
靜電集塵器、洗滌塔、袋式集塵器、吸附劑噴入，及在不同情況下不同設備之組合皆已被測試過，其中以洗滌塔 + 活性炭噴入 + 袋式集塵器之組合被證實是最有效之控制技術；另一種有效方法為使用氧化或還原之觸媒分解技術 (Buckens et al.,1998)。

## 2.2 選擇性還原觸媒法

選擇性觸媒還原 (SCR) 單元，通常使用於火力發電廠以控制氮氧化物，但在某些都市垃圾焚化廠亦有裝置 SCR，其中較先進者以  $V_2O_5/TiO_2$  為觸媒。經過研究與實場驗證指出商業化之氮氧化物控制觸媒亦能減少 PCDD/Fs 之排放 (Fujii et al.,1993；Hums et al.,1996；Krishnamoorthy et al.1998)，結果顯示以 SCR 單元分解煙道器中戴奧辛之去除效率大約介於 61.8% 與 99.9% 之間。

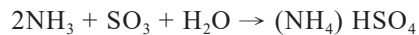
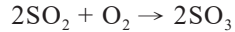
選擇性觸媒還原法的模組依照構造可以分為早期的板狀觸媒、改良版的蜂巢狀觸媒，以及該計畫所採用的陶瓷纖維觸媒，由於高溫陶瓷濾燭的熱化學和機械穩定性以及較高的分離效率，因此建議將其用作支撐結構，歸咎 3 者差異，主要在於比表面積的差距，而比表面積也正比於塗覆的催化劑量以及可處理的污染物總量，進而得到更好的處理效率。

SCR 觸媒是以  $TiO_2$  為載體，活性物為鈮、鉬、鎢之金屬氧化物，在操作上為了安全之顧，以 20%~25% 氨水作為還原劑，在與熱空氣混合之前，將氨水泵入蒸發器。然後將氣態氨作為還原劑注入到在熱交換器中已預熱的煙道氣中，促使氨與 NO 等污染物還原成  $N_2$  與  $H_2O$ ，SCR 之全反應 (overall reaction) 包含 3 個主要反應，分別示意如下：

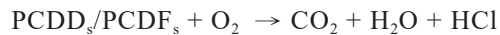




以及副反應為



而副反應所生成之  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  為黏稠狀液體，會促使觸媒阻塞失去其效用。所以一般會要求保證  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$  副反應轉化率在一定程度以下。後來發現 SCR 反應觸媒亦可用於戴奧辛裂解，進行氧化反應，將戴奧辛轉化成鹽酸、二氧化碳與水氣，反應式示意如下：



### 2.3 陶瓷纖維 (Ceramic filter) 操作參數

(Heidenreich et al., 2008) 整合  $\text{TiO}_2$  - $\text{V}_2\text{O}_5$  - $\text{WO}_3$  催化劑和陶瓷過濾器，開發添加催化劑之陶瓷過濾器；而  $\text{NO}_x$  去除效率取決於煙道氣的溫度、 $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  摩爾比與在催化劑床的煙道氣停留時間 (Neuffer et al., 2007)。文獻中研究了過濾速度和操作溫度對催化性能的影響。結果顯示催化陶瓷過濾器在  $300^\circ\text{C}$  和  $2\text{ cm/sec}$  過濾速度下可以達 98% 的  $\text{NO}$  轉化率。因為與  $\text{NO}$  相比， $\text{NO}_x$  的還原被認為更快。因此，研究通常都以  $\text{NO}$  作轉化分析。

#### 1. 溫度

根據 (Heidenreich et al., 2008) 研究在催化劑存在下， $\text{NO}$  還原通常在  $250^\circ\text{C}$  ~  $350^\circ\text{C}$  之間的反應溫度下發生。在溫度操作上，經由條件設定在  $2\text{ cm/sec}$  過濾速度下，由圖 2 可以看出  $\text{NO}$  轉化率隨反應溫度升高而上升，而在  $300^\circ\text{C}$  以上時，2 種不同進流  $\text{NO}$  濃度的轉化率都有 90% 以上，故最適操作溫度為  $300^\circ\text{C}$ 。

