

行政院環境保護署

102 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案

同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發 期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：國立中央大學／環境工程研究所

計畫主持人：張木彬 教授

計畫執行期間：101年12月10日起至

102年12月09日

中 華 民 國 102 年 12 月 印製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐ 已發表 ☐ 未發表之文稿 ☒ 撰寫中 ☐ 無

專利：☐ 已獲得 ☐ 申請中 ☒ 無

技轉：☐ 已技轉 ☐ 洽談中 ☒ 無

其他：相關成果已發表於 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants、第七届全国环境化学大会、20th International Conference on Aerosol Science & Technology 及 Dioxin/POPs Pollution Assessment and Remediation in Vietnam 等研討會。

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本研究之污染土壤屬於同時受有機物及重金屬之複合式污染，相關研究針對有機物及重金屬之各別去除已有相當豐富之成果，但在同步去除方面，仍缺乏有效可行之技術。另一方面，該類污染土壤已造成極大的社會成本，包含民眾健康危害、土地價值降低及環境污染等影響，生物復育法難以應對此類具急迫性之整治場址。本研究採用熱裂解處理技術，有效破壞污染土壤中之高濃度戴奧辛，並可降低戴奧辛尾氣生成之潛勢；同時，汞及其化合物亦隨高溫進行脫附、還原作用，隨後透過空氣污染防制設備回收元素態汞。本研究系統僅有整治後之乾淨土壤、粗元素汞及冷凝水排出，且元素汞可回收提供予相關產業使用；飛灰及廢棄活性碳皆可再投入熱裂解爐中進行最終處理，不致污染環境。本系統之建立有助於提昇我國土壤整治技術層級，對於急迫性污染場址及複合性污染場址提供一經濟可行之有效整治技術。

專案成果中英文摘要（簡要版）

- 一、 中文計畫名稱：同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發
- 二、 英文計畫名稱：Integrated Approach for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury in Contaminated Soil
- 三、 執行單位：國立中央大學 / 環境工程研究所
- 四、 計畫期程：101/12/10 – 102/12/09
- 五、 使用語言：中文／英文
- 六、 中文摘要關鍵詞：裂解、戴奧辛、五氯酚、汞、整治
- 七、 英文摘要關鍵詞：Pyrolysis, PCDD/Fs, PCP, Mercury, Remediation
- 八、 中文摘要

中石化安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度均為國內外罕見，受污染土壤中所存在之戴奧辛（PCDD/Fs）、五氯酚（PCP）與汞含量均遠遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，是相當棘手的污染整治場址。本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，透過本研究團隊使用自主研發之連續熱裂解模組暨空氣污染物防制設備，嘗試處理同時受高濃度戴奧辛、五氯酚及汞污染之土壤。評估不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除效率及回收效率進行系統性的評估。研究分二階段進行。第一階段為實驗室批次熱裂解試驗，結果顯示污染土壤中戴奧辛及五氯酚的去除效率隨著熱裂解模組操作溫度的提升而上升。在高於 600°C 之操作溫度下，土壤中各污染物之殘餘濃度皆符合法規標準。在連續熱裂解模組方面，則依實驗室批次試驗結果為基礎，針對 500~750°C 作為溫度測試參數。當處理量為 2 及 2.5 kg/hr（停留時間分別為 33 及 26 分鐘），經 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度皆低於法規標準（戴奧辛 < 1000 ng-TEQ/kg；汞 < 20 mg/kg）。空氣污染控制流程為袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統去除排氣中之各種污染物。研究成果顯示袋式集塵器可有效捕集粒狀污染物，集塵器出口氣流中粒狀物濃度皆低於 3 mg/Nm³；驟冷塔除冷凝水氣外，更可有效捕集氣流中之汞及其化合物，捕集效率介於 80~90% 之間，冷凝液中更可發現元素汞及部份硫化汞聚集。在流動床式活性碳吸附塔方面，本計畫採用 3 層活性碳床，結果顯示排放之氣流中各污染物濃度皆低於我國之排放標準（五氯酚 500 µg/Nm³、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 µg/Nm³）。在質量平衡方面，將污染土壤輸入之污染物比率定義為 100%。因有機

物（戴奧辛及五氯酚）可被高溫分解破壞，故計算後之戴奧辛及五氯酚總排放比率（包含處理後土壤、集塵灰、放流水及排氣）分別低於 3.19%及 1.96%，顯示熱裂解系統確實可將有機物破壞。汞僅會從污染土壤中脫附，但透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達到 71.4%以上，系統之汞質量平衡介於 76%~84%之間。經計算後，透過連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備處理每公噸污染土壤約消耗電力 2241.5 kWh，碳排放約 1201.5 kg-CO₂，整治成本約NT 18,561 元/ton-soil。

九、英文摘要

In this case study, contaminated soil in An-shun site simultaneously contains extremely high concentrations of PCP, PCDD/F and mercury. Different characteristics of these contaminants have caused the difficulty of its effective remediation. For better remediation of contaminated soil in An-shun site, a continuous pyrolysis system is applied in this study. Before pilot-scale test, lab-scale batch tests are conducted to evaluate the effects of parameters including temperatures and additives. The results obtained from lab-scale tests indicated that removal efficiencies of contaminants are significantly increased with increasing operating temperatures. However, higher than 600°C may be needed to make sure that PCDD/F and mercury concentrations are lower than the limits, 1000 ng-TEQ/kg and 20 mg/kg, respectively. Based on the results obtained in lab-scale tests, operating temperatures of 500~750°C are applied in continuous pyrolysis system set in this study are tested for remediation of contaminated soil. However, higher than 600°C operating temperature in continuous pyrolysis system is still needed to effectively remove PCDD/Fs and mercury from contaminated soil as input rate of contaminated soil are controlled at 2 kg/hr and 2.5 kg/hr (retention times are 33 and 26 min, respectively.). In addition, high pollutant concentrations are found in flue gas of pyrolysis system outlet and baghouse, quench tower and multi-layer AC-adsorption bed as air pollution control devices are applied for effective emission control. Regarding particulate matter, lower than 3 mg/Nm³ of particulate matter concentration is obtained by baghouse. Quench tower operating at 0~3°C can effectively removal mercury from flue gas. The removal efficiencies of mercury achieved with

quench tower are higher than 80%. As for the multi-layer AC-adsorption bed, 3 layers are designed in this study. Finally, the emissions of contaminants including PCDD/Fs, PCP and mercury are stably controlled to meet the emission limits of three contaminants (PCDD/Fs: 0.1 ng-TEQ/Nm³; PCP: 500 µg/Nm³; Hg: 50 µg/Nm³). Furthermore, mass balances of PCDD/Fs, PCP and mercury are discussed in this study. Because organic pollutants can be destroyed with thermal condition, total discharge rates of PCDD/Fs and PCP including remediated soil, fly ash of baghouse, effluent of quench tower and emission of flue gas are lower than 3.19% and 1.96%, respectively. In contrast, mercury is just desorbed from contaminated soil. Fortunately, quench tower can effectively condense mercury vapor. Higher than 71.4% mercury compared with input mercury rate is recovered. The mass balance of mercury in continuous pyrolysis system and APCDs is between 76% and 84%. For continuous pyrolysis system and APCDs adopted in this study, energy consumption and CO₂ emission are 2241.5 kWh/ton-soil and 1201.5 kg-CO₂/ton-soil, respectively. Moreover, the cost of NT 18,561 is needed for remediating one ton contaminated soil of this site.

報告大綱

本計畫包含六大工作項目，分別為「裂解模組及尾氣處理系統建立」、「模組操作參數測試」、「驟冷塔污染物去除測試」、「流動床吸附測試」、「模組長期操作測試」與「研提最適操作策略」。據此，本報告將內容分為五大章。

第一章為計畫緣起與目的，介紹本計畫緣起與計畫目標。

第二章為文獻回顧，彙整污染物來源與特性，並討論國內外目前土壤整治技術之發展現況與其適用性。

第三章為研究方法，詳述本計畫使用之模組架構、組成及操作，並詳列本研究使用之標準方法名稱、樣品取樣、處理與分析流程。

第四章為結果與討論，說明模組操作情形及真實土壤處理後所獲致之成果，完整探討去除效率、質量平衡、能耗及成本分析。

第五章為重要結論與建議，條列本研究之重點成果與結論，並針對本研究未來之發展與建議進行說明。

專案成果摘要（詳細版）

- 一、計畫名稱：同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發
- 二、執行單位：國立中央大學 / 環境工程研究所
- 三、計畫期程：101/12/10 – 102/12/09
- 四、計畫主持人：張木彬 教授
- 五、計畫經費：NTD 2,000,000

摘要

中石化安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度均為國內外罕見，受污染土壤中所存在之戴奧辛（PCDD/Fs）、五氯酚（PCP）與汞含量均遠遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，是相當棘手的污染整治場址。本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，透過本研究團隊自主研發之連續熱裂解模組暨空氣污染物防制設備，嘗試處理同時受高濃度戴奧辛、五氯酚及汞污染之土壤。評估不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除及回收效率進行系統性的評估。研究分二階段進行，第一階段為實驗室批次熱裂解試驗，結果顯示污染土壤中戴奧辛及五氯酚的去除效率隨著熱裂解模組操作溫度的提升而上升。在高於 600°C 之操作溫度下，土壤中各污染物之殘餘濃度皆符合法規標準。在連續熱裂解模組方面，則以實驗室批次試驗結果為基礎，針對 500~750°C 作為溫度測試參數。當處理量為 2 及 2.5 kg/hr（停留時間分別為 33 及 26 分鐘），經 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度皆低於法規標準（戴奧辛 <1000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。空氣污染控制流程為袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統以去除排氣中之各種污染物。研究成果顯示，袋式集塵器可有效捕集粒狀污染物，集塵器出口氣流中粒狀物濃度皆低於 3 mg/Nm³；驟冷塔除冷凝水氣外，更可有效捕集氣流中之汞及其化合物，捕集效率介於 80~90% 之間，冷凝液中更可發現元素汞及部份硫化汞聚集。在流動床式活性碳吸附塔方面，本計畫採用 3 層活性碳床，結果顯示排放之氣流中各污染物濃度皆低於我國之排放標準（五氯酚 500 µg/Nm³、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 µg/Nm³）。在質量平衡方面，將污染土壤輸入之污染物比率定義為 100%。因有機物（戴奧辛及五氯酚）可被高溫分解破壞，故計算後之戴奧辛及五氯酚總排放比率（包含處理後土壤、集塵灰、放流水及排氣）分別低於 3.19% 及 1.96%，顯示熱裂解系統確

實可將有機物破壞。汞僅會從污染土壤中脫附，但透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達到 71.4%以上，系統之汞質量平衡介於 76%~84%之間。經初步計算，透過連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備處理每公噸污染土壤約消耗電力 2241.5 kWh，碳排放約 1201.5 kg-CO₂，整治成本約 NT 18,561 元/ton-soil。

前言

行政院環境保護署於民國 89 年 2 月 2 日制定公布「土壤及地下水污染整治法」(以下簡稱土污法)，使我國土壤及地下水不但有專屬法令作為管制依據，至今環保署已發佈多項土污法相關法規，使土壤及地下水污染整治工作能法治化、制度化，以便推動污染整治相關工作。中石化安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度等各方面均為國內外罕見，受污染土壤中所存在之戴奧辛 (PCDD/Fs)、五氯酚 (PCP) 與汞含量均遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，乃屬棘手的污染整治場址。因此在污染場址的整治規畫課題也相形重要，整治工作的規劃要考慮的因素非常多，包括污染範圍、污染程度、污染物的種類、數量、整治技術的可行性選用、整治所需負擔的費用及整治時間與對環境的影響等。但考量到該污染場址之急迫性，本研究透過自主研發之連續熱裂解系統、驟冷塔及流動式活性碳吸附床模組建立可同時去除土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整治技術，並針對中石化安順場址之污染土壤進行相關測試，希冀研提可行方案以發展可行技術，提昇我國土壤整治技術水平。

執行方法

1. 建立連續熱裂解系統及流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統：包含(1)連續熱裂解系統；(2)袋濾式集塵器及驟冷塔的設計及組裝；(3)流動床式活性碳吸附/熱解/再生模組及(4)煙道採樣設備的組裝等。
2. 連續熱裂解模組試驗方面，主要探討不同操作溫度 (400~600°C)、土壤處理量 (2~4 kg/hr)、促進劑種類及添加量 (NaOH與NaPH₂O₂，5%~10%) 等條件對戴奧辛及五氯酚破壞效率及汞脫附效率之影響。
3. 驟冷塔模組試驗方面，探討煙氣停留時間、驟冷溫度及速率等參數對煙氣中元素態汞及氧化態汞捕集效率之影響。此外，除模組出入口進行煙道採樣之外，需進一步分析冷凝液中的汞、五氯酚及戴奧辛，確實掌握污染物在系統

中的濃度分布趨勢。

4. 流動床式活性碳吸附/熱解/再生模組試驗方面，探討對煙氣中五氯酚、戴奧辛及汞之捕集效率。
5. 長期測試：依據上述試驗成果，掌握各處理單元的最適化操作條件，進行長時間的系統操作試驗，以作為實廠操作上之參考依據。
6. 系統整合以建立全方位之土壤整治技術、數據解析與最適操作策略之建議。

重要結果

1. 土壤整治技術可粗分為生物法、物化法及熱處理等方法，並隨著不同的污染特性而有不同適用方法。熱處理法因適用範圍廣，處理量大且處理時間短，適合本計畫所針對之具急迫性中石化安順場址，並選擇熱裂解技術作為本研究之主要土壤整治技術。
2. 透過實驗室批次熱裂解試驗掌握污染土壤之污染物去除特性，並作為連續熱裂解系統操作參數之參考。試驗成果指出污染土壤中之污染物去除效率隨操作溫度的提升而上升。當操作溫度高於 600°C 時，污染土壤中之污染物可被有效去除，處理後土壤中污染物皆低於我國土壤中污染物濃度限值（戴奧辛 <1000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。
3. 連續熱裂解模組操作溫度設定在 500~750°C 之間。在污染土壤處理量 2 kg/hr 及 2.5 kg/hr 之條件下，土壤於連續熱裂解系統之停留時間分別為 33 及 26 分鐘，操作於 600°C，處理後土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度分別為 721 ng-TEQ/kg、21.3 µg/kg 及 15.3 mg/kg，並隨操作溫度的提高而降低。
4. 連續熱裂解模組在不同進料量及操作溫度之測試結果指出在 2 及 2.5 kg/hr 下，高於 600°C 之操作溫度可確保處理後土壤污染物濃度符合我國土壤污染物法規限值。但在 3 kg/hr 之入料條件下（停留時間 22 分鐘），則需操作在 700°C 以上始可確保土壤中之污染物被有效去除。
5. 空氣污染防制設備流程為袋式集塵器、驟冷塔及流動式活性碳吸附床。袋式集塵器主司粒狀物去除，控制排氣中粒狀物濃度低於 3 mg/Nm³；驟冷塔為自主研發設備，其目的為捕集氣相汞蒸氣及其化合物；流動式活性碳吸附床主司污染物吸附，透過活性碳的強物理吸附，有效控制污染物排放。經測試可知本流程可有效降低污染物（戴奧辛、五氯酚及汞）之排放濃度，並使其排

氣中污染物濃度低於我國嚴格之污染物排放標準。

6. 驟冷塔係針對本計畫執行目標所建立之自主研發設備，循環冷凝水溫度控制在 0~3°C。測試結果顯示本設備可有效冷凝連續熱裂解系統排氣中之汞蒸氣及其化合物，捕集效率介於 80%~90%，隨著操作時間的增加，驟冷塔排出之冷凝液中可發現元素汞聚集。
7. 流動式活性碳吸附床於本研究採用 3 層吸附設計，使用硬度較高之球狀活性碳，因為此種活性碳適合再生後重覆使用，且硬度相較於一般活性碳要高，不易破碎，故再生後可再回送至吸附床中重覆使用。測試結果指出經活性碳的吸附後，排放至大氣中之氣流中污染物濃度皆低於固定污染源之排放標準。
8. 本計畫使用的球狀活性碳具有高機械強度和優異的吸附能力（高比表面積），不像粒狀或柱狀活性碳具有許多的銳角，在系統內流動及連續再生過程不因活性碳之間的磨擦造成明顯損耗。由此試驗結果可推論活性碳床更新率以每天更新一層活性碳吸附床是最為可靠的操作條件，即表示流動床的質床更新率為 2.5 cm/day。此外，由於原土污染物濃度較高且變動性大，因此床高需加上約 20 %安全係數，以避免貫穿發生。
9. 本研究建立活性碳再生系統，採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳因重力往下移動至再生系統中，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再將活性碳返送吸附塔循環使用。再生前之活性碳汞濃度高達 4065 mg/kg，各參數條件對吸附於活性碳之總汞均可達到 99%以上的去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。
10. 冷凝液必須藉由水力離心器將液態汞分離出來，驟冷塔的總汞的回收率介於 84~92%左右，元素汞佔總汞的 95%以上，其他則以硫化汞型式存在。在冷凝液分析方面，在戴奧辛濃度介於 36~44 ng-TEQ/L；五氯酚濃度介於 35.3~42.4 µg/L 及總汞濃度介於 2.3~3.6 mg/L 之間。
11. 為了解污染物的質量平衡，本研究使用之連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備各進、出口之污染物質質量流率被逐一計算，並將連續熱裂解系統入口之污染物進入量定義為 100%。計算結果指出戴奧辛及五氯酚由處理後土壤、集塵

灰、放流水及排氣等途徑排放至環境之總排放比率分別低於 3.19%及 1.96%，顯示熱裂解系統確實可將有機污染物破壞。在汞方面，經高溫環境自污染土壤中脫附至氣流後，透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達到 71.4%以上，系統之汞質量平衡介於 76%~84%。

12. 為進一步提昇本研究之應用價值，連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備經完整之測試後，同時計算設備之能耗、碳排放及土壤整治成本。計算結果指出本研究設備處理每公噸污染土壤約消耗電力 2241.5 kWh，並產生 1201.5 kg-CO₂之碳排放。以年處理 12 噸污染土壤計算得到整治成本約NT 18,561 元/ton。

中文摘要

中石化安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度均為國內外罕見，受污染土壤中所存在之戴奧辛（PCDD/Fs）、五氯酚（PCP）與汞含量均遠遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，是相當棘手的污染整治場址。本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，透過本研究團隊使用自主研發之連續熱裂解模組暨空氣污染物防制設備，嘗試處理同時受高濃度戴奧辛、五氯酚及汞污染之土壤。評估不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除效率及回收效率進行系統性的評估。研究分二階段進行。第一階段為實驗室批次熱裂解試驗，結果顯示污染土壤中戴奧辛及五氯酚的去除效率隨著熱裂解模組操作溫度的提升而上升。在高於 600°C 之操作溫度下，土壤中各污染物之殘餘濃度皆符合法規標準。在連續熱裂解模組方面，則依實驗室批次試驗結果為基礎，針對 500~750°C 作為溫度測試參數。當處理量為 2 及 2.5 kg/hr（停留時間分別為 33 及 26 分鐘），經 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度皆低於法規標準（戴奧辛 < 1000 ng-TEQ/kg；汞 < 20 mg/kg）。空氣污染控制流程為袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統去除排氣中之各種污染物。研究成果顯示袋式集塵器可有效捕集粒狀污染物，集塵器出口氣流中粒狀物濃度皆低於 3 mg/Nm³；驟冷塔除冷凝水氣外，更可有效捕集氣流中之汞及其化合物，捕集效率介於 80~90% 之間，冷凝液中更可發現元素汞及部份硫化汞聚集。在流動床式活性碳吸附塔方面，本計畫採用 3 層活性碳床，結果顯示排放之氣流中各污染物濃度皆低於我國之排放標準（五氯酚 500 µg/Nm³、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 µg/Nm³）。在質量平衡方面，將污染土壤輸入之污染物比率定義為 100%。因有機物（戴奧辛及五氯酚）可被高溫分解破壞，故計算後之戴奧辛及五氯酚總排放比率（包含處理後土壤、集塵灰、放流水及排氣）分別低於 3.19% 及 1.96%，顯示熱裂解系統確實可將有機物破壞。汞僅會從污染土壤中脫附，但透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達到 71.4% 以上，系統之汞質量平衡介於 76%~84% 之間。經計算後，透過連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備處理每公噸污染土壤約消耗電力 2241.5 kWh，碳排放約 1201.5 kg-CO₂，整治成本約 NT 18,561 元/ton-soil。

關鍵字：裂解、戴奧辛、五氯酚、汞、整治

Abstract

In this case study, contaminated soil in An-shun site simultaneously contains extremely high concentrations of PCP, PCDD/F and mercury. Different characteristics of these contaminants have caused the difficulty of its effective remediation. For better remediation of contaminated soil in An-shun site, a continuous pyrolysis system is applied in this study. Before pilot-scale test, lab-scale batch tests are conducted to evaluate the effects of parameters including temperatures and additives. The results obtained from lab-scale tests indicated that removal efficiencies of contaminants are significantly increased with increasing operating temperatures. However, higher than 600°C may be needed to make sure that PCDD/F and mercury concentrations are lower than the limits, 1000 ng-TEQ/kg and 20 mg/kg, respectively. Based on the results obtained in lab-scale tests, operating temperatures of 500~750°C are applied in continuous pyrolysis system set in this study are tested for remediation of contaminated soil. However, higher than 600°C operating temperature in continuous pyrolysis system is still needed to effectively remove PCDD/Fs and mercury from contaminated soil as input rate of contaminated soil are controlled at 2 kg/hr and 2.5 kg/hr (retention times are 33 and 26 min, respectively.). In addition, high pollutant concentrations are found in flue gas of pyrolysis system outlet and baghouse, quench tower and multi-layer AC-adsorption bed as air pollution control devices are applied for effective emission control. Regarding particulate matter, lower than 3 mg/Nm³ of particulate matter concentration is obtained by baghouse. Quench tower operating at 0~3°C can effectively remove mercury from flue gas. The removal efficiencies of mercury achieved with quench tower are higher than 80%. As for the multi-layer AC-adsorption bed, 3 layers are designed in this study. Finally, the emissions of contaminants including PCDD/Fs, PCP and mercury are stably controlled to meet the emission limits of three contaminants (PCDD/Fs: 0.1 ng-TEQ/Nm³; PCP: 500 µg/Nm³; Hg: 50 µg/Nm³). Furthermore, mass balances of PCDD/Fs, PCP and mercury are discussed in this study. Because organic pollutants can be destroyed with thermal condition, total discharge rates of PCDD/Fs and PCP including remediated soil, fly ash of baghouse, effluent of quench tower and emission of flue gas are lower than 3.19% and 1.96%, respectively. In contrast, mercury

is just desorbed from contaminated soil. Fortunately, quench tower can effectively condense mercury vapor. Higher than 71.4% mercury compared with input mercury rate is recovered. The mass balance of mercury in continuous pyrolysis system and APCDs is between 76% and 84%. For continuous pyrolysis system and APCDs adopted in this study, energy consumption and CO₂ emission are 2241.5 kWh/ton-soil and 1201.5 kg-CO₂/ton-soil, respectively. Moreover, the cost of NT 18,561 is needed for remediating one ton contaminated soil of this site.