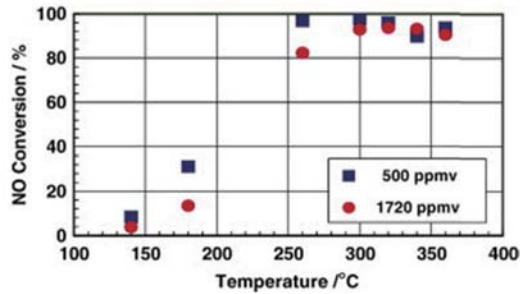


圖 2 溫度對 NO 轉化率的影響 (資料來源：Heidenreich et al., 2008)

### 2. NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 摩爾比

研究顯示在較高的 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 摩爾比時，氨洩漏會增加。SCR 系統中化學計量的 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 摩爾比約為 1；NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 摩爾比高於 1 時，會顯著增加氨氣的洩漏 (Baukal, 2013)。在實際的 SCR 系統中，氨通常注入以產生 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 的 1.05~1.1 摩爾比，以達到 NO<sub>x</sub> 的 80%~90% 轉化率與小於 10 ppm 未反應的氨逸散。

### 3. 流速

Heidenreich et al. (2008) 研究陶瓷過濾器在不同氣體流速對於 NO 轉化率之影響，結果如圖 3 所示，顯示氣體流速在 4 cm/sec 以下時都有相似且良好的轉化率；另外，Hübner et al. (1996) 研究陶瓷過濾器浸漬催化劑的效率，結果顯示由真空形成的氧化鋁、二氧化矽纖維組成的催化濾器對 NO 轉化是在氣體速度小於 4 cm/sec 時，NO 轉化率大於 90%。

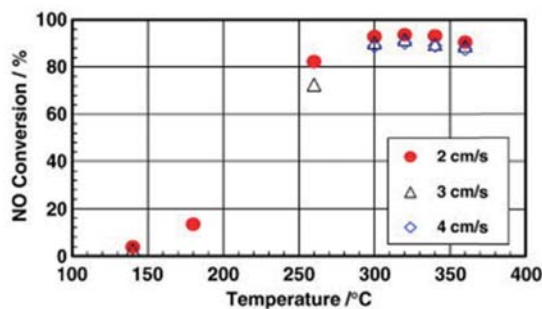


圖 3 在入口同 NO 濃度下，流速及反應溫度對 NO 轉化率的影響 (資料來源：Heidenreich et al., 2008)



### 三、研究方法

本研究之目的為實廠量測本廠之空污控制設備各處理單元的處理效率，尤其是陶瓷纖維選擇性觸媒對戴奧辛類化合物的處理效率，並提出具體可行之改善建議，俾提升空氣污染控制設備之處理效率。實廠量測各項空氣污染物於控制處理流程的濃度，空氣污染物包含粒狀物、SO<sub>2</sub>、TNMHC、HCl、NO/NO<sub>2</sub> 與戴奧辛及廢氣特性，例如壓力、廢氣流量、廢氣溫度與廢氣濕度等，各項目之採樣方法如表 1 所示。以下說明採樣計畫及檢驗方法。

表 1 廢氣特性與空氣污染物檢測方法及檢測點數

檢測項目	檢測方法	檢測點數	備註
壓力	NIEA A101.77C A101.76C	2	選擇性觸媒前端與煙道
溫度	NIEA A101.77C	2	
濕度	NIEA A101.77C	2	
流速 / 流量	NIEA A101.77C	2	
O <sub>2</sub>	NIEA A432.74C	2	
SO <sub>2</sub>	NIEA A413.75C	2	
HCl	NIEA A412.73A	2	
粒狀物	NIEA A101.77C	2	
TNMHC	NIEA A758.70B	2	
NO/NO <sub>2</sub>	NIEA A411.75C	3	
氣相戴奧辛	NIEA A808.75B	3	
固相戴奧辛	NIEA A808.75B	3	

## 四、檢測結果與討論

### 4.1 採樣點位置

本計畫針對 SCR 前後端及排放口 P002 進行採樣，SCR 前端採樣點位於 SCR 陶瓷濾管前，SCR 後端採樣點位於文氏洗滌塔前且熱交換器之後，P002 排放口採樣點則於煙道內，其採樣位置如圖 1 所示。

### 4.2 氣固相戴奧辛檢測結果及去除效率

由 5/13 戴奧辛三重複採樣結果如表 2，由於 SCR 後端三重複採樣結果流量與含氧率相似，而只有第三個樣品 SCR 後端戴奧辛濃度大於 SCR 前端顯示陶瓷纖維濾管對於戴奧辛無去除效果。因此後續針對此問題於 6/20~21 在相似進料條件下重新進行採樣，以確認是否有相同問題。

表 2 戴奧辛採樣結果 (5/13)

5/13	Dioxins(ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )			Q (Nm <sup>3</sup> /min)			O <sub>2</sub> (%)			採樣時間
	SCR 前	SCR 後	P002	SCR 前	SCR 後	P002	SCR 前	SCR 後	P002	
Dioxins-1	1.535	0.011	0.591	430.4	382.3	344.5	12.6	13.5	16.6	11:55 ~ 13:18
Dioxins-2	1.183	0.018	6.666	429.0	384.0	333.6	12.7	13.6	14.6	14:35 ~ 15:56
Dioxins-3	1.887	2.42	7.731	415.7	390.4	340.8	12.7	13.4	14.4	17:15 ~ 18:37
Average	1.535	0.816	4.996							
Temp (°C)	388	162	166							

6/20~21 之固相及氣相戴奧辛重新採樣三重複結果如表 3 所示，除了固相第三個戴奧辛樣品外，皆顯示 SCR 前端戴奧辛濃度大於 SCR 後端，並由圖 4 固相及氣相總戴奧辛去除效率證明陶瓷纖維濾管對於戴奧辛有去除效果，而後續仍須再確認是否為 SCR 前後端樣品拿反而導致有上述例外情況。

由排放口 P002 與 SCR 後端戴奧辛濃度比值顯示當經過 SCR 處理完後，再通過空污防制設備溼式靜電集塵器後反而會導致戴奧辛濃度上升。根據 Duo and Leclerc (2004) 研究結果顯示若在高 HCl 濃度下，靜電集塵器會形成 Cl radical 而與廢氣中有機物再次反應形成戴奧辛類化合物。此外，根據 Olie et al.,(1998) 研究顯示戴奧辛再次生成與靜電集塵器操作溫度及顆粒物中含有之重金屬有關，在靜電集塵器操作溫度下 (205~450°C) 會導致 PCDD/F 產生，若顆粒物中含有銅則會當成催化劑，並發生 Deacon Reaction 形成 Cl<sub>2</sub> 再與芳香烴反應生成 PCDD/F。後續學者 Karademir & Korucu (2013). 進一步研究顯示在經過靜電集塵器後，對於氣相戴奧辛類化合物無去除效果，且由於 de novo mechanism 導致飛灰中 KCl、AlCl<sub>3</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 發生非均相反應再次形成 PCDF，或透過 NaCl 及 MgCl<sub>2</sub> 再次形成 PCDD。

此外，根據 Kolluri and Altwicker (1994) 的研究結果顯示當廢氣經過靜電集塵器後雖然固相戴奧辛濃度下降，但氣相戴奧辛濃度則急劇上升。其原因為在有氧氣存在的電場作用下，會形成 O 及 OH 自由基而導致 chlorophenoxy 產生，並與 chlorophenol 反應形成 PCDD 造成濃度上升。

由於採樣當天也要同時自動監測 NO<sub>x</sub> 及 O<sub>2</sub>，因此為了避免管線堵塞，在 SCR 前並未添加消石灰，因此導致後端 HCl 濃度太高而以上述機制再次形成戴奧辛，若後續回歸實際操作有添加消石灰後，即可減少上述反應發生而造成的戴奧辛濃度上升。