Keywords: Pyrolysis, PCDD/Fs, PCP, Mercury, Remediation

第一章 計畫緣起與目的

1.0 章節摘要

本章詳述台灣戴奧辛與汞污染問題之嚴重性及其衍生之後續人體危害與環境問題，為有效處理同時受戴奧辛及汞污染之中石化安順廠址之土壤，本計畫嘗試運用本團隊自行研發之連續熱裂解模組、多層吸附床及急冷塔模組，探討其於不同操作參數下對含高濃度戴奧辛及汞之土壤整治效率，以期開發與建立本土整治技術。

1.1 計畫緣起

環境污染問題，繼早期的水、廢棄物、空氣、毒化物後，土壤污染問題算是起步較晚的議題，然而空氣、廢水、廢棄物的污染物經過了自然的作用，污染物質的流動與相的轉變，最後囤積在我們所生長的土地上，使我們的土壤及地下水遭受嚴重污染，進而影響民眾的生活品質及健康。行政院環境保護署於民國 89 年 2 月 2 日制定公布「土壤及地下水污染整治法」(以下簡稱土污法)，使我國土壤及地下水不但有專屬法令作為管制依據，至今環保署已發佈多項土污法相關法規，使土壤及地下水污染整治工作能法治化、制度化，以便推動污染整治相關工作。此外，環保署已著手針對現行戴奧辛土壤污染管制標準（1000 ng I-TEQ/kg）進行檢討。在保護環境安全及人民健康之前提下，同時兼顧土地之實際使用狀況，後續將朝土地分區使用方式管制。初步規劃敏感地區（包括：家禽畜養區、食用作物農業區、飲用水水源水質保護區及生態保育區...等）、一般地區及特定工業區三種不同之土地使用情形，考量土地使用用途與人體之暴露風險接受度，訂定不同用途別所容許之土壤戴奧辛管制標準，並將針對敏感地區加嚴其管制標準。面對一連串的污染公害事件，污染場址的整治工作更顯重要。

近年來彰化地區戴奧辛鴨蛋事件、高雄市大坪頂與彰化段台 61 線非法棄置案及台南中石化安順廠週邊土壤受戴奧辛污染等事件相繼發生，土壤及地下水污染議題再度受到民眾與環保單位最高度的關切與重視。其中，中石化安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度等各方面均為國內外罕見，受污染土壤之戴奧辛（PCDD/Fs）、五氯酚（PCP）與汞含量均遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，乃屬棘手的污染整治場址。因此在污染場址的整治規畫課題也就相形重要，整治工作的規劃要考慮的因素非常多，

包括污染範圍、污染程度、污染物的種類、數量、整治技術的可行性選用、整治所需負擔的費用及整治時間與對環境的影響等。

1.2 計畫目的

本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的連續熱裂解模組進行長期試驗（國科會三年研究成果，專利申請中），以評估不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除效率及回收效率進行系統性的評估。在後段空氣污染控制技術方面，則採用本研究群最新研發的驟冷塔進行氣相汞的回收，再藉由流動床式活性炭吸附/熱解/再生系統(國科會三年研究成果，專利申請中)針對氣流中戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞程序，以期達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛殘留於環境中。本計畫之內容結合「前期調查與模組測試」及「效能提昇與技術開發」，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，預期研究成果對於國內受污染土壤整治工作及相關技術之建立將有深遠的影響與具體之貢獻。本計畫目的與範疇包括：

1. 建立連續熱裂解系統及流動床式活性炭吸附/熱解/再生系統：包含(1)連續熱裂解系統；(2)袋濾式集塵器及驟冷塔的設計及組裝；(3)流動床式活性炭吸附/熱解/再生模組及(4)煙道採樣設備的組裝等。
2. 連續熱裂解模組試驗方面，主要探討不同操作溫度、土壤處理量、促進劑種類及添加量等參數對戴奧辛及五氯酚破壞效率及汞脫附效率之影響。
3. 驟冷塔模組試驗方面，探討煙氣停留時間、驟冷溫度及速率等參數對煙氣中元素態汞及氧化態汞捕集效率之影響。除於模組出入口進行煙道採樣之外，並進一步分析冷凝液中的汞、五氯酚、戴奧辛及其他 POPs 殘留濃度，確實掌握污染物在系統中的濃度分布趨勢。
4. 流動床式活性炭吸附/熱解/再生模組試驗方面，探討對煙氣中五氯酚、戴奧辛及汞之捕集效率。
5. 長期測試：依據上述試驗成果，掌握各處理單元的最適化操作條件，進行長時間的系統操作試驗，以作為實廠操作上之參考依據。
6. 系統整合以建立全方位之土壤整治技術、數據解析與最適操作策略之建議。

1.3 計畫相關資訊

1. 計畫經費：NTD 2,000,000
2. 計畫期程：2012/12/10 ~ 2013/12/09

第二章 文獻回顧

2.0 章節摘要

本章彙整土壤中戴奧辛與汞之主要來源，透過了解其來源與特性，作為研擬整治技術與操作條件之參考。文獻指出土壤環境中之戴奧辛類化合物及汞化合物皆屬於人為排放源，並因其難以降解與在土壤中的低移動性，造成此類污染物會在特定地點長期累積（如底泥或特殊化合物製造廠周邊）。

本章亦彙整比較國內外土壤整治技術之特性與發展現況，協助了解國內外土壤整治技術之演進，並擇取適於處理同時含有戴奧辛及汞污染之土壤整治技術作為本計畫裂解技術之改善評估與操作條件之參考。彙整結果指出現行整治技術可粗分為生物處理、物化處理與熱脫附技術。生物技術因反應速度較慢，不適用於具急迫性之污染場址；物化處理係將污染物先自致污物中移除並收集後，再進行最終處置，但對於同時含有汞及戴奧辛之土壤，因汞及戴奧辛的物化特性不同，難以同時將其去除或收集，故較不適於本計畫之目標；熱脫附技術係直接以高溫將污染物自土壤中脫除，在合理之條件下，有機物可被大量破壞，尾氣中高濃度汞則進一步將其冷凝或吸附，確保尾氣中毒性污染物濃度可符合國內相關法規。

2.1 氯鹼工廠汞及戴奧辛污染來源與傳輸

早期日本地區發現湖泊和海灣底泥有受到PCDD/Fs的污染，其中有部分PCDD/Fs來自農藥化學品(Masunaga et al., 1998)，而日本是世界上以米食為主的國家之一，在過去為了增加稻米的產量而使用大量的農藥化學物質，所指農藥化學品為Pentachlorophenol (PCP) 和Chloronitrofen (CNP)，在稻田PCP大概使用了 170×10^6 公斤，當時對於農藥化學品中戴奧辛不純物的數量和特性瞭解極少，欲估計從農藥中逸散至環境之戴奧辛數量相當困難。為了釐清農藥造成污染的數量，分析 15 個農藥樣品中PCDD、PCDF、dl-PCBs的含量，圖 2-1 為所分析的六種農藥中發現除草劑PCP中戴奧辛不純物的含量為 $14 \sim 2.4 \times 10^4$ $\mu\text{g/g}$ active ingredient，毒性當量濃度值為 $140 \sim 5.4 \times 10^3$ ng WHO-TEQ/g active ingredient ($30 \sim 26,000$ ng I-TEQ/g)，優勢物種為O₈CDD、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD、O₈CDF、1,2,3,4,6,8,9-H₇CDF。除草劑CNP中濃度為 $280 \sim 6.70 \times 10^3$ $\mu\text{g/g}$ active ingredient，毒性當量濃度值為 $2.6 \sim 1.0 \times 10^4$ ng WHO-TEQ/g active ingredient ($2.0 \sim 6 \times 10^3$ ng I-TEQ/g)。其優勢物種為

1,3,6,8-T₄CDD、1,3,7,9-T₄CDD與 1,2,3,6,8-P₅CDD。所幸因製程技術進步而減少副產物的生成，故PCP、CNP測得戴奧辛不純物濃度隨生產日期愈晚而降低，戴奧辛不純物經CNP及PCP製程中產生之方程式如圖 2-2 及圖 2-3 所示(Masunaga et al., 2000)。

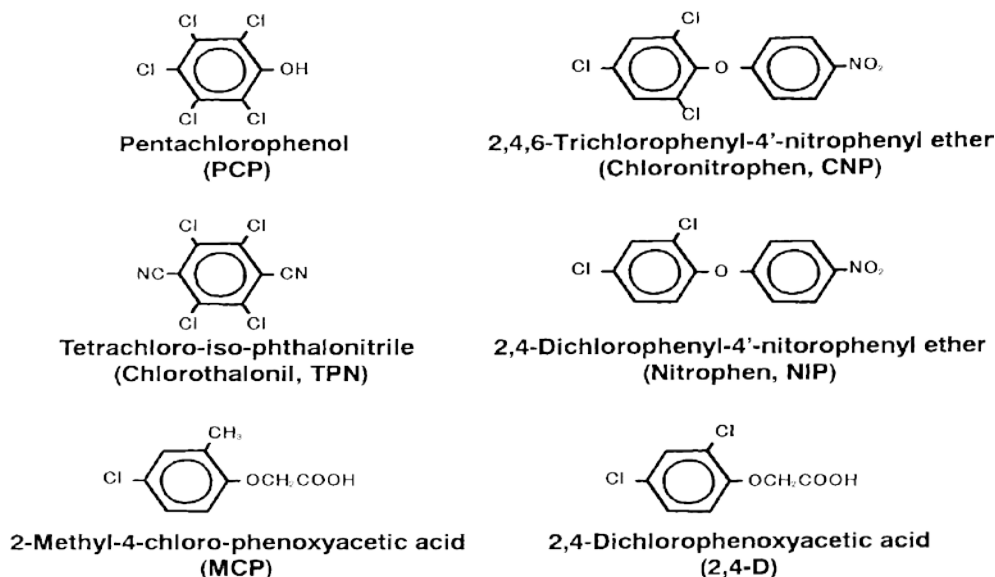


圖2-1 農藥分析(Masunaga et al., 2000)

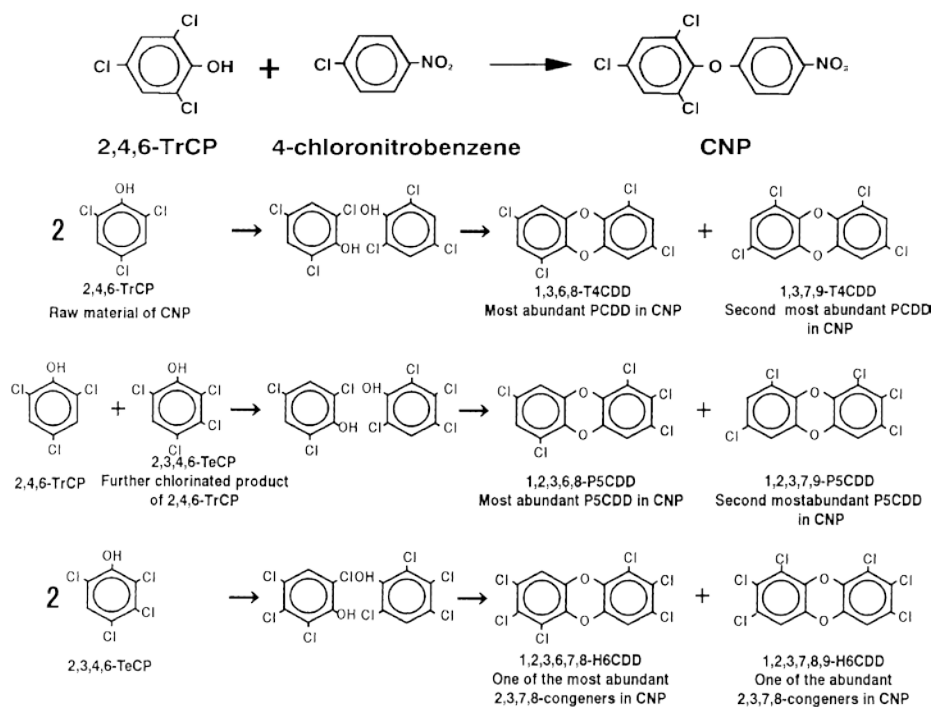


圖2-2 CNP 製程中生成戴奧辛不純物之反應方程式(Masunaga et al., 2000)

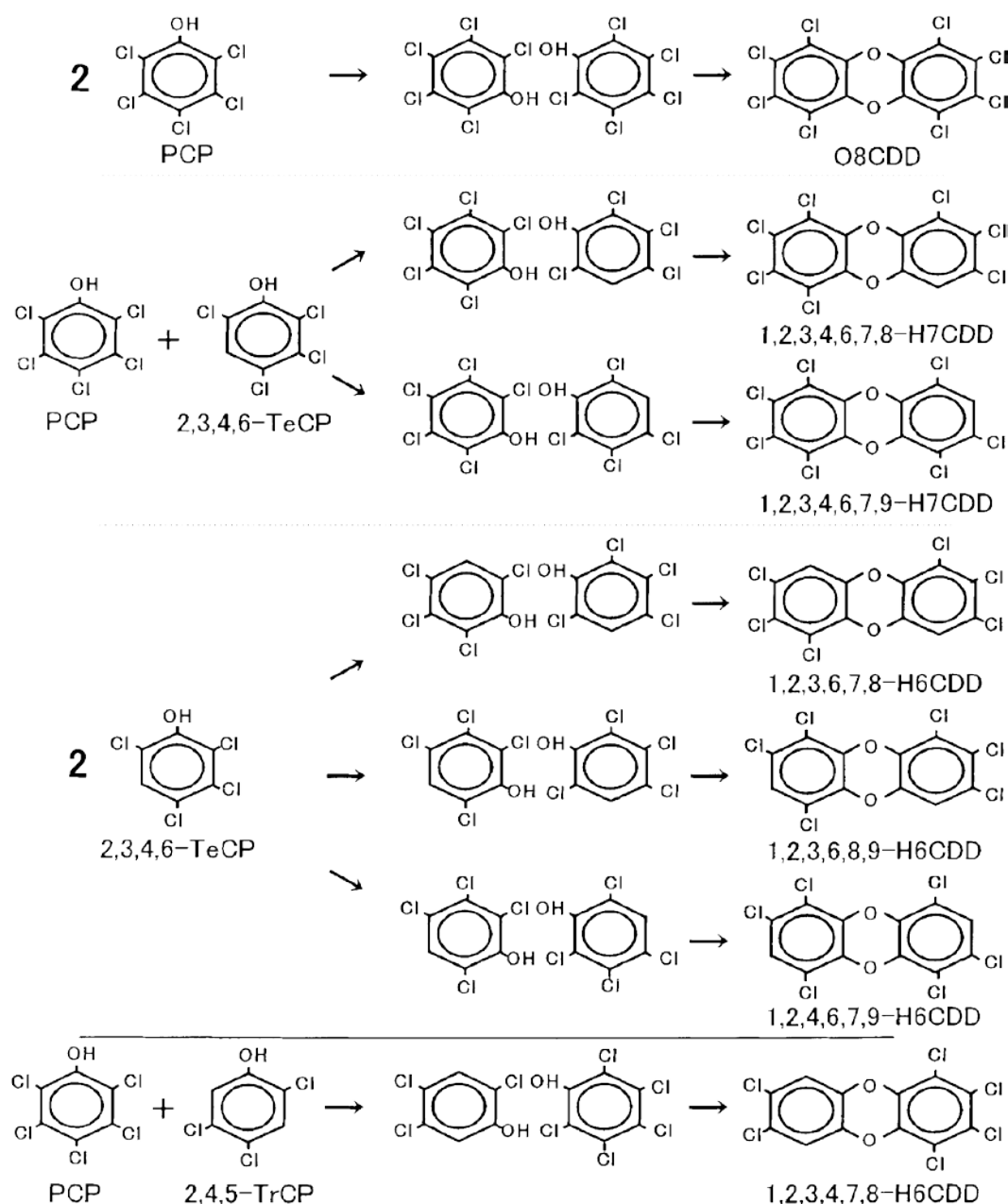
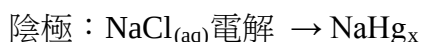
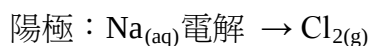


圖2-3 PCP 製程中生成戴奧辛不純物之反應方程式(Masunaga et al., 2000)

在國內農用化學品中所引發的持久性有機汙染物事件方面，以中石化場址最受關注。中石化安順廠位於台灣台南市，在 1951 年更名為台鹼公司安順廠，為充份利用生產之氯氣於 1964 年增設五氯酚（Pentachlorophenol，PCP）工廠，並於 1964 年成功試製五氯酚鈉，1969 年實施五氯酚增產計畫並興建可日產 4 公噸之五氯酚鈉工廠，隨後因為經濟及環保各方面考量下關廠，並封存約 5,000 公斤五氯酚於廠區內，由於製程中產生戴奧辛類之副產物，又因保存不善造成污染擴大，受

到社會大眾注意並使周遭環境受到極大傷害(黃煥彰, 2002)。經檢驗後發現戴奧辛污染以五氯酚工廠區最嚴重, 濃度最高達 64,100,000 ng I-TEQ/kg, 且表層及深層 (30~75 公分) 之土壤中戴奧辛濃度幾乎全部超出管制標準。藉由排水溝導致污染擴大進而污染到鄰近的鹿耳門溪, 表層底泥濃度為 6.52~127 ng I-TEQ/kg, 根據廠區內海水貯存池底泥樣本中其主要毒性物種為 OCDD (台南市環保局, 2005)。

汞主要來自氯氣及氫氧化鈉之生產過程。另外氯鹼工廠之 辰砂(硫化汞)採集和精煉汞程序,也是一個暴露於空氣的主要來源。且舊式氯鹼工廠以汞當電極電解粗食鹽水,造成所謂汞污泥廢棄物。1950 年代,日本水俣地區之氯鹼工廠將含汞的廢水排放至海灣中,被海中生物食入後累積於體內,再被人類所攝食而造成上千人的中毒(水俣病, Minamata disease)。所以國內繼日本之後也禁止水銀製程氯鹼工廠的操作,台灣於 1988 年關閉最後一家以水銀法為製程的氯鹼工廠。其主要污染源是以水銀電解陰極的金屬汞,而在製程中有汞的伴隨產物如氫氧化鈉、氯氣、鹽酸等。氫氧化鈉以汞電極法製造,即電解濃食鹽水反應如下:



製程中以汞電極當陰極,在水中解離的氯離子於陽極被氧化成氯氣,鈉離子在陰極被還原成鈉原子並溶解於汞中形成汞齊,汞齊被抽到另一水槽與水接觸,產生氯氣及氫氧化鈉。估計每生產 1 噸氫氧化鈉需消耗 150~260 g 的汞,其中 50% 的汞存在於廢食鹽水中。舊安順廠當年利用水銀電解法電解食鹽水製造鹼氯,參考台灣省水污染防治所之調查,安順廠當時年使用汞(水銀)量約為 2.4 噸。而經由污泥排放、廢水排放、廢水處理廠之污泥及其他操作不當之損耗,導致廠區及附近地區受水銀污染(台南市環保局, 2005)。

汞對人體之危害取決於其存在型態,通常可分為元素汞、無機汞及有機汞等三種型態,自然界中汞在水體經過微生物作用,能夠轉換成毒性更強的有機汞。無機汞與其化合物雖然毒性較低,但多量攝取對生物體仍會造成危害,汞在生物體內易與細胞質中胺基結合形成錯鹽,且與硫醇基結合成安定之硫醇鹽。各種類型之汞化合物,對人體皆有毒性,汞化合物可經由空氣、水、食入及皮膚接觸而危害人體,並且會沉澱在體內組織內,且有機汞有較高的脂溶性,所以不易排出。甲基汞在人體內的半衰期(half-life-time)約為 75 天,而無機汞約為 42 天(劉鎮

宗, 1995), 人體內 98% 的甲基汞會被沉積於大腦內, 對人體中樞神經造成危害(Kim, 1987)。

臺灣環境保護署在民國 93 年 3 月 19 日將本場址公告為土壤污染整治場址後, 由土污基管會於民國 94 年委託財團法人工業技術研究院展開全面性調查, 至民國 95 年 1 月完成整體初步調查成果安順廠污染範圍, 依照場址區內及周邊環境的劃分(環保署, 2004), 可分為幾個區域, 污染狀況也有所不同, 包括:

- (1) 鹼氯工廠: 總面積約 11.46 公頃, 早期水銀電解法製造鹼氯的廠區。土壤之汞及戴奧辛均達管制標準, 戴奧辛濃度最高達 502,000 ng-I TEQ/kg, 汞濃度最高達 3,370 mg/kg。
- (2) 五氯酚工廠: 總面積約 4 公頃, 生產五氯酚及五氯酚鈉的廠區。土壤中汞、戴奧辛及五氯酚達管制標準, 地下水亦遭受五氯酚污染, 戴奧辛濃度最高達 61,400,000 ng-I TEQ/kg, 汞濃度最高達 406 mg/kg。
- (3) 單一植被區: 總面積約 4.72 公頃, 積存大量之石灰污泥, 大多屬無害之一般事業廢棄物。
- (4) 草叢區: 總面積約 1.57 公頃, 為早期廢棄污泥的堆置區。以廢棄物棄置為主, 汞及戴奧辛均超過管制標準, 戴奧辛濃度最高達 507,000 ng-I TEQ/kg, 汞濃度最高達 475 mg/kg。
- (5) 海水貯水池: 總面積約 15.1 公頃, 為廠區廢水排放承受水體, 底泥遭到汞及戴奧辛污染, 戴奧辛濃度最高達 6,560 ng-I TEQ/kg, 汞濃度最高達 1,410 mg/kg。

由於安順廠的污染層面已非單一環境污染事件, 其污染範圍、程度及影響人數均為環保史上罕見, 儼然成為社會事件。中石化公司規劃於 15 年內投入 16.5 億元完成整治工作, 第一階段為 5 年整治期, 將進行細部設計與模廠試驗, 並以熱處理將超高濃度污染物進行破壞去除工作, 污染物減量目標為 82%, 污染面積縮減 71%。第二階段為 10 年之復育期, 將視第一階段之技術成果, 持續採取化學、植物或生物等方法處理其他較低濃度之污染物。污染物減量目標為 100%, 污染面積縮減 100%。除了對於整治目標訂定, 並同步進行整治技術可行性與成效、風險評估以及未來土地之最終開發利用等亦應有整體性評估, 以符合各界期待。

2.2 汞及其化合物污染土壤整治技術

根據國內行政院環保署土壤污染監測和管制標準訂定，對於土壤污染監測標準汞的部分為 10 mg/kg、食用作物農地之監測基準值為 2 mg/kg；而土壤污染管制標準部分為 20 mg/kg、食用作物農地之管制標準值為 5 mg/kg (環保署，2011)。土壤污染問題通常牽連相當複雜的物化反應作用、污染傳輸行為與污染場址特性，故土壤復育技術須根據污染物種類、濃度、反應物間之物化交互作用及土壤本身的特性等因素，選定技術上最有效及經濟可行性高的方法進行適當的整治和處理，才可避免其對生物與人類產生危害。而一般汞污染土壤整治和處理相關技術包括固化/安定化技術、熱處理（熱脫附/乾餾/焙燒）、土壤淋洗技術、植物復育、電動力學修復技術與玻璃化技術等。

由於汞無法被分解摧毀，因此須透過諸多方法將汞捕集或回收。相關技術必須根據含汞物種存在相態、濃度、廢棄物型態或環境介質種種特性而定。含汞有機物質分解程度、有害廢棄物質含汞型態及其他處理操作程序，皆影響處理方法之選擇，且影響回收程度。對於含汞廢棄物質，若不採加熱處理而採最終掩埋處置前，經常必須設法將其沉澱固態化或轉化成為無法傳輸遷移之穩定固體，以利掩埋並且避免毒性溶出擴散。目前針對土壤/底泥中汞污染整治，已發展出各類物理、化學及生物的方法，就污染物處理實施場所劃分，可分為現地（In-situ）、現場（On-site）與離場（Off-site）三種；對於含汞污染介質相關整治技術，茲概述如下。

2.2.1 固化及穩定化法

固化及穩定化適用於處理元素汞和汞污染的土壤，此技術已被應用於實廠和模廠中，利用物理和化學方法僅是減少有害物質接觸外界面積，降低流動減少滲透程度(FRTR, 1998)，流程如圖 2-4 所示。採用固化和穩定化法整治汞污染案例如表 2-1 所述，一般穩定/固化添加物包括波特蘭 1 號水泥、矽酸鹽水泥、石灰及飛灰、硫化鈉/硫聚合物水泥（SPC）、聚酯樹脂、磷酸鹽結合劑等其他專利配方，而皂土（bentonite）、矽酸鹽類（silicates）及飛灰等則作為助凝劑。

以BNL公司的Sulfur Polymer Stabilization/Solidification Process (SPSS) 處理程序為例（圖 2-5 所示），在第一階段穩定化過程中，受污染土壤、粉狀SPC及少量的穩定劑進行混合，反應容器加熱至約 40°C，以加速硫化物形成反應。此

外，為了防止形成可溶性的氧化態汞，反應容器可維持真空條件或通入惰性氣體條件下操作；第二階段的固化過程可適當添加其他固化劑等，在約 130°C 操作條件下將先前的混合物充分加熱，反應完成後即可得到均勻的熔融混合物，再將其傾入合適的模具中，使其冷卻形成固體廢棄物的形式。穩定固化過程中可能會因發熱反應而造成汞氣逸散或形成氧化物或氯化物 (HgCl 及 HgO 等)，廢氣必須再經冷凝回收、HEPA 過濾及活性炭捕集處理，而固定化後的結果通常需搭配封裝避免其中的汞齊揮發。

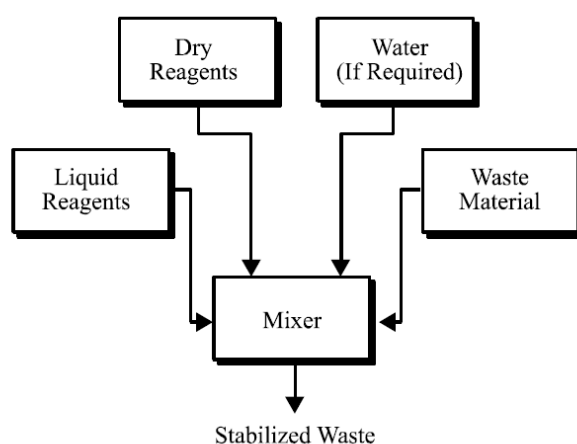


圖2-4 傳統固化和穩定化工法之處理流程(FRTR, 1998)

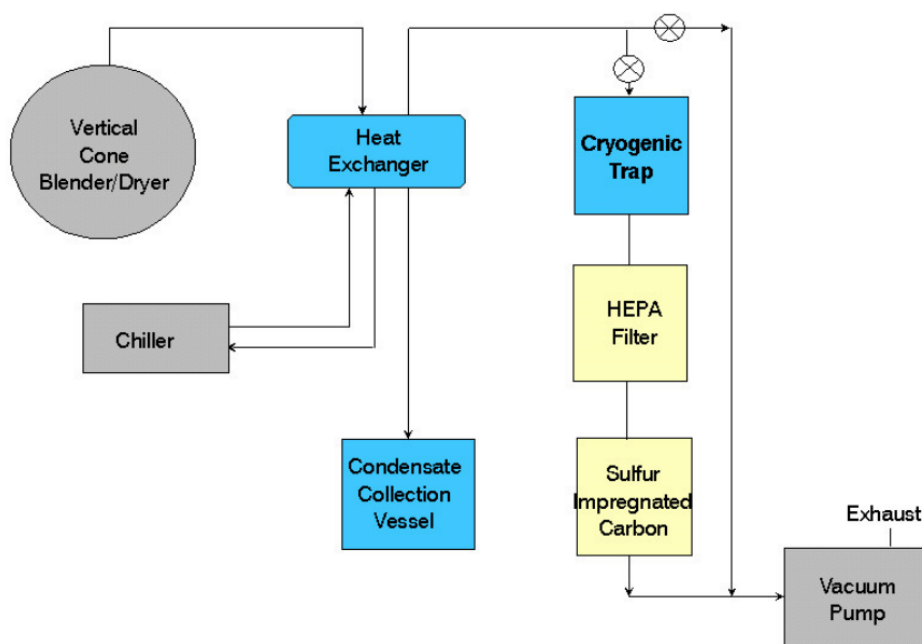


圖2-5 BNL 公司 SPSS 處理流程(Kalb et al., 2001)

表2-1 固定和穩定化法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度(mg/kg)或可溶出性 (mg/L)	最終汞濃度(mg/kg)或可溶出性(mg/L)	黏合劑或穩定化過程	參考文獻
Bunker Hill Mining and Metallurgical Complex, Idaho	Full	30,000 yd ³	0.2~65 mg/L [TCLP]	0.05~0.1 mg/L [TCLP]	使用專利的穩定劑	U.S. EPA. (2004)
Rocky Mountain Arsenal, Colorado	Full	26,000 yd ³	965 µg/L [TCLP] 4,300 mg/kg	0.024 mg/L [TCLP] 430~1,075 mg/kg	6%的水泥漿	Zhuang et al. (2004)
DOE Facility, Portsmouth, Ohio	Pilot	99 kg	1,060 mg/L [TCLP]	0.0012~0.0169 mg/L [TCLP]	DTC 聚合物	Innovative Technology Summary Report (1999)
Cleve Reber, Sorrento, Louisiana;October	Full	---	Not Available	0.2 mg/L [TCLP]	控制 pH	U.S. EPA. (2004)
Auto Ion Chemicals, Michigan	Full	17140 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Davie Landfill, Florida	Full	82100 yd ³	Not Available	Not Available	水泥	U.S. EPA. (2004)
Gulf Coast Vacuum Services, Louisiana	Full	20000 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Naval Surface Warfare Center, Dahlgren, Site 9	Full	---	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Savannah River (USDOE), OU 16, South Carolina	Full	4667 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Wyckoff/Eagle Harbor, Washington	Full	---	Not Available	Not Available	卜特蘭水泥(第二型)	U.S. EPA. (2004)
BNL, New York; November 2000	Pilot	200 kg	0.282 mg/L [TCLP]	NaDTC : 0.0139 mg/L[TCLP] Sulfide : 0.002 mg/L[TCLP]	卜蘭特水泥搭配 NaDTC 或是液態硫化物	Hulet et al. (2001)
LANL, New Mexico; September 1998	Pilot	0.45 kg	0.125 mg/L [TCLP]	0.0012 -0.0169 mg/L [TCLP]	水泥矽酸鈉	Bowerman et al. (2003)
Newmont Mining Corporation, Yanacocha, Peru	Pilot	10.35 kg	Not Available	0.009 - 0.039 mg/L [TCLP]	SPC 與硫化鈉作為催化劑	Innovative Technology Summary Report (1999)
BNL - Chemical Holes, New York	Pilot	330 kg	0.20 -0.91 mg/L [TCLP] 4,190 - 5,570 mg/kg [TWA]	0.0005 -0.016 mg/L [TCLP]	SPC 與專利的穩定劑	Kalb et al. (2001)
BNL - Chemical Holes, New York	Pilot	62 kg	Not Available	<0.0004 - 0.004 mg/L [TCLP]	SPC 與專利的穩定劑	Kalb et al. (2001)

2.2.2 土壤淋洗及酸萃取法

土壤淋洗及酸萃取主要用來處理異地的土壤和沉積物，這項技術已應用在實廠和模廠中，土壤淋洗和酸萃取流程如圖 2-6 所示，採用土壤淋洗和萃取法整治汞污染案例如表 2-2 所述。在土壤淋洗的部分，是一種以水相為基底的過程，通常以水進行土壤淋洗，亦可使用酸或其他有機物輔助以增強分離效果。主要利用物理粒徑篩選程序，將易處理之砂土及難處理之矽/黏土分離，以降低處理難度，汞污染物會被優先吸附到土壤或沉積物中較細的部分，分離出的細顆粒土壤或沉積物再進一步固液分離後回收，在過篩分離程序中產生含汞廢水則以離心方式脫水成泥餅，廢水處理的常用方法包括離子交換和溶劑萃取(US EPA, 1997; FRTR, 1998)。

在異地的酸萃取技術方面，若重金屬是以水溶性鹽類型態存在，即可以水為萃取劑，如鎳、銅及鋅等金屬的鹽類，配合稀酸或稀鹼調整 pH 值，便能以水去除之；而隨著降低 pH 值，重金屬的溶出效率增加，因此酸亦可做為萃取劑，常見的有硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸、醋酸、檸檬酸、草酸等(FRTR, 1995)。萃取時間取決於污染物類型、土壤質地及污染物濃度等特性，通常需 10~40 分鐘的停留時間。再利用水力旋流器進行固/液分離，固體物被轉移到沖洗系統，藉此除去夾帶的酸液和污染物。酸提取液及沖洗水可再與絮凝劑混合，如氫氧化鈉、石灰或其他專利配方等，藉由化學沉澱去除重金屬，亦可使用水相電解法把酸滲出液中的金屬污染物回收(FRTR, 2001)。此外，螯合劑亦可當萃取溶劑，螯合劑可與重金屬錯合而達到分離效果，常使用的螯合劑有 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)、DTPA (Diethylenetriamine pentaacetic acid)、NTA (Nitrilotriacetic acid) 及檸檬酸等(Peters,1999; Neale et al. 1997; DeDen et al. 2003)。

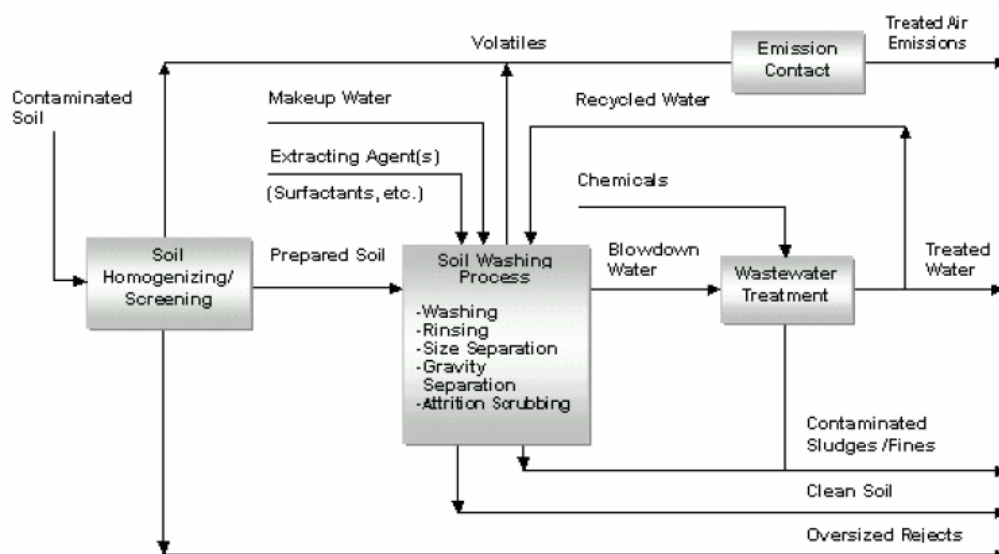


圖2-6 Model of a Soil Washing System (FRTR, 2001)

2.2.1 玻璃化處理法

玻璃化處理法是一種高溫處理技術（1600~2000°C），用於固體污染物及土壤，以電力產生足夠的熱能以熔融含有矽成分的土壤，使污染物與土壤形成玻璃熔渣以達減容及永久安定化，玻璃化法常用來現地和易地處理汞污染土壤和沉積物，且這項技術已用在實廠和模廠處理，圖 2-7 及圖 2-8 為典型的現地和易地玻璃化處理系統，採用玻璃化處理法整治汞污染案例如表 2-3 所述。實場整治案例顯示玻璃化處理法單一的處理區域可達 1000 噸，處理深度為 20 英尺 (USEPA, 1997b)。在玻璃化的過程中，部份汞或其他揮發性金屬逸散，必須再經捕集及回收處理。玻璃化處理法的優點是可同時處理重金屬及持久性有機污染物（PCB、PCDD/Fs）等複合式污染型態的污染場址；但缺點是處理成本較高，估計每公噸之處理成本為 375~425 美元。土壤水份含量增加時，處理費用也隨之上升(FRTR, 1998)。

表2-2 土壤淋洗及酸萃取法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度 (mg/kg)或可溶出 性 (mg/L)	最終汞濃度 (mg/kg)或可溶出 性(mg/L)	處理程序	參考文獻
King of Prussia Superfund Site, Winslow Township, New Jersey	Full	13,570 yd ³	100 mg/kg	1 mg/kg	土壤洗滌，篩選，分離和泡 沫浮選	FRTR(1995) FRTR(1998)
Georgia-Pacific Chlor-alkali plant, Bellingham, Washington	Full	3,300 lbs/day	60,000 mg/kg	150 mg/kg; <0.025 mg/L [TCLP]	使用酸萃取	Selby et al.(2004) Universal Dynamics. (1994) Universal Dynamics. (2004)
Harbauer Facility, State of Bavaria, Germany	Pilot	62 tons	875 mg/kg; 0.082 mg/L [TCLP]	<20 mg/kg; 0.006 mg/L [TCLP]	由土壤淋洗整治列車組成： 利用真空蒸餾處理土壤細粒 料	EPA Office of Research and Development. (1996)
New York/ New Jersey Harbor Sediment Treatment; March 1999	Pilot	700 yd ³	3.1 mg/kg	0.3 mg/kg	土壤淋洗包括預處理，曝 氣，泥沙淋洗	BioGenesis Enterprises, Inc.(1999) Jones et al.(2001)
Kai Tak Approach Channel, Hong Kong	Pilot	800 liters	0.73 mg/kg	0.08 to 0.25 mg/kg	土壤淋洗是由預處理、曝 氣，而沉積物淋洗，使用螯 合劑和界面活性劑組成。	DeDen et al.(2003)
BF Goodrich, Calvert City, Kentucky	Pilot	---	110,000 mg/kg	220 mg/kg; <0.025 mg/L [TCLP]	使用酸萃取	Selby et al.(2004) Universal Dynamics. (2004)
Pioneer Chlor-Alkali, St. Gabriel, Louisiana	Pilot	---	55,000 mg/kg	50 mg/kg; <0.025 mg/L [TCLP]	使用酸萃取	Selby et al.(2004) Universal Dynamics. (2004)

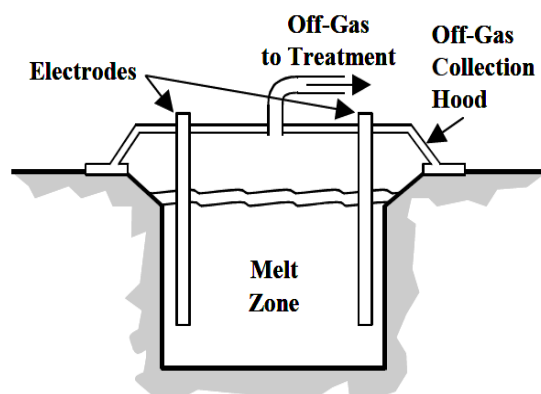


圖2-7 Model of a Vitrification System (USEPA, 2002)

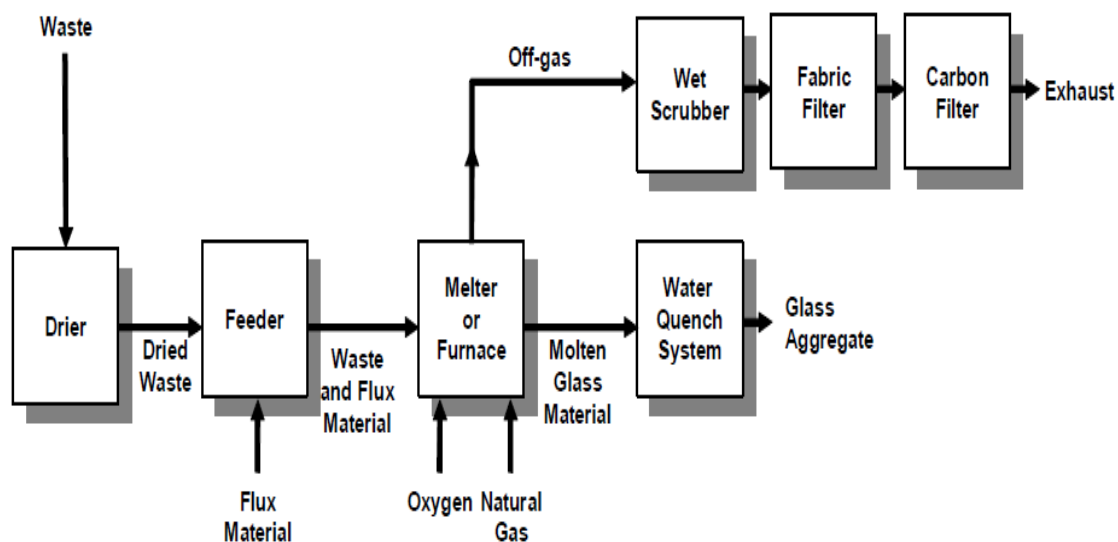


圖2-8 Typical *Ex Situ* Vitrification System (USEPA, 2004)

表2-3 玻璃化處理法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度 (mg/kg)或可溶 出性 (mg/L)	最終汞濃度 (mg/kg)或可溶 出性(mg/L)	處理程序	參考文獻
Parsons Chemical/ETM Enterprises Superfund Site, Grand Ledge, Michigan	Full	3,000 yd ³	2,220~4,760 μg/kg	< 40 μg/kg	玻璃化	FRTR (1998)
Lower Fox River, Green Bay, Wisconsin	Pilot	3,000 yd ³	< .001 μg/kg	< 0.0025 μg/kg	離地玻璃 化反應爐 技術	U.S. EPA (2004)
Science and Technology Application research (STAR) Center, Idaho Falls, Idaho	Pilot	3,000 yd ³	Not available	Not available	電漿爐體 過程	U.S. Department of Energy. (1998)