此外，在 3 個採樣點且三重複結果之戴奧辛氣相占比皆大部分顯示戴奧辛以氣相存在為主，平均約占 74.4~95.3%。

62 廢溶劑處理廠之選擇性觸媒還原法對戴奧辛處理效率

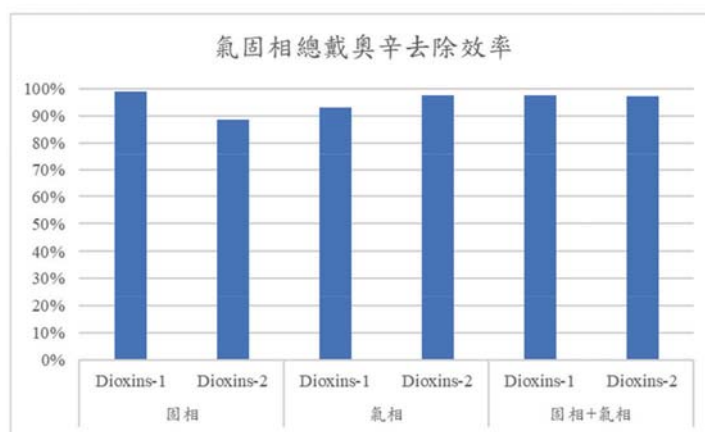


圖 4 氣固相總戴奧辛去除效率

表 3 氣固相戴奧辛採樣結果 (6/20~6/21)

固相	SCR 前	SCR 後	P002	SCR 後 / 前	P002/SCR 後
Dioxins-1	16.3704	0.1973	0.7742	0.0121	3.9240
Dioxins-2	0.2546	0.0297	1.9919	0.1167	67.0673
Dioxins-3	0.5978	18.3835	4.6746	30.7519	0.2543
Average	5.7409	6.2035	2.4802	1.0806	0.3998
氣相	SCR 前	SCR 後	P002	SCR 後 / 前	P002/SCR 後
Dioxins-1	5.5744	0.3853	7.8679	0.0691	20.4202
Dioxins-2	22.5823	0.5974	108.9513	0.0265	182.3758
Dioxins-3	59.9866	39.962	133.4757	0.6662	3.3401
Average	29.3811	13.6482	83.4316	0.4645	6.1130
固相 + 氣相	SCR 前	SCR 後	P002	SCR 後 / 前	P002/SCR 後
Dioxins-1	21.9448	0.5829	8.6422	0.0266	14.8262
Dioxins-2	22.8368	0.6271	110.9434	0.0275	176.9150
Dioxins-3	60.5841	58.3454	138.1504	0.9630	2.3678
Average	35.1219	19.8518	85.9120	0.5652	4.3277
氣相占比	SCR 前	SCR 後	P002		
Dioxins-1	25.4%	66.1%	91.0%		
Dioxins-2	98.9%	95.3%	98.2%		
Dioxins-3	99.0%	68.5%	96.6%		
Average	74.4%	76.6%	95.3%		

將 3 個採樣點之戴奧辛三重複樣品經由實驗室分析各戴奧辛類化合物之濃度並將其乘上國際毒性當量因子，轉換為 I-TEF 濃度，最後以占比分別表示 5/13 之氣相及固相結果如表 4 及表 5。由氣相及固相結果皆顯示占比最高之戴奧辛化合物為 5~7 個氯之戴奧辛類化合物，因為其濃度及 I-TEF 值較高，因此須優先關注 5~7 個氯之戴奧辛類化合物。

表 4 氣相戴奧辛 I-TEF 濃度之比例 (5/13)

I-TEF	氣相 Species	Percentage based on I-TEF 濃度								
		SCR 前			SCR 後			P002		
0.1	2,3,7,8-TeCDF	6.2%	1.9%	1.2%	1.3%	1.5%	0.3%	1.9%	0.4%	0.3%
0.05	1,2,3,7,8-PeCDF	3.6%	1.8%	1.3%	1.1%	1.1%	0.8%	1.9%	1.1%	0.9%
0.5	2,3,4,7,8-PeCDF	53.6%	38.5%	30.0%	24.1%	23.9%	34.4%	41.6%	35.3%	32.9%
0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	6.5%	9.0%	7.0%	10.7%	10.8%	11.4%	13.2%	15.1%	14.0%
0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	7.0%	10.1%	9.7%	15.4%	15.2%	16.2%	16.5%	17.7%	18.1%
0.1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.1%	19.8%	31.6%	28.2%	28.8%	27.2%	16.0%	20.2%	23.1%
0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.4%	0.7%	0.5%	1.0%	0.9%	0.4%	0.3%	0.4%	0.3%
0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.5%	5.6%	8.4%	15.6%	14.7%	8.8%	6.9%	9.3%	9.9%
0.01	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2%	0.7%	1.1%	1.4%	1.3%	0.3%	0.3%	0.2%	0.3%
0.001	OCDF	0.1%	0.5%	1.2%	1.0%	0.9%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
1	2,3,7,8-TeCDD	4.7%	2.0%	1.2%	ND	ND	ND	1.1%	0.1%	0.0%
0.5	1,2,3,7,8-PeCDD	6.6%	5.2%	3.3%	ND	ND	ND	ND	ND	ND
0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.7%	1.1%	0.7%	ND	0.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.9%	1.2%	1.0%	0.3%	0.4%	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%
0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.4%	1.0%	0.7%	ND	ND	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.3%	0.9%	0.8%	0.2%	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
0.001	OCDD	0.1%	0.2%	0.3%	0.1%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
	總 I-TEF 濃度	0.629	1.177	1.880	0.011	0.018	2.420	0.561	6.611	7.642

表 5 固相戴奧辛 I-TEF 濃度之比例 (5/13)

I-TEF	固相 Species	Percentage based on I-TEF 濃度								
		SCR 前			SCR 後			P002		
0.1	2,3,7,8-TeCDF	1.3%	2.0%	0.8%	ND	8.5%	0.1%	0.2%	0.1%	0.1%
0.05	1,2,3,7,8-PeCDF	1.7%	2.4%	1.5%	1.4%	4.6%	0.2%	0.7%	0.4%	0.3%
0.5	2,3,4,7,8-PeCDF	34.3%	41.2%	24.7%	24.6%	48.1%	9.6%	25.1%	15.7%	9.4%
0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	11.4%	ND	7.5%	10.0%	4.4%	7.1%	13.3%	11.5%	9.3%
0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	12.8%	11.6%	8.5%	15.1%	4.1%	11.7%	17.6%	14.6%	13.9%
0.1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	20.4%	20.6%	30.0%	29.0%	4.1%	39.7%	25.4%	32.6%	31.1%
0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.9%	ND	ND	1.5%	ND	0.7%	0.8%	0.8%	0.5%
0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6.0%	10.6%	11.1%	15.1%	1.1%	28.0%	15.6%	22.3%	32.6%
0.01	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.6%	1.2%	1.9%	1.4%	ND	1.4%	0.5%	1.0%	1.2%
0.001	OCDF	0.3%	1.4%	4.0%	1.0%	0.2%	1.3%	0.3%	0.7%	1.2%
1	2,3,7,8-TeCDD	1.1%	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
0.5	1,2,3,7,8-PeCDD	3.9%	ND	ND	ND	18.5%	ND	ND	ND	ND
0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.3%	2.4%	1.6%	ND	1.1%	0.0%	0.1%	0.1%	ND
0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.6%	ND	2.1%	ND	1.9%	ND	0.2%	0.1%	0.1%
0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.4%	ND	1.9%	ND	1.1%	ND	0.0%	0.1%	0.0%
0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.0%	4.4%	2.3%	0.2%	0.7%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
0.001	OCDD	0.1%	1.5%	1.9%	0.1%	0.3%	0.1%	0.0%	0.0%	0.1%
	總 I-TEF 濃度	0.9064	0.0051	0.0075	0.0059	0.0027	0.3711	0.0301	0.0544	0.0889

由 5/13 及 6/20~21 之 2 次採樣排放口 P002 各氣 + 固相戴奧辛類化合物 I-TEF 濃度三重複樣品之平均占比顯示主要皆為 5~7 氯之戴奧辛占比最高，與上述氣固相分別之結果相似。各戴奧辛類化合物質量濃度之占比顯示 2 次採樣結果相似，且以 7 氯 Furan 為占比最高之戴奧辛類化合物。此外，透過陶瓷纖維濾管對各戴奧辛類化合物