2.2.2 熱脫附處理法

熱處理技術乃利用高溫所產生的一些物理或化學作用，如揮發、燃燒、熱解，將土壤中的有毒物質去除或破壞的過程。熱脫附、乾餾、焙燒(Washburn and Hill, 2003)是三種常見的離地汞熱處理方法，常用來處理受汞污染的土壤、沉積物和廢棄物，由於耗能高之成本考量，所以低溫熱處理技術可能為優先考量。熱脫附 (Thermal desorption) 係於密閉室內加熱，利用足夠的溫度與時間，從土壤或遭受污染之處理物表面或孔隙中揮發出污染物，以載流氣體帶出污染物(古晏菁，1999)。其原理及機制係利用熱能使土壤中揮發性及半揮發性污染物自土壤中脫附、分解、裂解、污染物藉由熱處理系統之相轉換(固相-氣相)後，在利用後段冷凝回收或活性炭吸附後進行後續處理。因此熱脫附屬於物理分離程序，此方法的特點為 利用適當的溫度、能量及不昂貴的載流氣體如：二氧化碳、氮氣、水蒸氣)，將有機化合物轉為蒸氣態，轉成蒸氣態的有機化合物即可利用後燃燒室予以焚化去除，適合就地現場著手改善，且可永久解決土壤污染問題。採用熱脫附處理法整治汞污染案例如表 2-4 所述。由於汞在一大氣壓下的沸點為 350°C，適合使用於熱處理過程，熱脫附裝置中使用高溫將污染介質中的汞轉換成氣態，故尾氣必須再做收集和處理(FRTR, 2001; USEPA, 1997)。

熱脫附的主要組成有前處理和材料處理單元、脫附裝置後處理及廢氣處理單元，圖 2-9 及圖 2-10 為典型的熱脫附處理系統及實場旋轉窯熱脫附處理設施。熱脫附系統之前處理包含去除多餘的物質（如：塑膠或是橡膠）、脫水以達到適當含水量，經前處理的廢棄物置於熱脫附裝置中，加熱揮發廢棄物中所含的汞，熱脫附裝置的類型包括直燃式旋轉窯和間接加熱螺桿或螺旋系統，旋轉滾筒的轉動或螺旋進料器的攪拌可促進混合和均勻受熱，典型的汞去除操作溫度範圍介於 320~720°C (FRTR, 2001)。熱處理不只被應用在實廠去除含汞土壤和廢棄物的中間處理，更常用來處理揮發性和半揮發性有機污染物，如多氯聯苯(PCBs)、多環芳香烴(PAHs)及農藥等。熱處理法的優點是可同時處理重金屬及持久性有機污染物等複合式污染型態的污染場址(USEPA, 2004; EPA REACH IT, 2006)。

表2-4 熱脫附處理法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度 (mg/kg)或可溶 出性 (mg/L)	最終汞濃度(mg/kg)或 可溶出性(mg/L)	熱處理程序	參考文獻
Lipari Landfill, OU3, Pitman, New Jersey	Full	80,000 tons	N/A	<0.2 mg/L [TCLP]	低溫熱脫附：直接加熱旋轉窯、袋式集塵 器、氧化劑、酸性氣體吸收劑	U.S. EPA. (2002)
Site B (site name and location confidential) , Western U.S.	Full	26,000 tons	0.16 mg/kg	<0.12 mg/kg	低溫熱脫附：進料系統、旋轉式乾燥機、 袋式集塵器、熱氧化劑、冷凝、酸性氣體 洗滌塔	U.S. EPA. (2003)
Harbauer Facility, State of Bavaria, Germany	Pilot	62 tons	780~1080 mg/kg ³ 53.5~97.3 µg/L [TCLP]	16.2~18.7 mg/kg ³ 0.6~14.6 µg/L [TCLP]	由土壤淋洗和高真空熱脫附整治組成，熱 脫附系統包括：旋轉式烘乾燥機、間接加 熱真空蒸餾反應器、冷凝器和尾氣處理裝 置	U.S. EPA. (1996)
BNL Chemical Holes, Upton, New York; 2001	Pilot	1.3 tons	8~5,510 mg/kg 0.2~1.4 mg/L [TCLP]	<10 mg/kg non-detect to 0.008 mg/L [TCLP] <1 to 29 µg/m ³ [air emissions]	高真空旋轉熱脫附系統：間接加熱系統、 高真空旋轉蒸餾、冷凝器、高效率微粒空 氣(HEPA)過濾器 and 活性碳吸附塔	U.S. Department of Energy Office of Science and Technology.(2002)
Chlor-alkali Plant, Houston, Texas	Pilot	1 ton	1~350 mg/kg	0.01~0.7 mg/kg	高真空旋轉熱脫附系統、冷凝器、 HEPA 過濾器和碳吸附劑	EPA REACH IT(2006)
Metals Recycling Site, Claypool, Arizona	Pilot	0.5 tons	500~1,260 mg/kg	0.07~5.9 mg/kg	高真空旋轉熱脫附系統冷凝器、 HEPA 過 濾器和碳吸附劑	U.S. Department of Energy Office of Science and Technology.(2002)
Pipeline Metering Site, Louisiana	Pilot	0.5 tons	5~5,770 mg/kg	0.02 to 1 mg/kg	高真空旋轉熱脫附系統由以下部分組 成：材料處理單元、間接加熱、高溫、高 真空旋轉蒸餾、冷凝器、 HEPA 過濾器和 碳吸附劑	U.S. Department of Energy Office of Science and Technology.(2002)
Mercury Recycling site, Pennsylvania	Full	7 ton/day	Not Available	<20 µg/L [TCLP]	高真空汞蒸餾反應器	EPA REACH IT(2006) Bethlehem Apparatus Company, Inc.(2006)

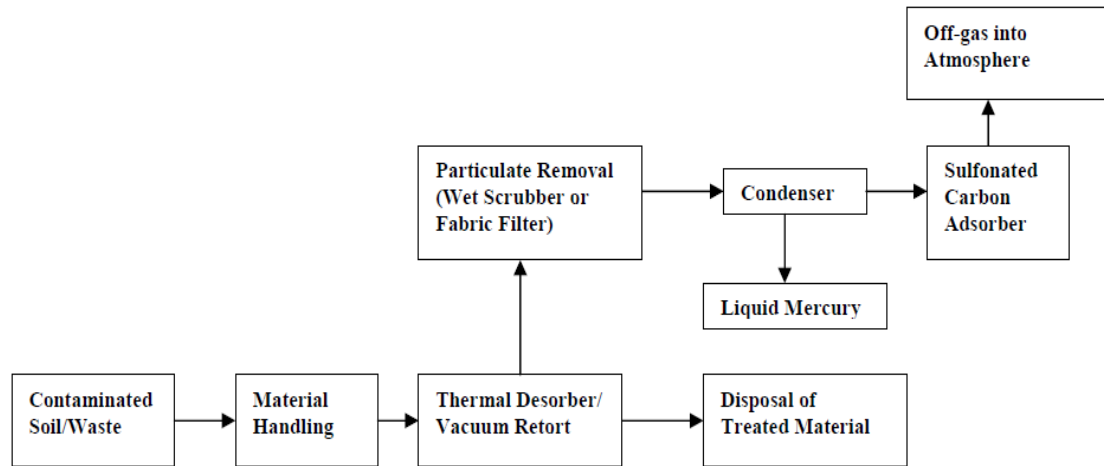


圖2-9 Model of a Thermal Desorption or Retort System (USEPA, 2004)

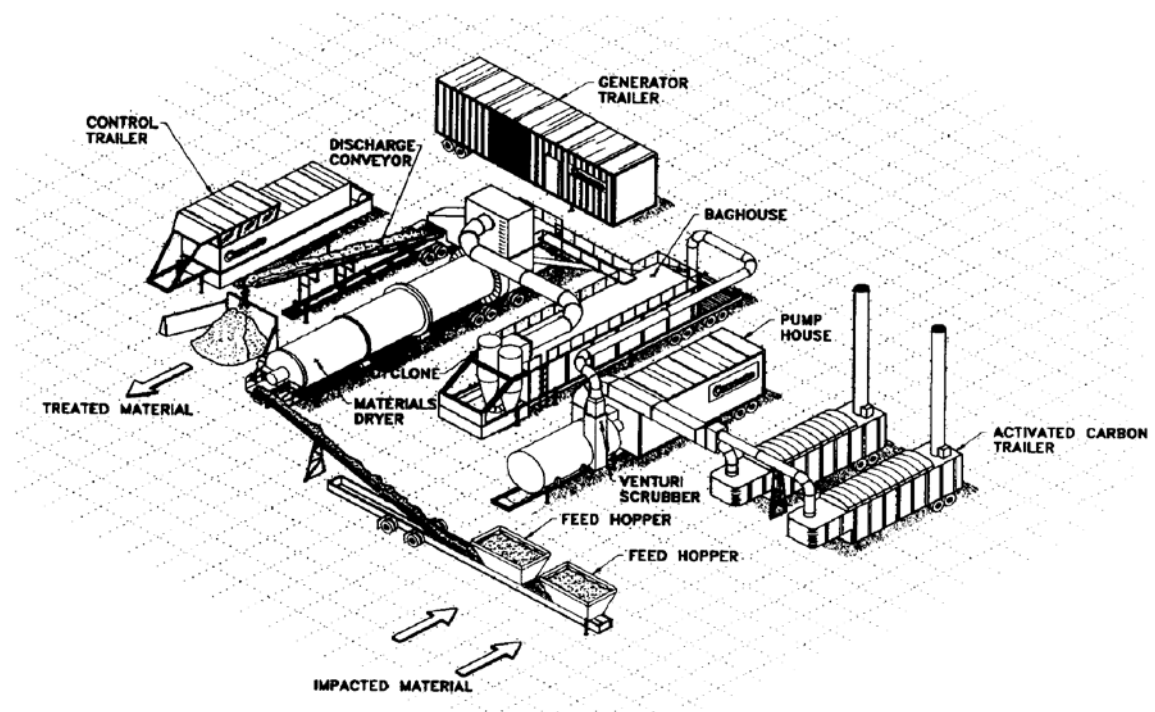


圖2-10 實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖(USEPA, 1997)

熱處理裝置所產生的廢氣可藉由濕式洗滌塔或袋濾式集塵器去除顆粒物質，去除顆粒的尾氣經冷凝收集液態汞，剩餘的尾氣通過後續的空氣污染防制設備，例如活性炭吸附塔，捕捉殘留的汞。若廢氣中仍含有大量的有機污染物，則可採用二次燃燒室或觸媒催化氧化處理後再排放到大氣中，任何空氣污染防制設備皆需進行定期的性能測試，以確保汞不會洩漏(FRTR, 2001; Washburn et al., 2003; ITRC, 1998)。

蒸餾或焙燒的過程與熱脫附類似，只是沒有攪拌功能(ITRC, 1998)，圖 2-11 為典型汞蒸餾系統，主要組成包括蒸餾反應爐、冷凝器、活性炭吸附劑及真空馬達，汞污染土壤放置於蒸餾反應爐中，反應器的溫度通常操作在 425~540°C 之間，處理過程中可藉由操作在真空條件下，進一步降低汞的沸點，從而允許反應器操作在較低的溫度，達到降低系統耗能之目的。此外，在真空操作條件下，所產生的廢氣量較小，蒸餾系統後方先通過冷凝器將尾氣溫度降至 10°C 以下，以有效收集液態汞，殘留的汞蒸氣則以硫含浸活性炭吸附塔進行處理(Washburn et al., 2003)。

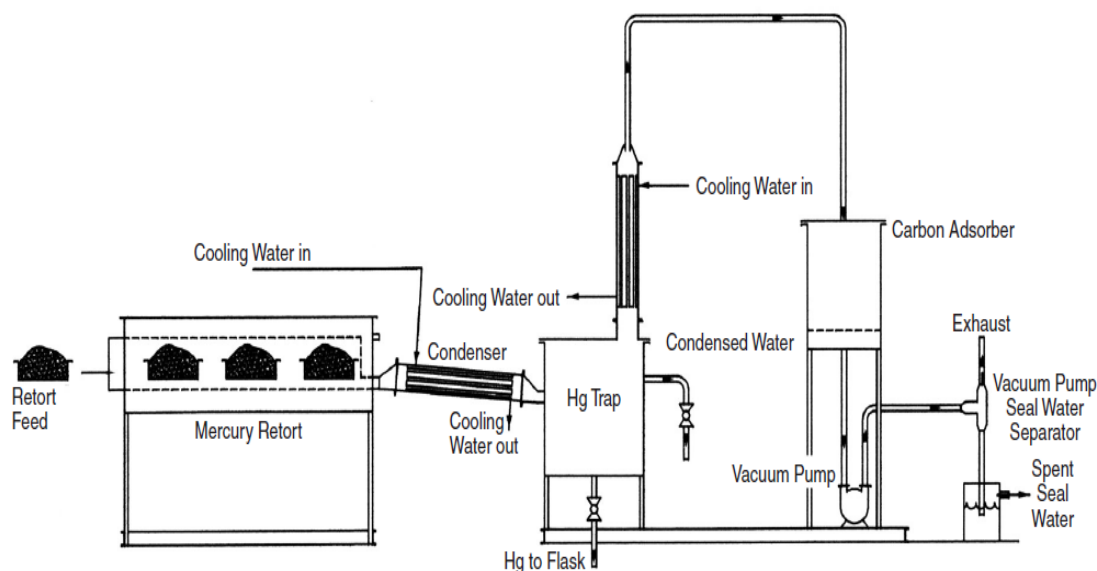


圖2-11 簡易蒸餾模組示意圖(Washburn et al., 2003)

目前商業化的真空蒸餾熱處理系統包括Sepra Dyne Raduce及Harbauer處理技術（如圖 2-12 及圖 2-13），兩者均採用間接加熱式之真空旋轉窯處理設備，在Sepra Dyne Raduce技術方面，操作溫度的範圍介於 600~750°C之間，真空度

20 inHg以下，每一批次處理時間依據廢棄物特性及汞濃度範圍約 180~300 分鐘，能有效處理高濃度汞污染土壤 (>260 ppm) 至低於 10 ppm 以下。由於在高溫及真空操作條件下，亦能有效破壞持久性有機污染物，如戴奧辛及PCB等，且在真空缺氧條件下，戴奧辛亦不易在尾氣中生成。空氣污染防治設備包含冷凝裝置、旋風集塵器、活性炭吸附設備，並搭載一套水處理裝置，利用化學沉澱和水力離心器將液態汞分離(Morris et al., 2002)。Harbauer處理技術方面，旋轉窯直徑為 3 公尺，長度為 10 公尺，轉速約 10 rpm，操作溫度的範圍約 380°C，真空度在 100~200 hPa之間，真空條件有效降低汞沸點，導致更多汞及其化合物從土壤中有效地除去，且能耗更低。空氣污染防治設備包括冷凝裝置、集塵器及活性炭吸附設備，由於產生的廢氣量小，約 90%的汞可被冷凝回收(USEPA, 1996)。

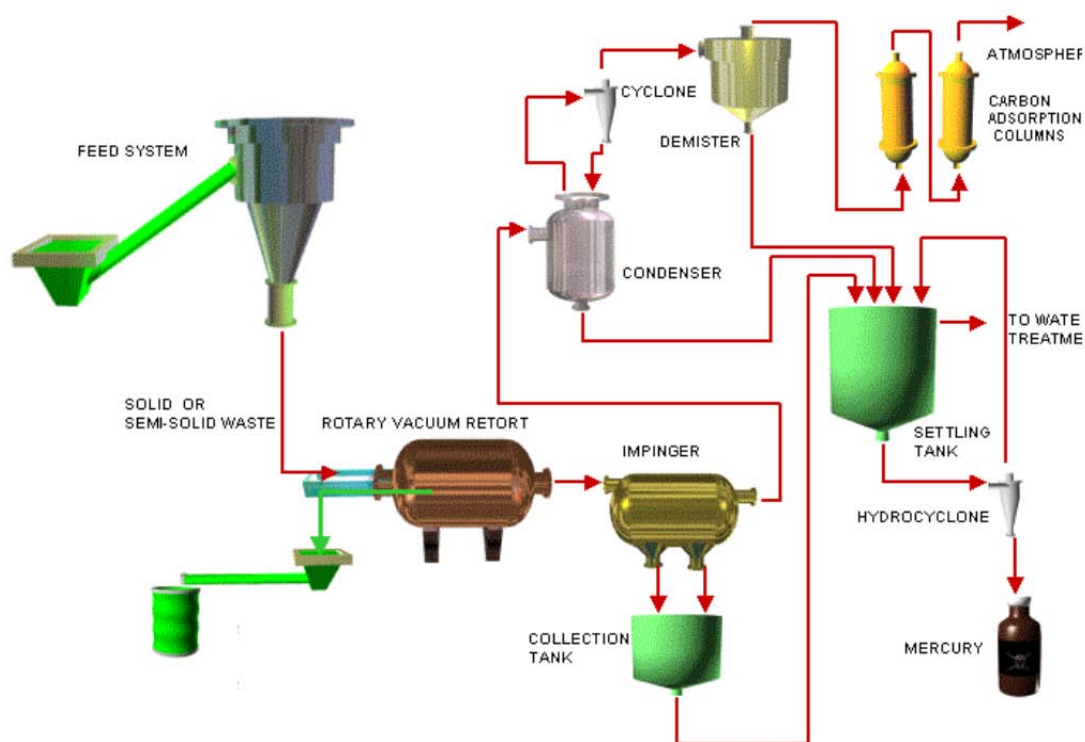


圖2-12 Sepra Dyne Raduce 真空旋轉蒸餾處理流程(USEPA, 1996)

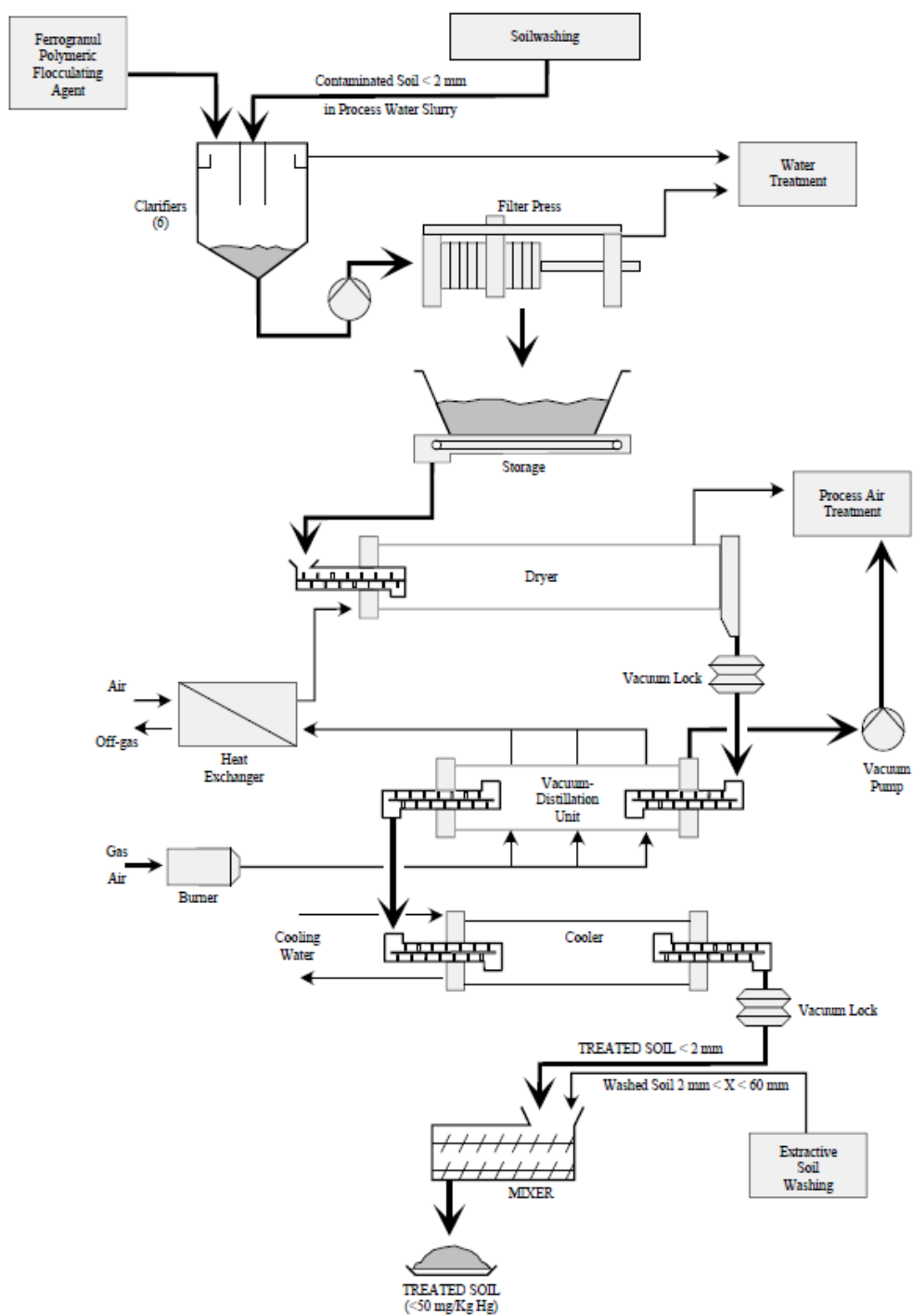


圖2-13 Harbauer 真空旋轉蒸餾處理流程(USEPA, 1996)

Navarro et al. (2009)利用低溫太陽爐熱脫附系統在 200~300°C對含汞礦物廢棄物做處理，其效率可以達到 76%（如圖 2-14 所示）；而中溫太陽爐熱脫附試驗在 400~500°C效率最高可達 87%（如圖 2-15 所示）。此外，Chang et al. (2006)現場以熱脫附處理高濃度污染土壤（如圖 2-16 所示），以溫度 650~750°C停留時間 1~3 個小時，而殘餘濃度經 750°C停留時間 2 個小時可達管制標準，最後 750°C停留時間 3 個小時下為最佳熱脫附條件。若使用In-situ thermal desorption處理Ottawa受汞污染土壤發現操作溫度在 244~259°C下，汞的去除效率可達 99.8%(Kunkel et al., 2006)。低溫熱脫附的應用方面，在實驗室規模系統汞減少量約 32%，模場規模汞在土壤中的去除效率 440K有 60~70%的效率(Kucharski et., 2005)。當熱脫附溫度大於 400°C汞的殘餘濃度可降至管制標準且隨著時間和溫度的提升去除效率也會提升。因此找到一個較低的操作溫度和較佳的停留時間且能達到低於管制標準和良好的去除效率是在土壤的整治技術中要積極追求的目標。