氣 + 固相之去除效率皆在 95% 以上，氣相之去除效率大部分也在 95% 以上，而固相之去除效率除了 1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF 及 1,2,3,4,7,8-HxCDD 外其餘皆大於 90%，其結果如表 6 所示。

表 6 排放口 P002 各戴奧辛類化合物 I-TEF 及質量濃度之平均占比及其去除效率

Profile based on I-TEF Concentration			based on mass Concentration		去除效率		
Species	5/13/2022	6/20-21/2022	5/13/2022	6/20-21/2022	Gas	Particle	Total
2,3,7,8-TeCDF	0.9%	0.8%	0.3%	0.6%	99.2%	-	98.7%
1,2,3,7,8-PeCDF	1.3%	1.1%	0.9%	1.6%	99.3%	47.7%	99.0%
2,3,4,7,8-PeCDF	36.2%	28.4%	2.3%	4.5%	99.1%	68.8%	99.1%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14.1%	10.0%	4.0%	8.6%	97.6%	99.4%	98.4%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	17.4%	15.1%	6.0%	10.7%	96.8%	90.3%	98.0%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	20.0%	27.5%	11.0%	12.1%	95.3%	94.3%	97.8%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.4%	0.6%	0.3%	0.2%	96.5%	98.9%	98.0%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9.0%	13.0%	52.1%	54.5%	88.7%	96.4%	95.8%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.3%	0.7%	2.8%	1.7%	91.5%	98.5%	96.7%
OCDF	0.1%	0.5%	18.5%	5.1%	91.4%	95.8%	95.9%
2,3,7,8-TeCDD	0.4%	ND	ND	0.0%	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	ND	1.3%	0.1%	ND	-	-	99.2%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0%	0.2%	0.1%	0.0%	99.5%	75.0%	99.3%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0%	0.4%	0.1%	0.0%	99.5%	-	99.5%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0%	0.3%	0.1%	0.0%	-	-	99.7%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0%	0.1%	0.6%	0.1%	99.4%	95.4%	99.6%
OCDD	0.0%	0.0%	0.9%	0.2%	99.0%	94.9%	99.3%

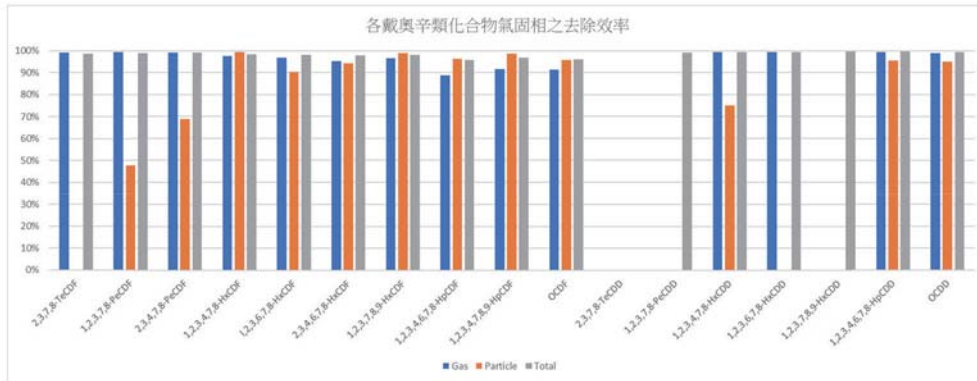


圖 5 各戴奧辛類化合物氣固相去除效率

## 五、結論

本研究以實廠同時量測 SCR 前、後與煙道廢氣中氣相及固相 Dioxins 濃度，分析氣相及固相 Dioxins 成分之去除效率，結論如下：

1. 本研究包含 5/12~13 及 6/20~21 之 2 次戴奧辛氣固相採樣結果。
2. 由文獻回顧顯示在高 HCl 濃度時，經靜電集塵器後會形成 Cl radical，再與有機物反應而形成 Dioxins，或由於飛灰中氯化金屬催化而再次形成 Dioxins。
3. Dioxins 排放組成以氣相為主，約占 74~95%。
4. 2 次採樣結果各戴奧辛類化合物之質量濃度占比接近，7 氯 Furan 占比最高，毒性當量濃度占比接近，以 5 氯 Furan 占比最高，且以 5~7 氯 Furan 為主。
5. 陶瓷濾管對氣相與固相 Dioxins 去除效率分別達 95% 與 90% 以上，而氣 + 固相之去除效率達 98% 以上。



## 參考文獻

- 行政院環保署，固定污染源管理資訊公開平台 [http://teds.epa.gov.tw/new\\_main2-0-1.htm](http://teds.epa.gov.tw/new_main2-0-1.htm)
- 行政院環保署，環境檢驗所，<https://www.epa.gov.tw/nica/A048BA729D1F7D58>
- Ballschmiter, K., Zoller, W., Buchert, H., & Class, T. (1985). Correlation between substitution pattern and reaction pathway in the formation of polychlorodibenzofurans. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 322(6), 587-594.
- Baukal Jr, Charles E., ed. *The John Zink Hamworthy Combustion Handbook: Volume 1-Fundamentals*. CRC press, 2012.
- Dickson, L. C.; Lenoir, D.; Hutzinger, O. "Quantitative Comparison of de Novo and Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions" *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, pp. 1822-1828, 1992.
- Dickson, L. C.; Lenoir, D.; Hutzinger, O. "Surface-catalyzed Formation of Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans during Incineration" , *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 277-282, 1989.
- Duo, W. and D. Leclerc (2004) "Thermodynamic and Kinetic Studies of Dioxin Formation and Emissions from Power Boilers Burning Salt-Laden Wood Waste," *Thermal Process*,: 66, 992-1000.
- Eduljee, G.H., Dyke, R.A., 1996. An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK. *The Science of the Total Environment* 177, pp. 19 303-321.
- Ertl, Gerhard, Helmut Knözinger, and Jens Weitkamp, eds. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 2. Weinheim: VCH, 1997.

Fenimore, C. P. (1971, January). Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. In Symposium (International) on Combustion (Vol. 13, No. 1, pp. 373-380). Elsevier.

Fiedler, H., 1996A. Sources of PCDD/F and impact on the environment, *Chemosphere* 32, pp. 55-64.

Halsall, C.J., Coleman, P.J., Jones, K.C, 1997. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities, *Chemosphere* 35, pp. 1919-1931

Heidenreich, S., Nacken, M., Hackel, M., & Schaub, G. (2008). Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams. *Powder Technology*, 180(1-2), 86-90.

Hübner, K., Pape, A., & Weber, E. A. (1996). Simultaneous removal of gaseous and particulate components from gases by catalytically activated ceramic filters, *Conf. Proc. High Temperature Gas Cleaning*, 1.

Kolluri, R., & Altwicker, E. (1994). The effect of the electric field on the formation of PCDD in electrostatic precipitators. *Hazardous waste and hazardous materials*, 11(1), 145-156.

Karademir, A., & Korucu, M. K. (2013). Assessment of emissions and removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) at start-up periods in a hazardous waste incinerator. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(7), 788-795.

Milligan, M. S.; Altwicker, E. "The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash" , *Environmental Science and Technology*. Vol 911 27, pp. 1595-1601, 1993.

- Olie, K., Addink, R., & Schoonenboom, M. (1998). Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48(2), 101-105.
- Schaub, G., Unruh, D., Wang, J., & Turek, T. (2003). Kinetic analysis of selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction (SCR) in a catalytic filter. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42(5), 365-371.
- Sillman, S. (1999). The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, 33(12), 1821-1845.
- Wu, R., Jin, J., Li, K., Zhao, L., & Zhang, H. (2021). High-performance Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> catalyst loaded on ceramic filter for NO<sub>x</sub> reduction. *Materials Research Express*.
- Zeldovich, Y. B. (2014). 26. Oxidation of nitrogen in combustion and explosions. In *Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich, Volume I* (pp. 404-410). Princeton University Press.
- Zürcher, S., Hackel, M., & Schaub, G. (2008). Kinetics of Selective Catalytic NO<sub>x</sub> Reduction in a Novel Gas-Particle Filter Reactor (Catalytic Filter Element and Sponge Insert). *Industrial & engineering chemistry research*, 47(5), 1435-1442.

## 70 廢溶劑處理廠之選擇性觸媒還原法對戴奧辛處理效率