綜合國外相關文獻及實場操作經驗，歸納影響熱處理效能和操作成本的因素有下列幾項，分述如下

- (1) 土壤類型：沙質土壤相較於粉質粘土更適合於熱處理。較細的土壤和土壤腐殖酸含量高，需要較長的處理時間，從而導致單位成本增加。此外，過多的有機物含量可能存在爆炸的危險(Blanchard et al., 1997; FRTR, 2001)。
- (2) 土壤粒徑：在大顆粒的存在下，可能會損害或加熱元件的燃燒氣體和介質之間的熱傳遞(USEPA, 2002)。
- (3) 水分含量：水分含量若高於 20%以上，則必須先經過前處理（脫水或乾燥物料混合）。而前處理會增加整體的處理時間，導致較高的處理費用(Blanchard et al., 1997)。
- (4) 停留時間：廢棄物中的汞濃度較高，需要較長的滯留時間以符合相關法規標準。但長停留時間將導致較高的處理費用(ITRC, 1998)。
- (5) 操作溫度和壓力：元素汞的沸點是 350°C，一般反應器操作溫度範圍從 320~700°C，若在 100~200 kPa的真空操作條件下，可增加土壤中汞的脫附效能，從而允許反應器操作在較低的溫度，達到降低操作能源成本之目的(OSTI, 2002; FRTR, 2001; USEPA, 1996)。

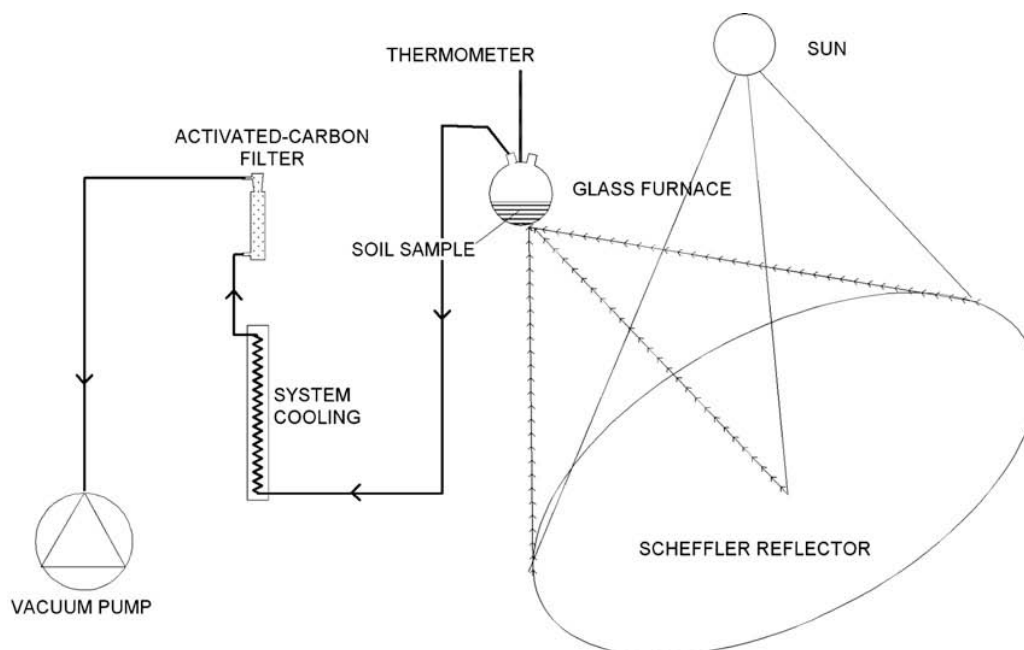


圖2-14 低溫太陽爐熱脫附系統 (Navarro et al.,2009)

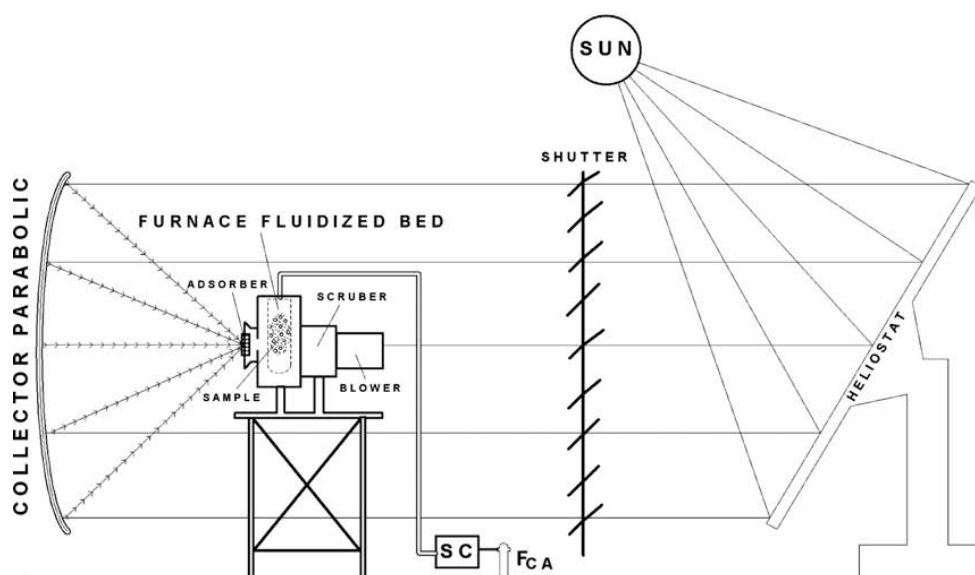


圖2-15 中高溫太陽爐熱脫附系統 (Navarro et al.,2009)

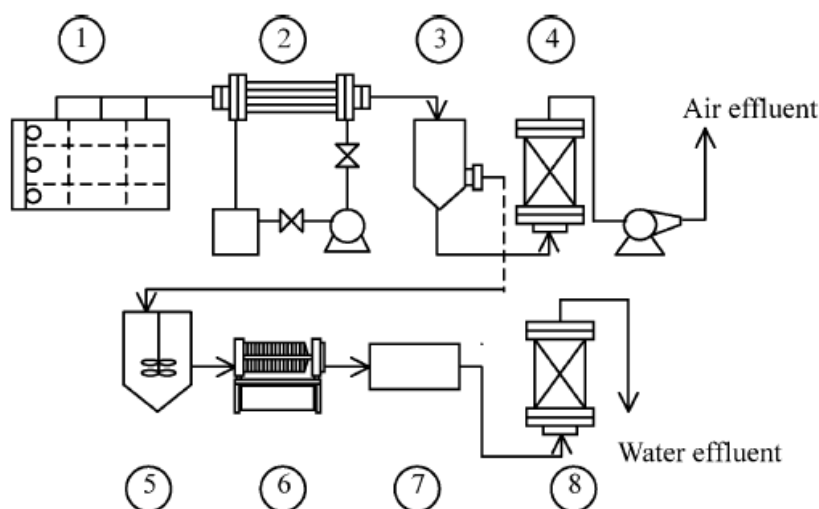


圖2-16 現場處理汞污染土壤熱脫附系統 (Chang et al., 2006)

2.3 戴奧辛類污染土壤整治技術

目前可用以處理土壤及底泥中戴奧辛的方式有很多種，包括生物、物化及熱處理等。然而，各種方式都有其可行性與限制，整治技術中亦有兩種無害化技術進行搭配者，以下針對各方式作比較說明，並藉此說明本研究以熱裂解方式處理土壤中戴奧辛之發展潛勢與可行性。

2.3.1 生物處理

利用微生物分解戴奧辛之研究，早期主要致力於利用環境中微生物來處理土壤和河川底泥中的戴奧辛，由於環境中戴奧辛是高疏水性物質，因此易吸附於土壤、河川底泥，並藉由生物累積的方式累積於有機體內(Matsumura and Benezet, 1973; Hutzinger et al., 1985)，早在西元 1980 年代中期，就有學者利用篩選所得的菌種來分解 PCDD/Fs。由於微生物生活條件分好氧和厭氧（如表 2-5 及表 2-6 所示），在兩種不同情況下，其對於戴奧辛的處理機制也有所不同，一般在好氧情況下，微生物主要是藉由共代謝機制（Cometabolic metabolism）將低氯數戴奧辛作部份降解，而在厭氧條件下，則是利用還原脫氯（Reductive dechlorination）的方式對戴奧辛行脫氯反應。

表2-5 好氧微生物轉化戴奧辛文獻整理(Field et al., 2008)

菌種	化合物	濃度 (ppm)	時間 (d)	去除率 (%)	產物	生長基質	參考文獻
Rhodococcus opacus SAO101	1-CDD	1.0	7	92.0		DF	Kimura and Urushigawa (2001)
Pseudomonas veronii PH-03	1-CDD	219	2.5	84.0	3CC	1-CDD	Hong et al. (2004)
Bacillus megaterium AL4V	1-CDD	2.2	0.003	40.0	DH1CDD	NS	Sulistyaningdyah et al. (2004)
Sphingomonas sp. HL7	2-CDD	8.7	0.3	100.0		DF	Fukuda et al. (2002)
Sphingomonas wittichii RW1	2-CDD	8.7	0.3	100.0		DF	Fukuda et al. (2002)
Pseudomonas sp. CA10	2-CDD	10	0.8	32.5	4CC	CAR	Habe et al. (2001a)
Pseudomonas sp. EE41	2-CDD	2.5	63.0	63.7		o-DCB	Du et al. (2001)
Pseudomonas veronii PH-03	2-CDD	219	2.5	90.0	4CC	2-CDD	Hong et al. (2004)
Terrabacter sp. DBF63	2-CDD	10	0.8	75.0	4CC	DF	Habe et al. (2001a)
Klebsiella sp. HL1	2-CDD	8.7	0.3	45.0		DF	Fukuda et al. (2002)
Sphingomonas sp. HL7	2-CDF	8.1	0.3	100.0		DF	Fukuda et al. (2002)
Sphingomonas wittichii RW1	2-CDF	8.1	0.3	60.0		DF	Fukuda et al. (2002)
Klebsiella sp. HL1	2-CDF	8.1	0.3	82.5		DF	Fukuda et al. (2002)
Terrabacter sp. DBF63	2-CDF	10	0.8	NS	5CSA	DF	Habe et al. (2001a)
Pseudomonas sp. CA10	2-CDF	10	0.8	100.0	5CSA	CAR	Habe et al. (2001a)
Sphingomonas sp. HL7	23-DCDD	10	0.3	100.0	2MCh	DF	Fukuda et al. (2002)
Sphingomonas wittichii RW1	23-DCDD	10	0.3	100.0	2MCh	DF	Fukuda et al. (2002)
Pseudomonas sp. EE41	23-DCDD	0.3	63.0	70.5		o-DCB	Du et al. (2001)
Pseudomonas sp. CA10	23-DCDD	10	0.8	35.0	45DCC	CAR	Habe et al. (2001a)
Rhodococcus opacus SAO101	23-DCDD	1.0	7.0	23.0		DF	Kimura and Urushigawa (2001)
Terrabacter sp. DBF63	23-DCDD	10	0.8	80.0	45DCC	DF	Habe et al. (2001a)
Bacillus megaterium AL4V P450	23-DCDD	2.5	0.042	11.0	H23DCDD	NS	Sulistyaningdyah et al. (2004)
Sphingomonas wittichii RW1	27-DCDD	50	5.0	21.3	4CC	DF or DD	Hong et al. (2002)
Rhodococcus opacus SAO101	27-DCDD	1.0	7.0	16.0		DF	Kimura and Urushigawa (2001)

表 2-5 好氧微生物轉化戴奧辛文獻整理(續)

<i>Pseudomonas</i> sp. CA10	27-DCDD	10	0.8	25.0		CAR	Habe et al. (2001a)
<i>Rhodococcus opacus</i> SAO101	28-DCDD	1.0	7.0	16.0			Kimura and Urushigawa (2001)
<i>Sphingomonas</i> sp. HL7	28-DCDF	9.5	0.3	97.5	6C2MCh	DF	Fukuda et al. (2002)
<i>Sphingomonas wittichii</i> RW1	28-DCDF	9.5	0.3	100.0	6C2MCh	DF	Fukuda et al. (2002)
<i>Terrabacter</i> sp. DBF63	28-DCDF	10	0.8	85.0	5CSA	DF	Habe et al. (2001a)
<i>Pseudomonas</i> sp. EE41	237-TCDD	0.3	63.0	39.7		o-DCB	Du et al. (2001)
<i>Sphingomonas wittichii</i> RW1	237-TCDD	50	5.0	23.1	345TCC, TCTHDE	DF	Nam et al. (2006)
<i>Bacillus megaterium</i> AL4V P450	237-TCDD	2.9	0.042	0.8	H237TCDD	NS	Sulistyaningdyah et al. (2004)
<i>Sphingomonas wittichii</i> RW1	1234-TeCDD	50	□0	13.2	3456TeCC, 3456TeCG	DF or DD	Hong et al. (2002)
<i>Pseudomonas veronii</i> PH-03	1234-TeCDD	322	5.0	18.0	3456TeCC	DF	Hong et al. (2004)
<i>Sphingomonas wittichii</i> RW1	123478-HCDD	50	5.0	10.2	3456TeCC, 3456TeGC, HCTHDE	DF	Nam et al. (2006)

表2-6 厭氧微生物轉化戴奧辛文獻整理(Field et al., 2008)

微生物	化合物	濃度 (ppm)	時間 (d)	去除率(%)	產物	生長基質	參考文獻
Dehalococcoides sp.CBDB1	23-DCDD	2.5	84	53.0	2-CDD		Bunge et al. (2003)
Anaerobic enrichment	123-TCDD	7.2	55	95.8	13-DCDD		Bunge et al. (2001)
Dehalococcoides sp.CBD1	123-TCDD	7.2	84	59.0	2-CD, 23-DCDD, 13-DCDD		Bunge et al. (2003)
Anaerobic enrichment	124-TCDD	7.2	55	91.9	13-DCDD	1234-Te CDD	Bunge et al. (2001)
Dehalococcoides sp. CBDB1	124-TCDD	17.3	84	55.0	2-CDD, 13-DCDD		Bunge et al. (2003)
Anaerobic (sediment)	1234-TeCDD	16.1	244	89.7	124-TCDD, 13-DCDD, 23-DCDD		Bunge et al. (2001)
Anaerobic enrichment	1234-TeCDD	10.0	225	85.0	124-TCDD, 13-DCDD	PCE	Fennell et al. (2004)
Anaerobic enrichment	1234-TeCDD	10.0	91		13-DCDD, 2CDD	1234-Te CB	Ahn et al. (2005)
Anaerobic enrichment	1234-TeCDF	13.4	91		TCDF, DCDF	1234-Te CB	Ahn et al. (2005)
Methanogenic (sediment)	1234-TeCDD	0.6	944	26.9	124-TCDD, 13-DCDD		Vargas et al. (2001)
Methanogenic enrichment	1234-TeCDD	0.6	515	76.6	124-TCDD, 13-DCDD	BrP	Vargas et al. (2001)
Sulfate reducing (sediment)	1234-TeCDD	0.6	944	3.7	124-TCDD		Vargas et al. (2001)
D. ethenogenes 195	1234-TeCDD	10.0	250	40.0	124-TCDD, 13-DCDD	PCE	Fennell et al. (2004)
Dehalococcoides sp.BDB1	1234-TeCDD	14.8	84	22.0	2-CDD, 23-DCDD		Bunge et al. (2003)
Dehalococcoides sp. CBDB1	12378-PeCDD	1.1	104	2.8	2378-TeCDD, DCDD, 237-TCDD		Bunge et al. (2003)

Field et al. (2008)研究指出利用好氧菌降解 PCDD/Fs 的研究多針對 1~2 氯戴奧辛，且隨著戴奧辛氯數的減少，好氧菌降解戴奧辛的能力會增加(Du et al., 2001)。一般而言，5 氯以上的 PCDD/Fs 不易於被好氧菌所分解，但 Nam et al. (2006)指出利用 *S. wittichii* strain RW 能緩慢降解 1,2,3,4,7,8-HxCDD。至於含氯戴奧辛在厭氧環境下還原脫氯，一些研究指出加入厭氧的底泥、enrichment cultures 和 pure cultures of halo-respiring bacteria 可轉換 2~5 氯戴奧辛，由表 2-5 列出的相關研究顯示 TeCDD 和 PeCDD 都被脫氯形成 1~3 氯戴奧辛。研究指出在難分解污染物之去除中，生物吸附扮演一個重要角色，也就是沒有活性的生物體本身的吸附能力對污染物的毒性去除率是重要影響因子(Choi et al., 2003; Hong et al., 2000)。Nam et al. (2005)利用從河川底泥中分離出的 *Sphingomonas wittichii* RW1 降解飛灰中之 PCDDs，並探討微生物吸附能力，經 15 天的培養後，結果發現對於 4~8 氯的 PCDDs 可藉由吸附去除 20.2%，整個去除效率包含降解和吸附可達 75.5%。除了單一菌種的研究外，Nam et al. (2008)更利用共同培養的方式，獲得對戴奧辛有高降解力的細菌和真菌，並混合培養製成生物試劑來降解飛灰中之 PCDD/Fs，在經過 21 天培養後，整體 PCDD/Fs 之降解率達 66.76%。

Hoshina et al. (2004)利用 SH2B-J2 菌種來降解飛灰中 PCDD/Fs，結果發現 PCDD/Fs 之降解率約為 50%，在不同的溫度、反應時間、pH 值、細胞膜酵素對於重金屬的抗性參數下，嘗試取得降解戴奧辛之最佳生長條件。結果顯示溫度 65°C 為最佳生長溫度；反應時間 7 天對 PCDD/Fs 之降解率最高；pH 值在 13 時最佳；在細胞膜酵素對於重金屬之抗性方面，濃度 1 ppm 時重金屬不會影響微生物分解 PCDD/Fs，超過 10 ppm 時，對於 PCDD/Fs 的分解與對照組比較差異不大。未來若能掌握每個菌種降解土壤中 PCDD/Fs 之最佳生長條件，可有效提高生物復育處理土壤中戴奧辛的降解效率。

除了選擇適當的戴奧辛分解菌外，一個合適的生物處理系統也相當重要，Ishii et al. (2004)針對受戴奧辛污染的土壤及焚化灰渣提出以生物反應器系統（圖 2-17）作處理，由於一般利用微生物來降解戴奧辛效率不高，故其利用生物反應器結合物化處理程序的概念來提高戴奧辛之去除率，系統主要分成四個部份，包括前處理、生物反應器、固液分離及後處理等單元，其中後處理是以加熱的方式破壞剩餘之戴奧辛，經過處理後，戴奧辛的去除率可達 92%，相較

於純粹使用微生物處理去除率有顯著提升。

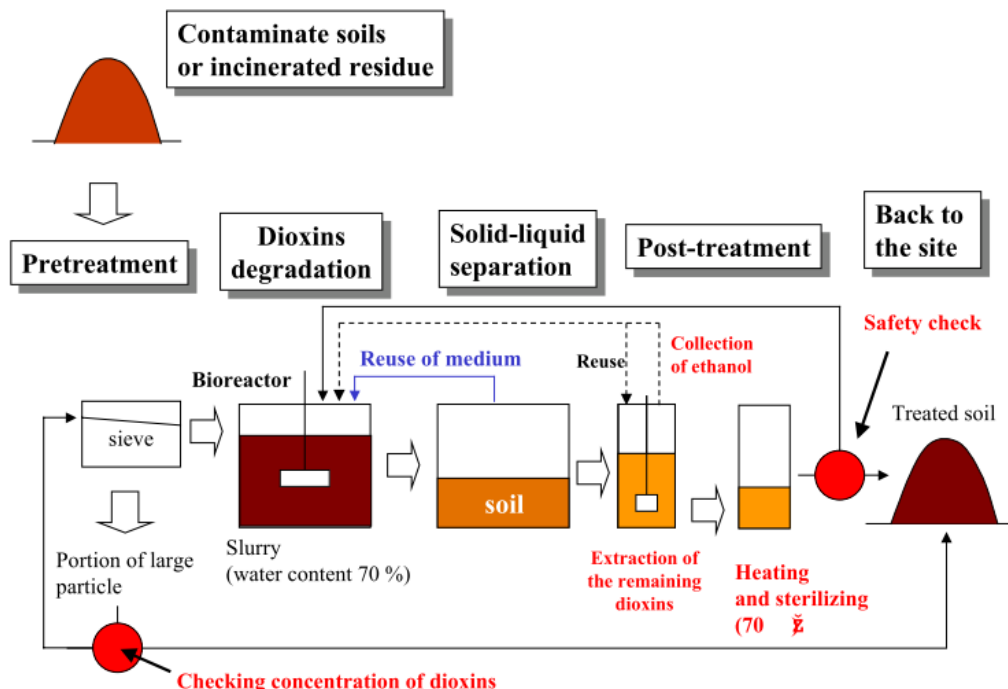


圖2-17 處理土壤及焚化灰渣之生物反應器系統(Hoshina et al., 2004)

2.3.2 物化處理

1. 溶劑抽出處理法：

國外文獻指出高極性的有機溶劑、低分子量的醇類、植物油、表面活性劑及cyclodextrins等可做為土壤有機污染物整治之洗滌溶劑，有效萃取土壤中多環芳烴（PAHs）、戴奧辛及其他高疏水性污染物(Freeman and Harris, 1995; Khodadoust et al., 2000; Brusseau et al., 1994; Yeom et al., 1996; Isosaari et al., 2001)。溶劑抽出處理法的處理效率取決於土壤性質及污染物的種類，可採用多階段及不同洗滌溶劑進行萃取，能有效增加萃取效率(Khodadoust et al., 2005)。萃取處理後須再藉紫外線、TiO₂、臭氧等脫氯程序後才能進一步去除污染物的毒性，此外溶劑的蒸餾再生使用及微量的有毒溶劑殘留於土壤有機質中，亦是不容忽視的問題(Isosaari et al., 2001; Ahn et al., 2007)。

圖 2-18 為溶劑抽出處理流程，將受 PCB 及戴奧辛之污染土壤填充至抽出塔中，注入溶劑，將污染物自土壤分離後，將溶劑排出即可得到乾淨之土壤。含 PCB 之排出溶劑可利用精製設備回收再利用，濃縮後之 PCB 再以其他方式進行處理，土壤處理後殘留之溶劑經氣化後亦可回收再利用。模組驗試結果顯示 PCB 原濃度為 91~4,600 mg/kg 之污染土壤，處理後濃度降至 0.17~50 mg/kg，去除率為 98.2~99.9%；戴奧辛類污染物原濃度為 800~100,000 pg TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降為 5.0~1600 pg TEQ/g，去除率為 98.4~99.8%[\(荻藤徹等，2003\)](#)。

2005 年 4 月日本東京都大田區大森南四丁目戴奧辛類污染土壤採用溶劑抽出處理法，即利用該設施使用溶劑將土壤與污染物分離，分離後之污染物再送到東京 PCB 廢棄物處理設施，使用蒸氣加熱分解與鹼劑脫氯技術進行無害化處理。2006 年 3 月該場址完成整治，並將整治設施移除，處理後之土壤其戴奧辛類檢測值平均濃度為 90 pg-TEQ/g，已低於法規標準，於 2006 年 6 月公告解除土壤污染場址，實際處理費用每公噸約 9.8 萬日圓[\(日本東京都環境局，2006\)](#)。

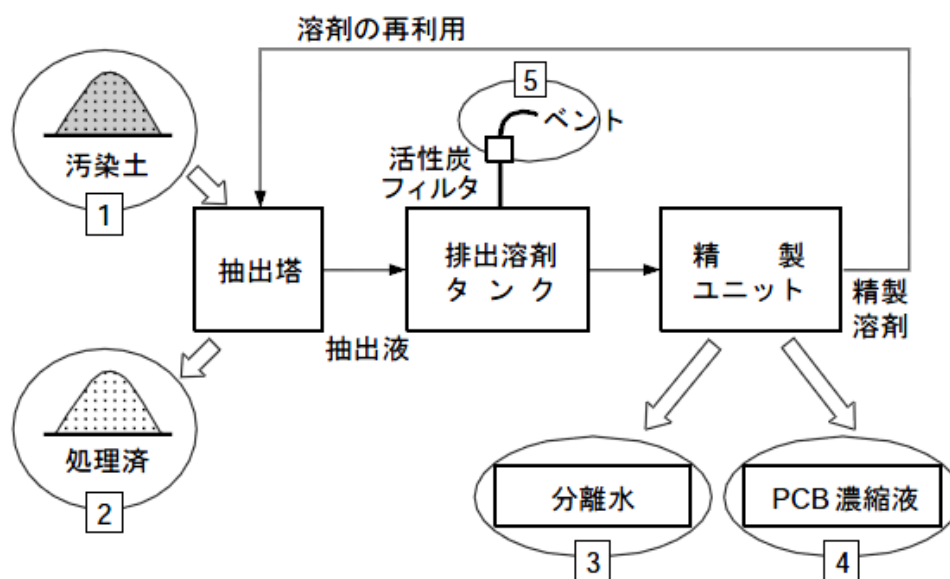
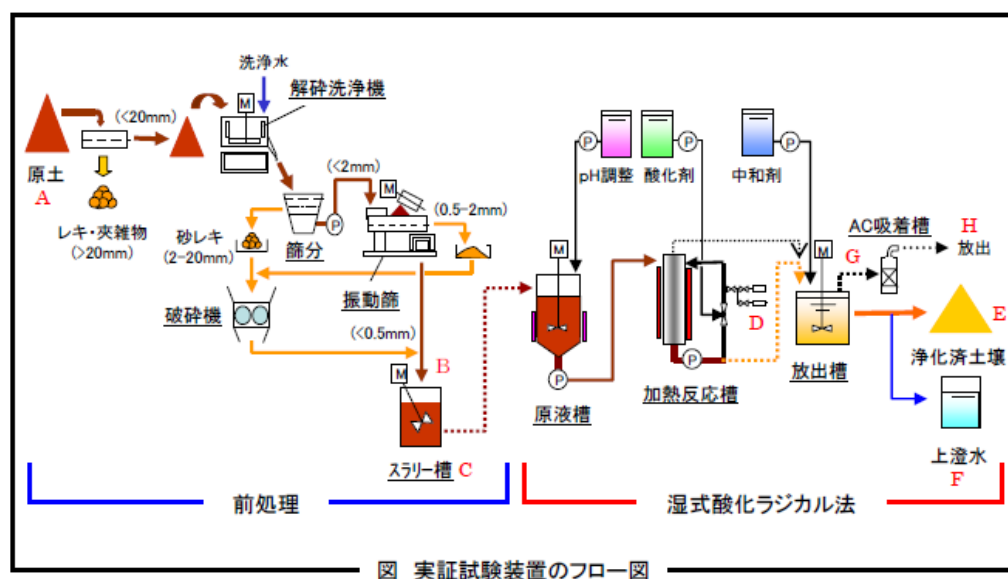


圖2-18 溶劑抽出處理流程[\(荻藤徹等，2003\)](#)

2. 濕式氧化游離法：

過氧化氫(氧化劑)在加溫加壓（150~200°C、1~2 Mpa）之條件下進行反應會分解生成OH自由基，藉由OH自由基之氧化力，將土壤中戴奧辛類污染物進行氧化分解(如圖 2-19 所示)。模組驗試結果顯示反應溫度 185~200°C、氧化劑添加量 250~500 mg之條件下，戴奧辛類污染物原濃度 1,700~2,300 pg-TEQ/g之污染土壤，處理後濃度降為 13~39 pg-TEQ/g (日本環境省，2007)。



A: 原土 B: 解碎後土壤 C: 解碎後土壤排水 D: 途中經過土壤 E: 處理済土壤 F: 處理後上澄水 G: 吸着槽入口ガス H: 吸着槽出

圖2-19 濕式氧化游離法處理流程(日本環境省，2007)

3. 金屬鈉脫鹵化技術

針對污染土壤進行粒徑調整、乾燥之前處理工程後，添加金屬鈉與觸媒，並進行粉碎、混合攪拌，在不加熱、缺氧及常壓條件下，戴奧辛類污染物與鈉接觸後，會將戴奧辛類化合物中之氯與氫進行置換，使其無害化(Bölsing, 2000)，金屬鈉脫鹵化反應器如圖 2-20 所示。金屬鈉添加量 0.05~0.5%、觸媒添加量 0.05%、粉碎混合時間 30 分鐘、養護時間 30~60 分鐘之條件下，戴奧辛污染物原濃度 4,800 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降為 2.3~17 pg-TEQ/g (岡田俊也等，2003)。目前該技術已成功應用於日本港灣受戴奧辛污染之底泥整治工程(国土交通省北陸地方整備局新潟港灣空港技術調査事務所，2005)。

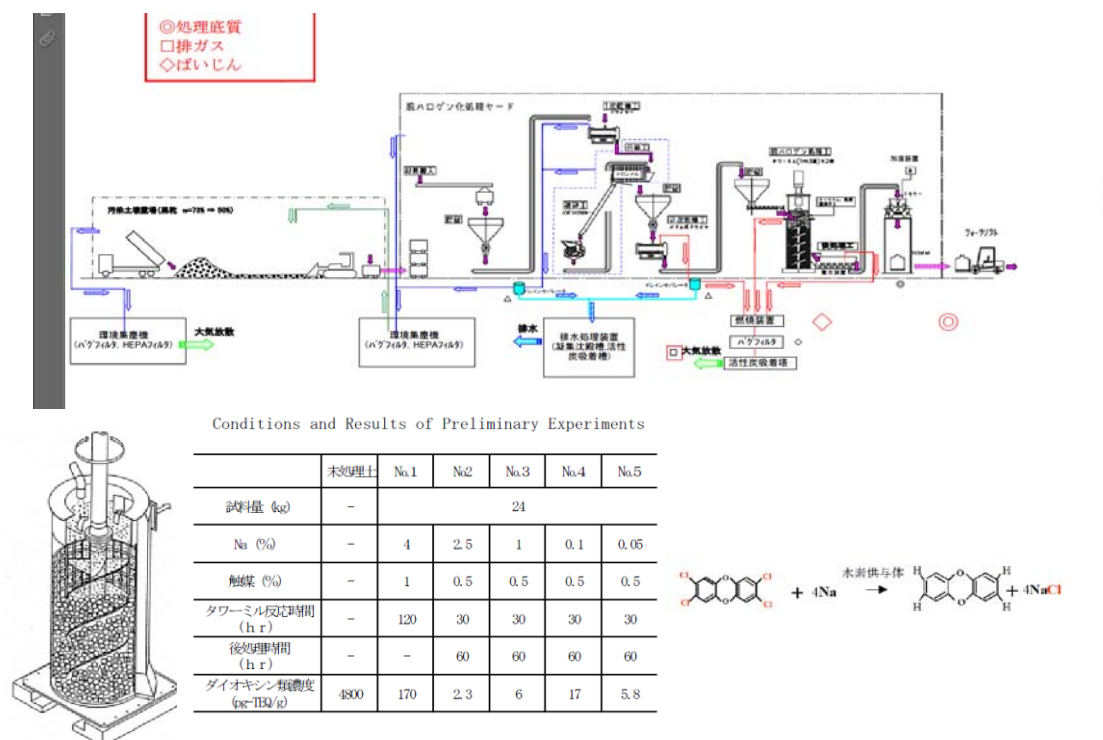


圖2-20 金屬鈉脫鹵化技術處理流程(岡田俊也等，2003)

4. Base Catalyzed Decomposition (BCD)

鹼性催化分解法在 90 年代主要應用於處理絕緣油中之多氯聯苯，處理程序如圖 2-21 所示，通過添加油料(重燃料油或精煉的石蠟油)、鹼劑(氫氧化鈉或碳酸氫鈉)和催化劑(專利技術)進行化學反應程序，將污染物中的氯原子取代，降解為較不具危害性或無危害性的物質(CMPS & F，1997)。近年來BCD結合熱處理，藉由 100~350°C條件下所產生的高活性氫原子將難分解的鹵素污染物可進行脫氯反應(UNEP, 2004)。油料和催化劑可以回收重複使用，化學反應所產生的氣體自反應槽排出後，經冷凝，並以活性碳進行處理。處理後的土壤經水洗，移除殘留的添加劑，於脫水後即可回填於場址內。該技術最著名的整治案例為澳洲雪梨 2000 年奧運場地Homebush Bay之戴奧辛整治工作，熱處理溫度則提高至 350°C。

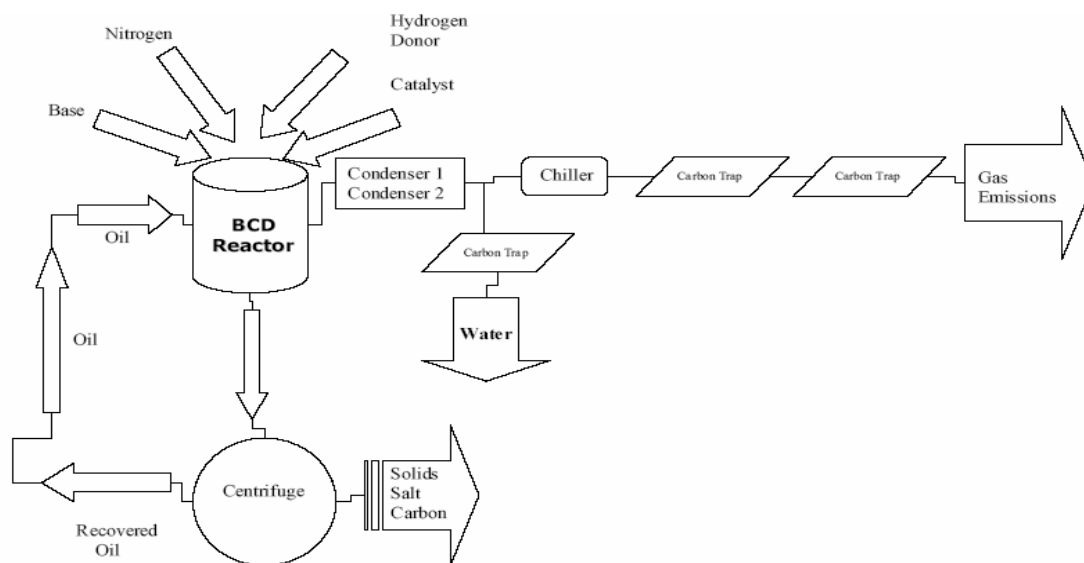


圖2-21 BCD 處理技術流程(UNEP, 2004)

2.3.3 熱脫附技術

傳統處理土壤戴奧辛污染之方法為高溫熱處理法，在有氧狀況下一般處理溫度高達 1000°C （二次燃燒室），戴奧辛的破壞去除效率可達 99.9% 或更高，但所需的處理成本高，後續新穎熱處理技術大多以間接熱脫附及熱裂解處理技術搭配後續的戴奧辛類污染物無害化技術，包括熔融固化、添加金屬鈉脫氯、水蒸氣分解、加熱氧化/還原、濕式氧化游離等方式。熱脫附法用於將附著於固體物質之有害性有機污染物揮發，脫附後的有機物需要利用其他系統再處理。熱脫附系統包括廢棄物預先處理及進料單元，熱脫附室、排氣冷凝、分離及處理系統。熱脫附系統將污染物自土壤中分離出來，在熱脫附室加熱，將水分、有機物及部分金屬揮發，藉由氣流或真空系統將揮發後的水分及污染物送入廢氣處理系統。本文僅針對有實場處理經驗之熱脫附技術進行介紹，提供未來國內土壤污染整治工作之參考，分述如下：

1. 間接熱脫附技術（TPS）結合熔融固化（GeoMelt）之處理法

間接熱脫附技術(TPS)結合熔融固化(GeoMelt)之處理程序如圖 2-22 所示，污染土壤在減壓之環境下以 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之溫度間接加熱，使戴奧辛類污染物自土壤揮發、分離，排氣中所含之戴奧辛類污染物再以水洗處理凝集成污泥，後續的熔融固化技術是將含戴奧辛類污染物之凝集污泥通電，以高熱進行熔融固化，使戴奧辛類污染物進行分解、無害化(Nakashima et al., 2007)。2004 年 3 月

該技術已成功應用於大阪府豐能郡能勢町地區受戴奧辛類污染土壤的整治工程，TPS技術在 700°C 溫度下，以 2 ton/hr 之處理速度處理戴奧辛類污染物原濃度為 $1,600\sim 6,400\text{ pg-TEQ/g}$ 之污染土壤，處理後濃度降為 10 pg-TEQ/g 以下；而熔融固化技術則可將原濃度為 $2,900\text{ pg-TEQ/g}$ 之污泥餅，經處理後成為熔融固化物，其戴奧辛類污染物濃度低於可定量之最低濃度(日本環境省，2003)。

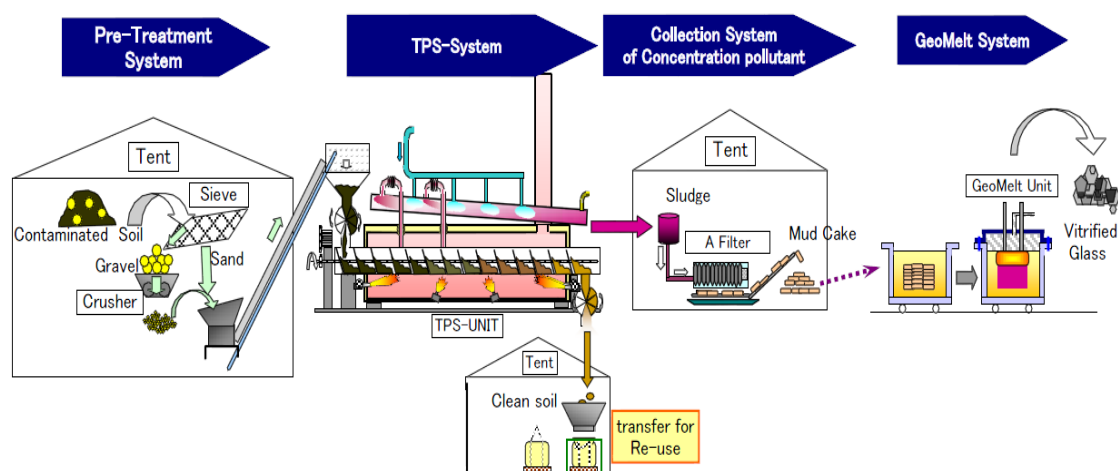


Fig1. TPS+GeoMelt method flow

圖2-22 間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程(Nakashima et al., 2007)

2. 間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理法

間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理程序如圖 2-23 所示，污染土壤以 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之溫度間接加熱，使戴奧辛類污染物自土壤揮發分離，間接熱脫附工程以 660°C 、水蒸氣分解工程在 $1,100^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 19\text{ kg/hr}$ 之處理速度條件下，戴奧辛類污染物原濃度 $1,500\sim 350,000\text{ pg-TEQ/g}$ 之污染土壤樣品，處理後濃度降為 $2.0\sim 35\text{ pg-TEQ/g}$ 。而抽出之氣體再以 $1,100^{\circ}\text{C}$ 水蒸氣進行 3 秒鐘以上之間接加熱，戴奧辛類污染物會產生熱分解反應，經水蒸氣分解後的煙道戴奧辛排氣濃度為 $0.017\sim 1.1\text{ ng-TEQ/Nm}^3$ ，再經濕式洗滌塔及活性炭處理後則可降至 $0.0040\sim 0.045\text{ ng-TEQ/Nm}^3$ (日本環境省，2003)。

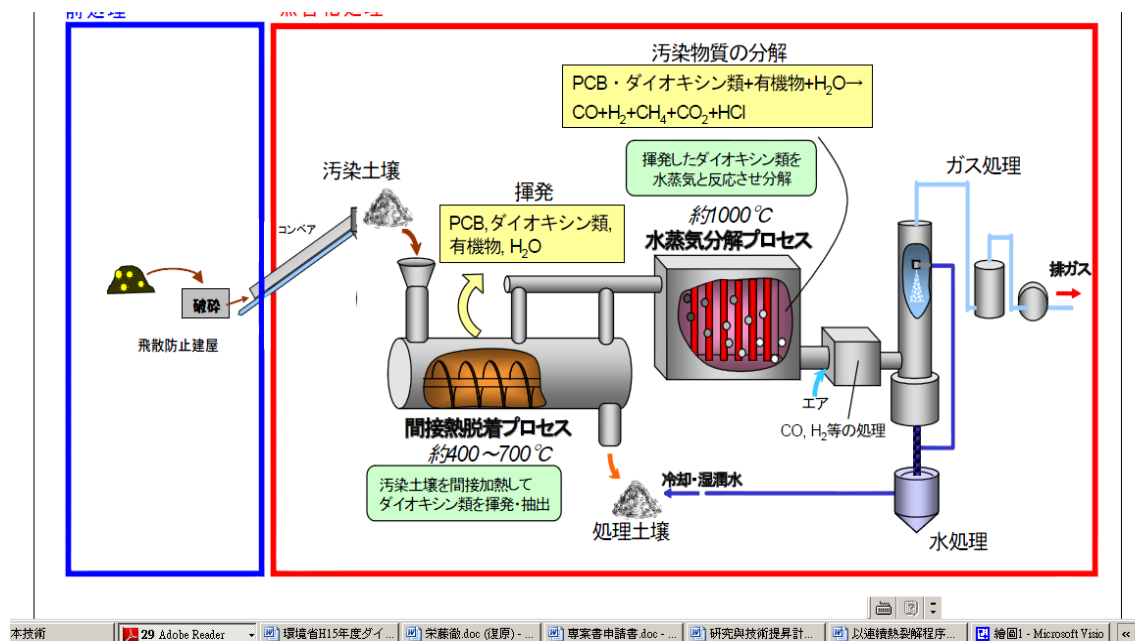


圖2-23 間接熱脱附結合水蒸氣分解之處理流程(日本環境省，2003)

3. In-Pile Thermal Desorption & In Situ Thermal Desorption :

ISTD和IPTD皆以熱傳導加熱 (Thermal conduction heating, TCH) 系統搭配蒸汽回收處理系統，差別在於不同的「現場類型」進行熱脫附處理程序(Heron et al., 2010)，如圖 2-24 及圖 2-25 所示。IPTD/ISTD藉由將加熱井 (Heater well) 及氣流抽引井(Heater-vacuum well)以垂直或水平陣列方式裝設在受污染的土壤場址，加熱井的溫度可達 1500°F (750~800°C)，廢熱可再回收使用，降低電力成本。由圖 2-26 之測試參數及實廠測試剖面圖顯示加熱井之間的溫度分布必須在 325°C才有利於戴奧辛類化合物的脫附/熱解 (在缺氧的情況下)，再藉由氣流抽引將揮發後的水分及污染物送入廢氣處理系統中。IPTD技術將應用於清理越南峴港機場地區受戴奧辛污染的區域(Sorenson et al., 2011)，由於該系統可長時間操作，適於極高濃度的戴奧辛污染場址整治 (如表 2-7 所示)。

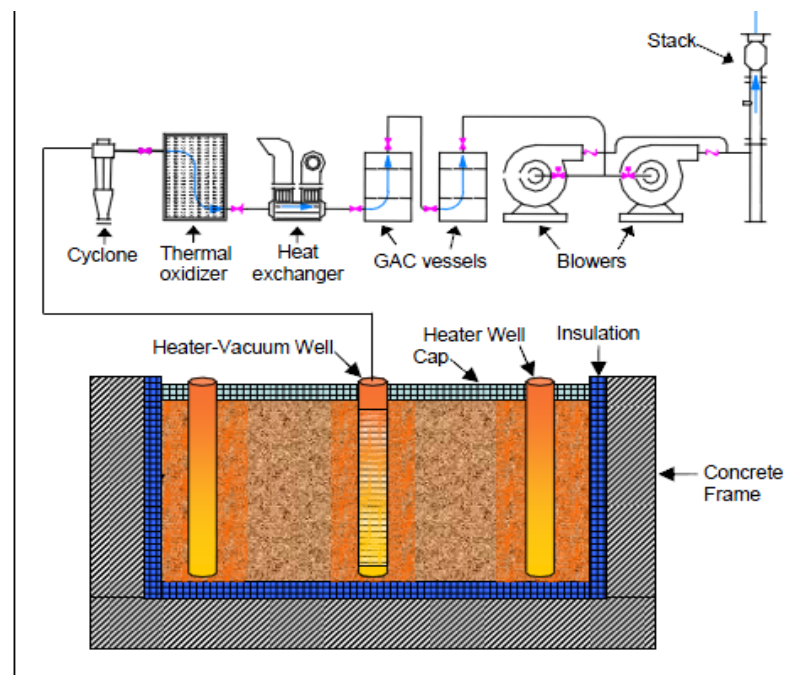


Figure 1. IPTD Testing Setup and Principle.

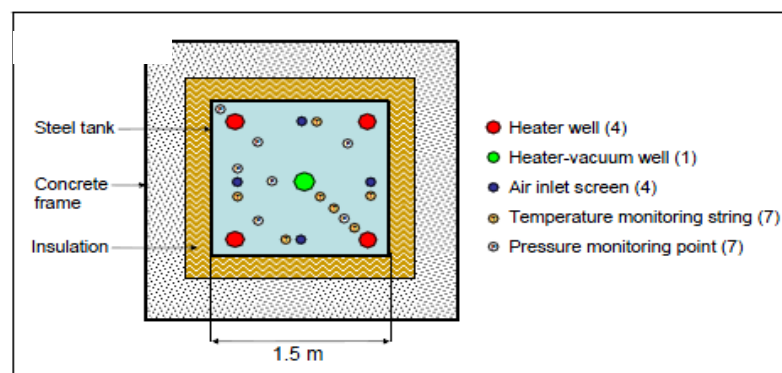


Figure 2. IPTD Cell Plan View.

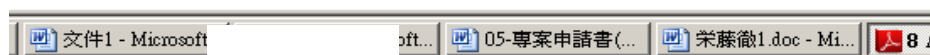


圖2-24 IPTD Testing Setup and Principle (Heron et al., 2010)

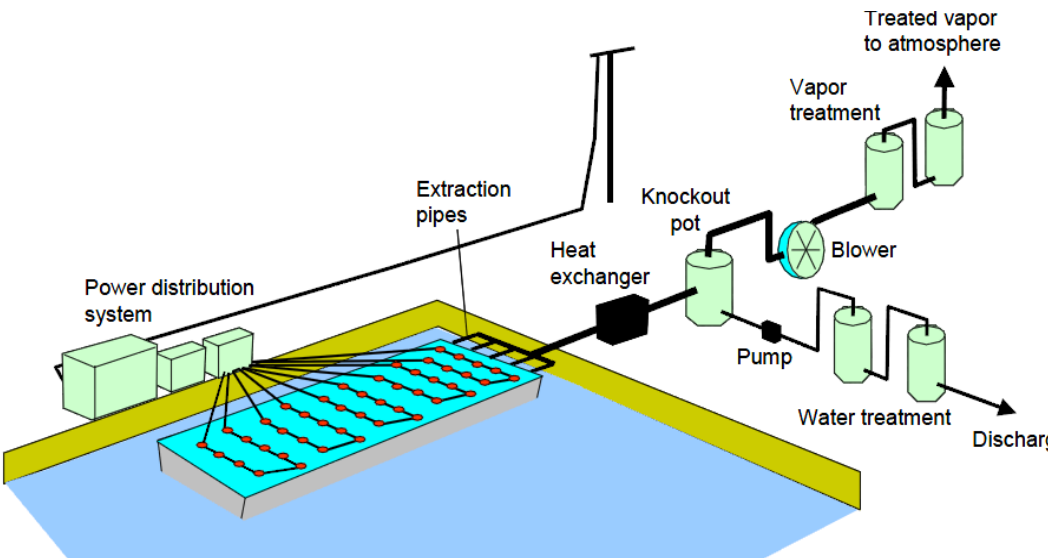


圖2-25 IPTD Process Schematic (Heron et al., 2010)

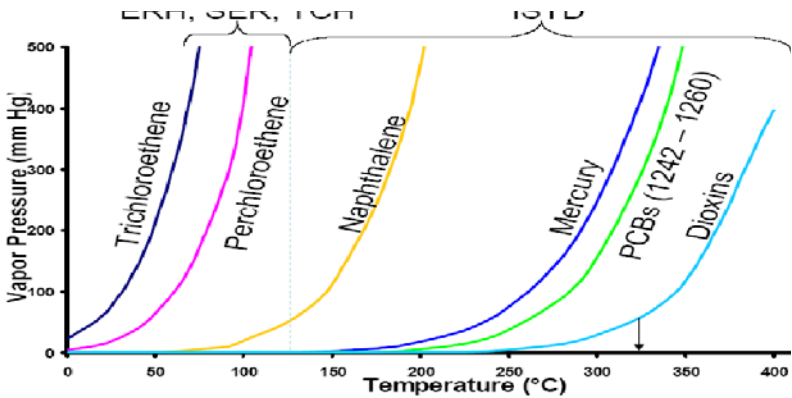


Figure 2: Vapor pressures versus temperatures and environme contaminants that can be treated using thermal methods.

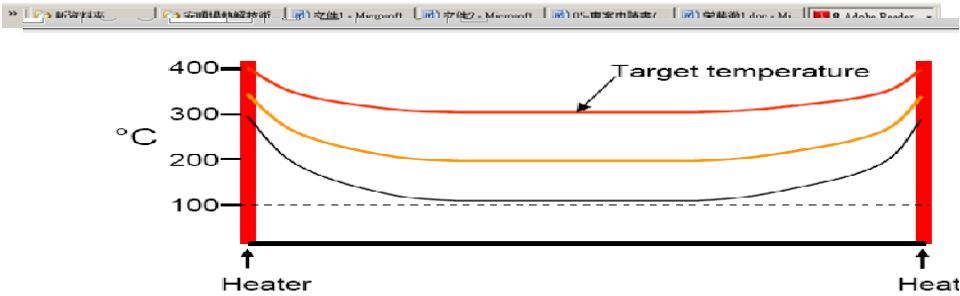


Figure 3: Temperature distribution between heater wells.

圖2-26 Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil. (Heron et al., 2010)

表2-7 Summary of IPTD treatability study results (TEQ; ppt) for Da Nang airport sediment and soil (Sorenson et al., 2011)

	Sediment A TEQ (ppt)	Sediment B TEQ (ppt)	Sediment C TEQ (ppt)	Soil A TEQ (ppt)	Soil B TEQ (ppt)	Soil C TEQ (ppt)
Baseline	6350	6630	7850	158,000	163,000	153,000
7 days	2.45	3.35	4.27	11,300	19,500	17,500
10 days	-	-	-	937	984	1,050
14 days	-	-	-	392	2,910	360
21 days	-	-	-	81.1	113	134

2.4 熱裂解技術的發展與應用

熱裂解法可降解土壤中之戴奧辛，此法是一種在缺氧狀態下，於特定溫度使戴奧辛發生脫氯與破壞的處理方式，其可降低土壤中戴奧辛濃度，經處理後的土壤除了掩埋外，亦增加再利用之可能性。就熱裂解系統而言，溫度是最重要的操作參數，以戴奧辛為例，在有氧狀態下，溫度需大於 600°C 才有破壞反應出現(Vogg and Stieglitz, 1986)。Hagenmaier et al. (1987)藉由五氯酚合成OCDD，再將OCDD進行脫氯反應（5 min, 300°C），結果指出formation 和destruction/dechlorination反應是同時進行。為了對上述分解/脫氯程序有進一步的了解，國外學者研究顯示缺氧條件下於 300°C 戴奧辛類化合物即有脫氯反應進行(Stieglitz and Vogg, 1987；Schetter et al., 1990；Takasuka et al., 1994; Colliana et al., 1995)。而Addink et al. (1996)更針對 1,2,3,4,7,8-HxCDD 單一物種進行脫氯反應，顯示在無氧、218°C、30 min 條件下約有 35% 的 1,2,3,4,7,8-HxCDD 脫氯形成 4~5 氯PCDDs，溫度愈高，脫氯反應速率愈快，且脫氯/分解反應中 2,3,7,8-鍵結之PCDDs 相對於其他物種較為穩定。Taniguchi et al. (1996)亦應用脫氯/分解反應去除絕緣油（KC-300）中的PCBs，結果顯示在 330°C、120 min 條件下對PCBs 去除效率可達 99.999%（由 37,000 ppm 降至 <0.2 ppm）。此外，Addink and Olie (1995)發現在沒有氣流流過的狀態下進行熱裂解，飛灰中戴奧辛生成速率較有氣流流過的狀態要高，推測其原因可能是氣流可將飛灰中之氧帶走，避免氧參與戴奧辛的生成反應。反之，若在氣流中添加氧氣，則將造成戴奧辛的生成，其中又以氧含量為 5~10% 時之生成量最顯著。

1. 低溫熱解技術應用於飛灰處理

戴奧辛低溫熱解技術於實場應用方面，[Ok et al. \(1991\)](#)建立一連續熱裂解系統（如圖 2-27 所示），以處理靜電集塵器所收集之飛灰，並探討飛灰中戴奧辛之脫氯反應，此連續熱裂解系統並已實際應用於實場。實驗結果顯示當溫度達 470°C ，反應時間 15 分鐘以上，脫氯效率可達 100%。此外，[Ishida et al.\(1998\)](#)應用低溫熱解技術去除含戴奧辛之MSWI集塵灰（如圖 2-28 所示），研究結果顯示於 330°C 、120 min、 $\text{O}_2 < 0.01\%$ 的條件下，集塵灰中的戴奧辛去除效率可達 90%，且操作溫度愈高，對戴奧辛的分解速率愈快（如圖 2-29 所示）。[Misaka et al. \(2006\)](#)使用實驗室模組，針對醫療廢棄物焚化飛灰進行真空熱裂解研究，結果指出 (1)溫度大於 650K，真空操作 4 小時，可有效去除飛灰中超過 99%的戴奧辛（毒性濃度）；(2)透過脫氯及水解反應，可減少戴奧辛於高溫下之生成量；(3)無任何戴奧辛於液態氮冷卻管中生成。

在國內研究方面，本研究群所建立的連續熱裂解系統，在操作溫度 350°C 、停留時間分別為 20、25 及 40 分鐘時，PCDD/Fs平均毒性去除率分別為 99.44% (N=3)、99.76% (N=3)、99.84% (N=4)；PCBs平均總毒性去除率分別為 97.26% (N=3)、98.25% (N=3)、99.43% (N=4)，顯示隨著停留時間的增加去除效率亦隨之提昇，經熱裂解處理後之飛灰戴奧辛濃度均低於 1.0 ng I-TEQ/g 之管制標準([陳清輝，2011](#))。

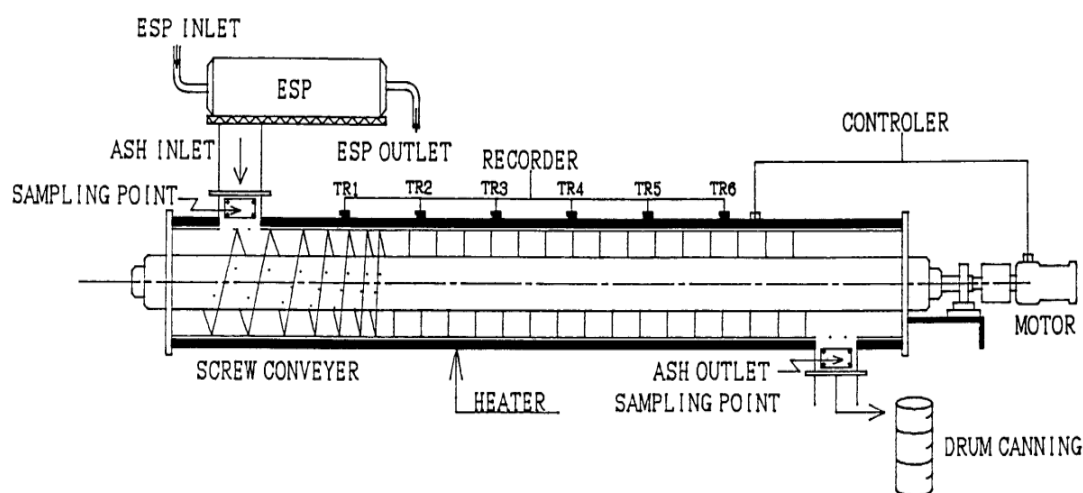


圖2-27 飛灰連續熱裂解處理系統(Ok et al., 1991)

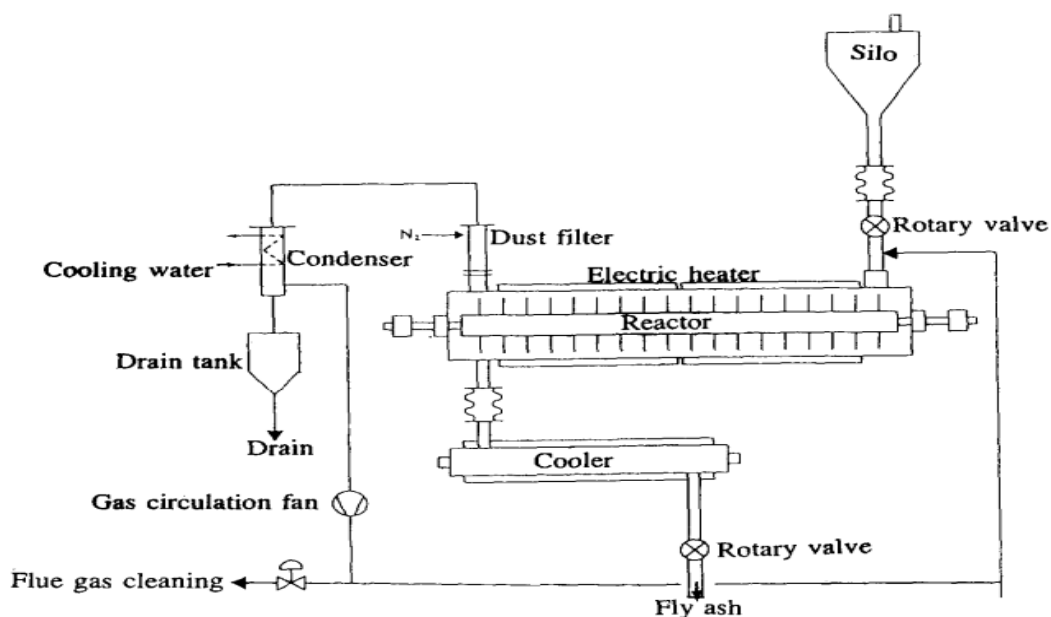


圖2-28 飛灰連續熱裂解反應器和淬冷設備之結構(Ishida et al., 1998)

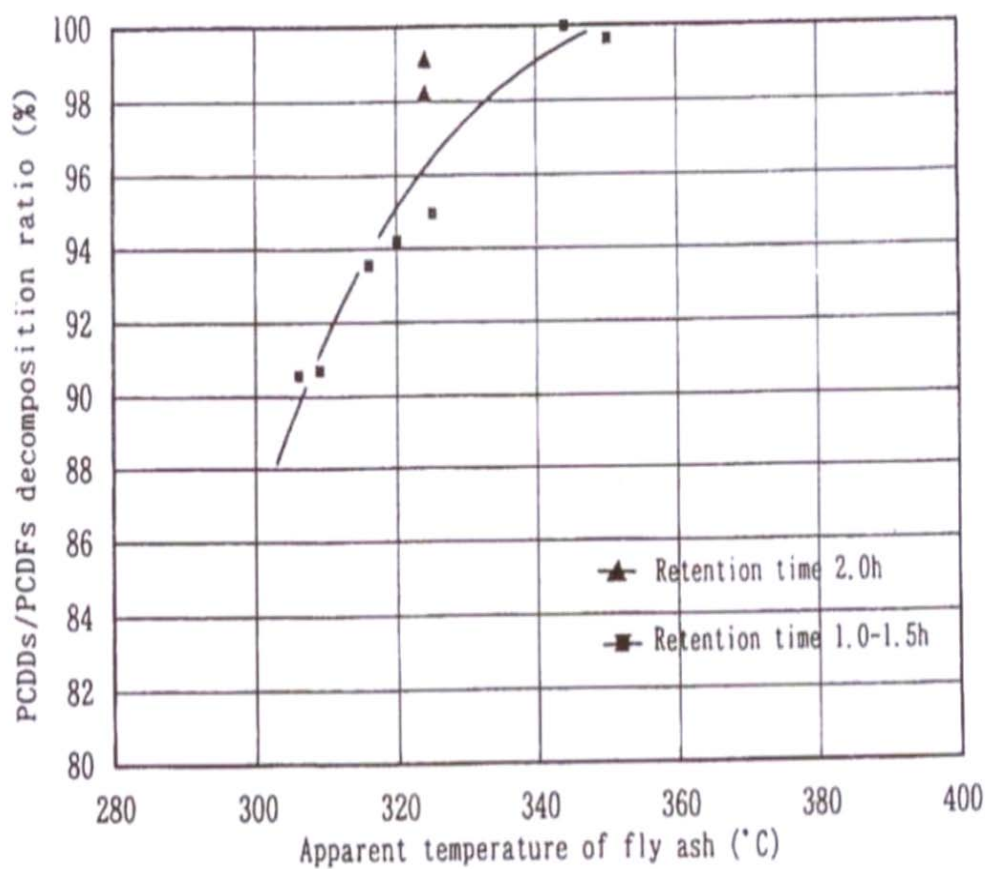


圖2-29 熱解反應對集塵灰戴奧辛去除效率與操作溫度之關係(Ishida et al.,1998)

2. 低溫熱解技術於空氣污染控制設備的應用

現階段國內廢棄物焚化爐大多採以活性碳注入技術(ACI)降低戴奧辛之排放量，由於僅是「相的轉移」，僅能治標，對往後的飛灰處置有深遠的影響，環保署已針對灰渣管制戴奧辛濃度，對現有採用ACI技術之污染排放源勢必造成衝擊。而本研究團隊發展的分層式流體化活性碳床之控制技術，除可有效去除煙道排氣中戴奧辛，若在活性碳床底部串接一套熱解/再生系統 (Regenerator)，在高溫及缺氧條件下，將活性碳表面的戴奧辛予以分解或轉化。目前最新的流動床式之活性碳吸附程序 (Moving bed activated carbon, MBAC) 是加裝活性碳熱解/再生系統 (Regenerator)，藉由高溫缺氧條件下將吸附於活性碳表面的戴奧辛予以分解或轉化，接著再將活性碳返送回MBAC中，其操作流程及設備如圖 2-30 所示。Kawakami et al. (1999)研究指出當活性碳回收設備之操作溫度設定為 400~450°C，停留時間為 2~4 小時，可將吸附於活性碳表面的戴奧辛予以破壞分解，活性碳中的戴奧辛濃度可由 7.0 ng-TEQ/g降為 0.021 ng-TEQ/g。

在國內研究方面，本研究群所建立的流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統，實場試驗成果顯示對於煙道排氣中戴奧辛的去除效率可達 99.9%以上，由於實場操作存在相當多的不確定因素，特別是煉鋼產業容易有戴奧辛濃度或廢氣流量變動性過大的問題。因此，採用分層式流體化活性碳吸附床可確保戴奧辛出口濃度降至 0.1 ng-TEQ/Nm³以下，以符合世界最嚴格之戴奧辛排放標準。在活性碳熱解/再生系統方面，圖 2-31 顯示在無氧條件下隨操作溫度升高及NaOH添著比率的增加，對戴奧辛的分解效率愈高。根據Lundin and Marklund (2005)針對三種不同來源 (BF、ESP及Cyclone) 之飛灰進行成份分析及戴奧辛熱裂解效率測試，發現pH值越高，Na₂O成份越高，戴奧辛之熱裂解效率越好，在 300°C操作 2 小時即可達到 96%之高效率。Weber et al. (1998)研究亦顯示Ca(OH)₂之添加對飛灰中PCDD/Fs的分解有顯著的效果。此外，Weber et al. (2002)更廣泛比較添加各種不同金屬氧化物對戴奧辛熱裂解之影響，結果指出Ca(OH)₂對戴奧辛具有破壞之潛勢，在低於 260°C之缺氧狀態下，即有破壞之效果。本研究推論可能與添加的鹼性物質種類及活性碳pH值改變有關，但其主要的抑制機制目前仍尚未完全釐清，尚待學術界深入探討。

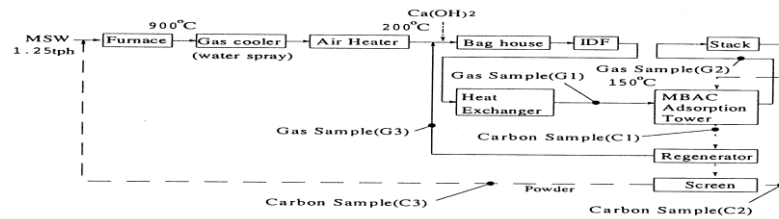


Fig. 1 Process flow diagram

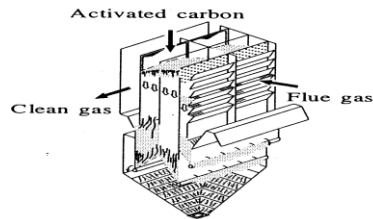


Fig. 2 MBAC adsorption tower (MBAC: moving bed activated carbon)

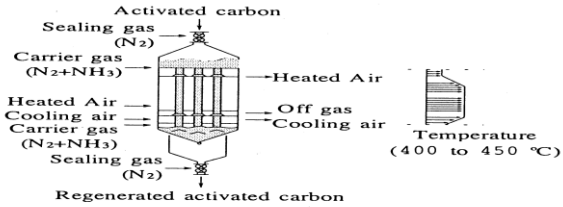


Fig. 3 Regenerator

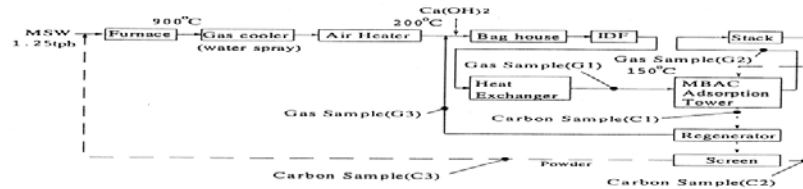


Fig. 1 Process flow diagram

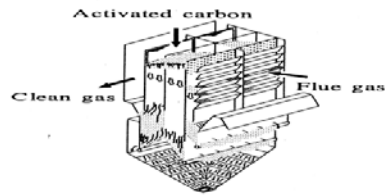


Fig. 2 MBAC adsorption tower (MBAC: moving bed activated carbon)

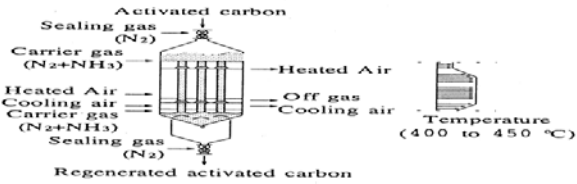


Fig. 3 Regenerator

圖2-30 MBAC 之處理程序及相關設備(Kawakami et al.,1999)

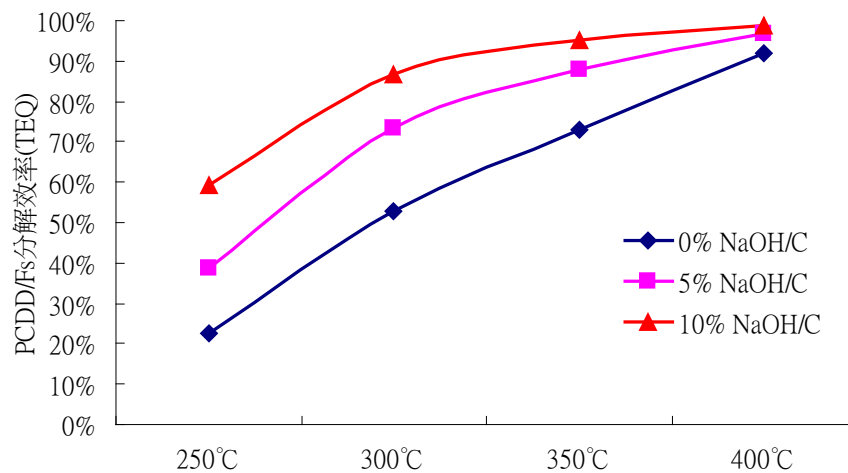


圖2-31 熱解反應之操作溫度與 PCDD/Fs 去除效率之關係(張木彬等, 2009)

3. 低溫熱解技術於土壤污染整治工程

目前日本已有實際應用熱裂解技術於土壤戴奧辛類污染場址整治案例可供參考，茲分述如下說明：

- A. 還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理法（如圖 2-32 所示）：污染土壤在填充氮氣之還原狀態下，以 550~600°C之溫度間接加熱，使戴奧辛類污染物進行熱分解，以 500°C溫度、100 kg/hr之處理量下，可使戴奧辛類污染物原濃度為 3,100 pg-TEQ/g之土壤污染物濃度降至 0~0.022 pg-TEQ/g。而排氣中含有未分解之戴奧辛類污染物則以油洗滌裝置進行回收，在回收油中添加含金屬鈉之反應藥劑以進行脫氯、無害化之處理(日本環境省，2003)。

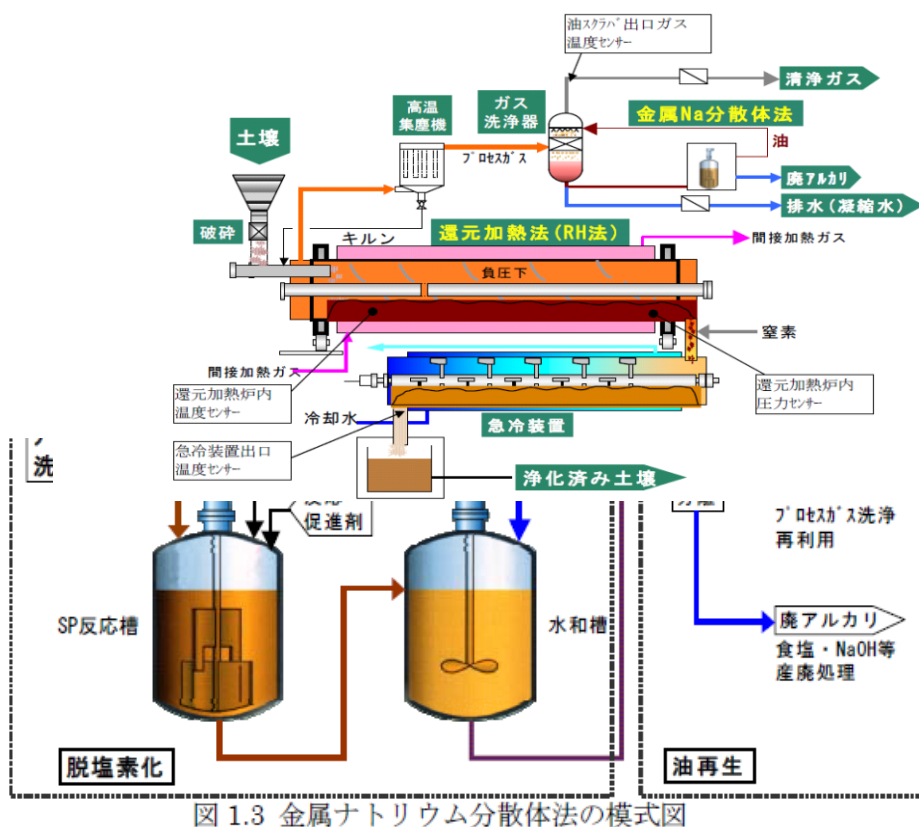


図 1.3 金属ナトリウム分散体法の模式図

実証調査について

圖2-32 還元加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程(日本環境省，2003)

- B. TATT工法（圖 2-33）：經過分級、洗淨之污染土壤乾燥後，於減壓還原加熱裝置中，加熱（爐壁面溫度 600°C 以上）數分鐘至 1 小時，將戴奧辛類污染物脫氯與熱解無害化，而抽出氣體再以 $1,100^{\circ}\text{C}$ 水蒸氣進行 2 秒鐘以上之間接加熱，去除煙道排氣中的戴奧辛類污染物。減壓還原加熱工程在溫度 600°C 以上、處理速度 $50\sim 100\text{ kg/hr}$ 之條件下，戴奧辛類污染物原濃度 $1,900\sim 27,000\text{ pg-TEQ/g}$ 之污染土壤，處理後濃度降為 $0.39\sim 12\text{ pg-TEQ}$ (国土交通省，2006)。
- C. MOTSOC工法（圖 2-34）：污染土壤經過洗淨分級後，於間接加熱 爐內，在氧氣缺乏之狀態下加熱脫氯以使土壤中戴奧辛類污染物無害化，而抽出氣體再以觸媒塔去除煙道排氣中的戴奧辛類污染物。MOTSOC 工法在溫度 550°C 以上、處理速度 $100\sim 150\text{ kg/hr}$ 之條件下，原戴奧辛類化合物濃度為 980 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降至 $0.0053\sim 0.62\text{ pg-TEQ/g}$ (日本環境省，2003)。

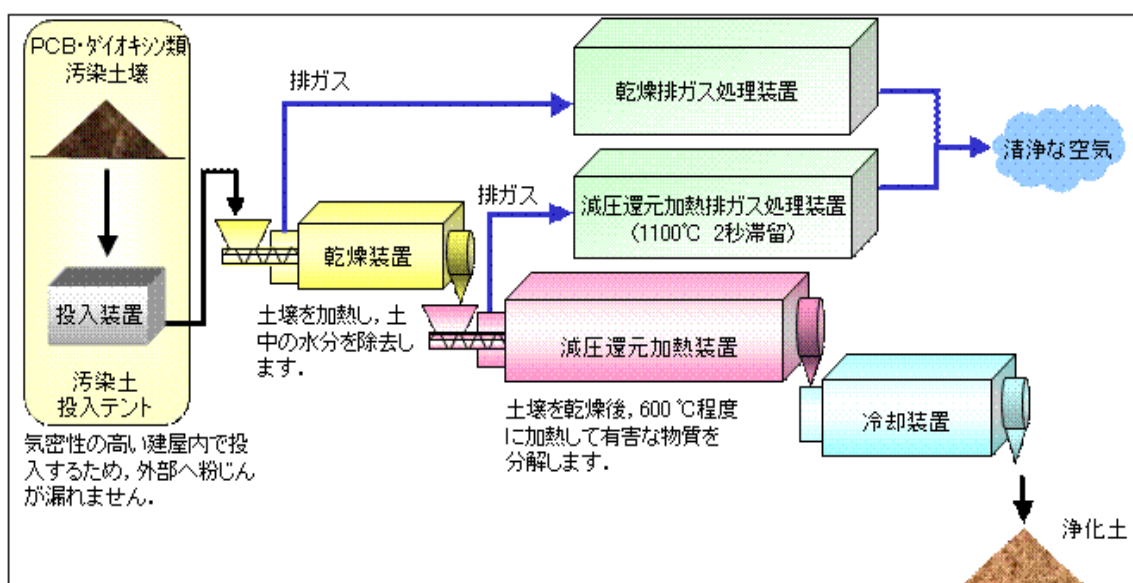


圖2-33 TATT 工法之處理流程流程(国土交通省，2006)

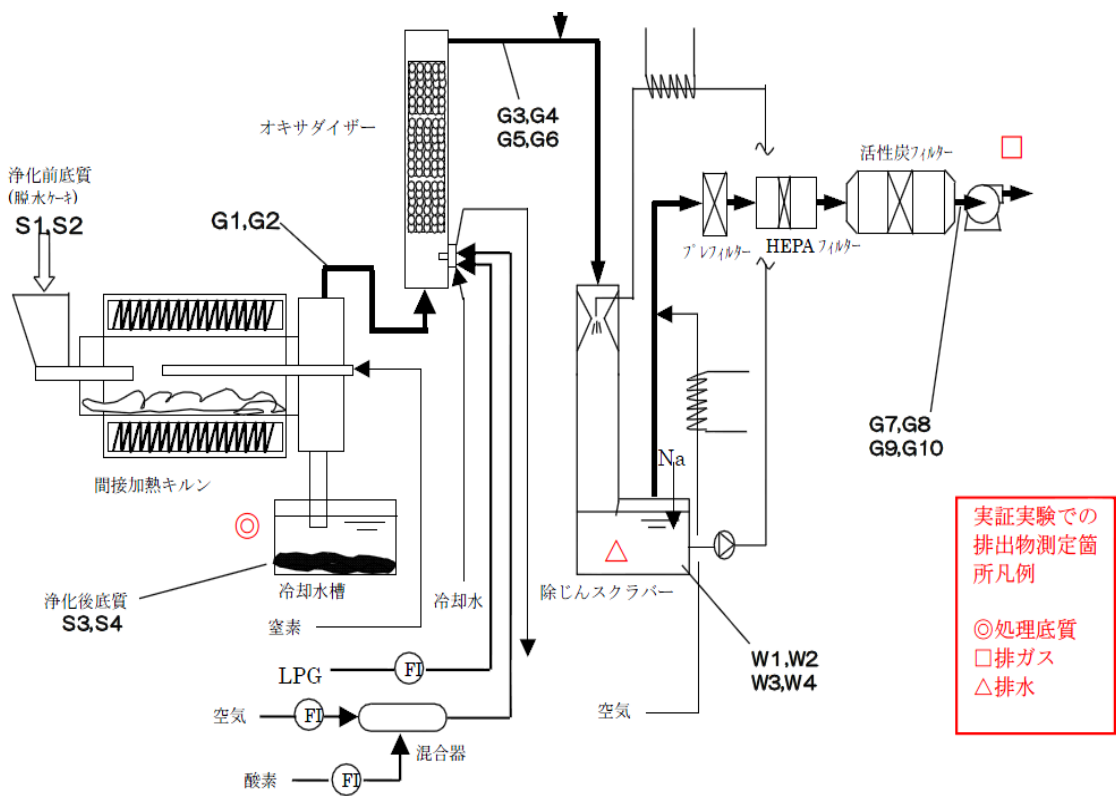


図 4-11 No.11 MOTSOC-Sd (モトソック・エスディー)

圖2-34 MOTSOC 工法之處理流程流程(日本環境省，2003)

第三章 研究方法

3.0 章節摘要

本章詳述本研究所採用之熱裂解系統及其尾氣處理之建構概念與操作程序。另針對本研究使用之採樣、分析方法逐一說明。

採用之檢測方法如下列所示：

NIEA A807.75C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法

NIEA A808.74C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法

NIEA A302.73C 排放管道中重金屬檢測方法

NIEA M803.00B 戴奧辛類多氯聯苯檢測方法－氣相層析／高解析質譜法

NIEA M317.03B 土壤、底泥及廢棄物中總汞檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法

3.1 實驗設計與流程

本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，藉由本研究群自主研發的連續熱裂解模組進行試驗，嘗試在不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除效率進行系統性的評估。後段空氣污染控制技術方面，則採用本研究群最新研發的驟冷塔進行氣相汞的回收，再藉由流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統針對氣流中戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞，以期達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛及汞殘留於環境中。本計畫之研究流程如圖 3-1 所示。

3.2 連續熱裂解結合流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統之處理技術

3.2.1 連續熱裂解模組

本研究群於 2009~2012 執行國科會「以連續熱裂解程序降解飛灰戴奧辛之系統建立與評析」期間已建立 連續式飛灰熱裂解處理系統，包含流量控制系統、連續進料系統、熱解模組及集塵設備（如圖 3-2 所示），分述如下：

- A. 流量控制系統：本系統使用氮氣鋼瓶，並藉由質量流量控制器控制進流流量，以模擬在缺氧環境下進行熱裂解實驗，在加熱前先通入氮氣，俟其達平衡後再加熱，氮氣流量控制在 1~10 L/min。
- B. 連續土壤進料系統：透過定速馬達之帶動，將土壤以定流量方式送入熱裂解區塊中進行熱裂解測試。

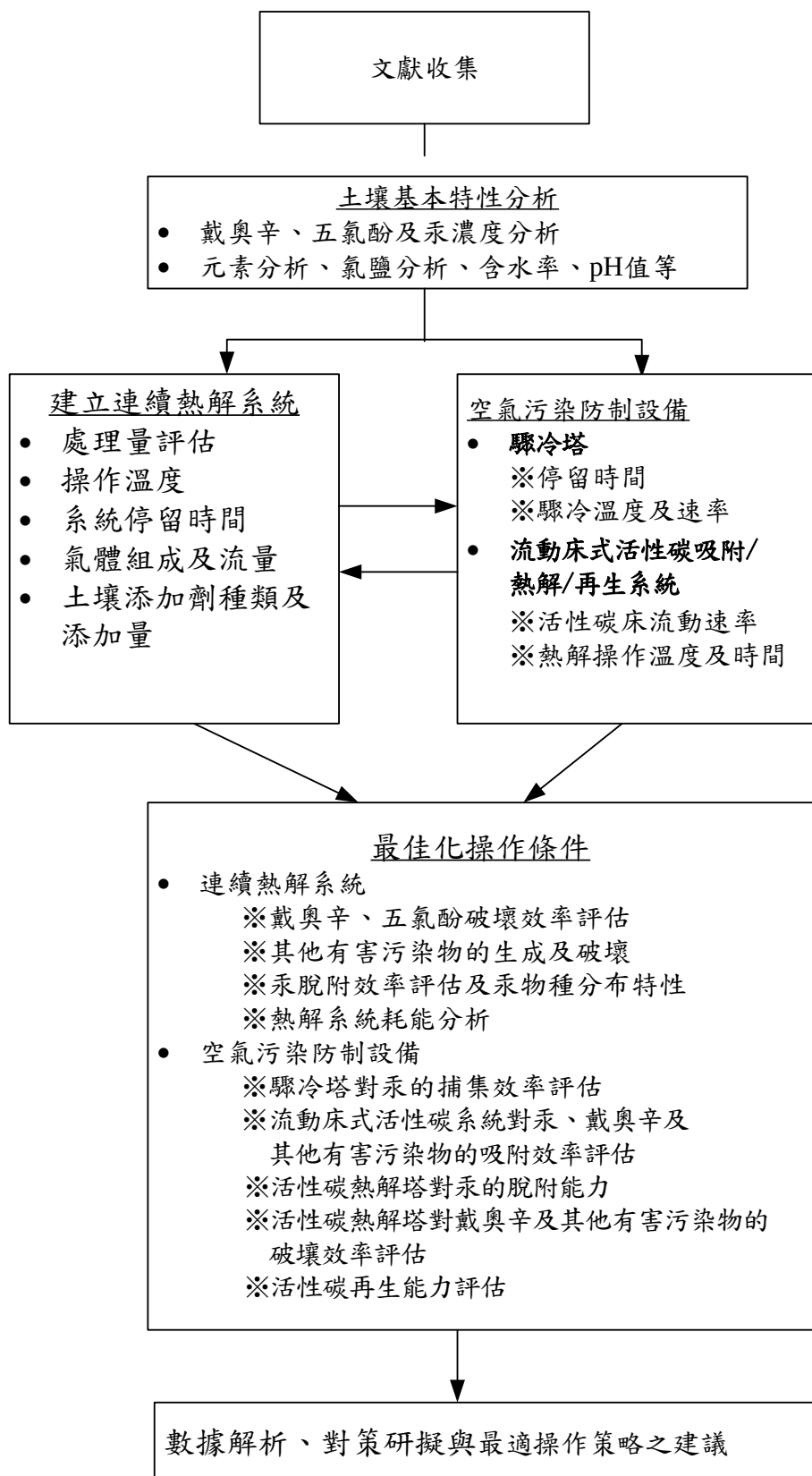


圖3-1 研究設計流程圖

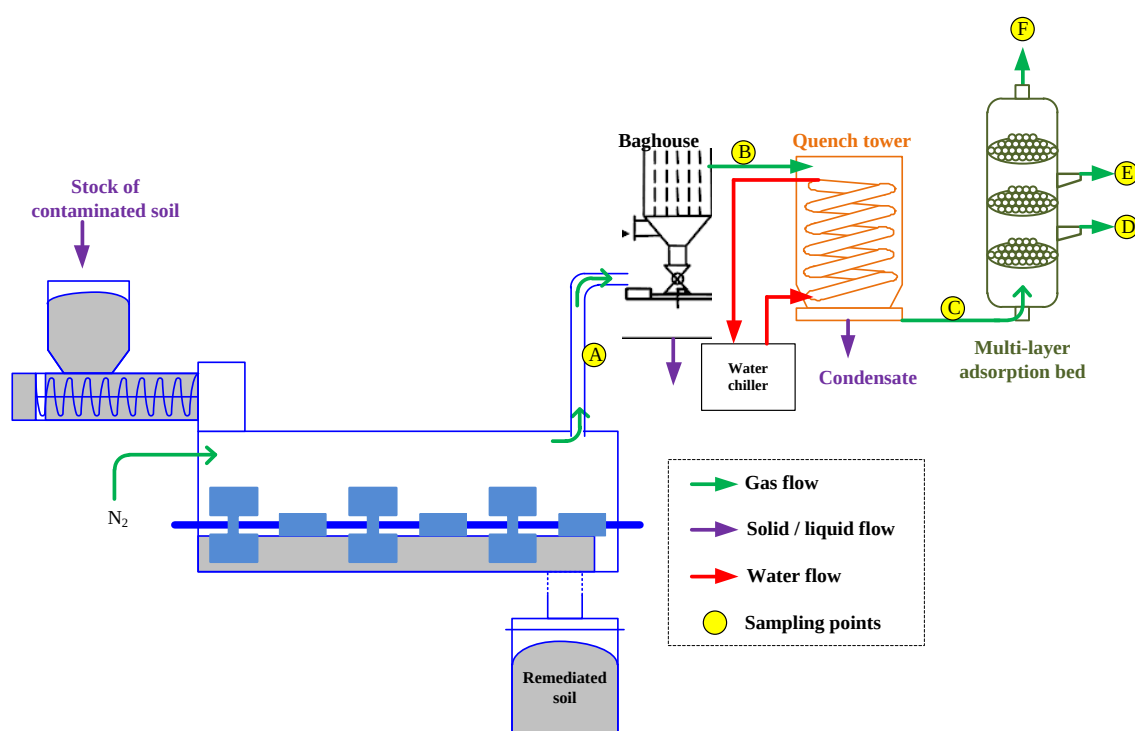


圖3-2 連續熱裂解結合流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統之處理流程

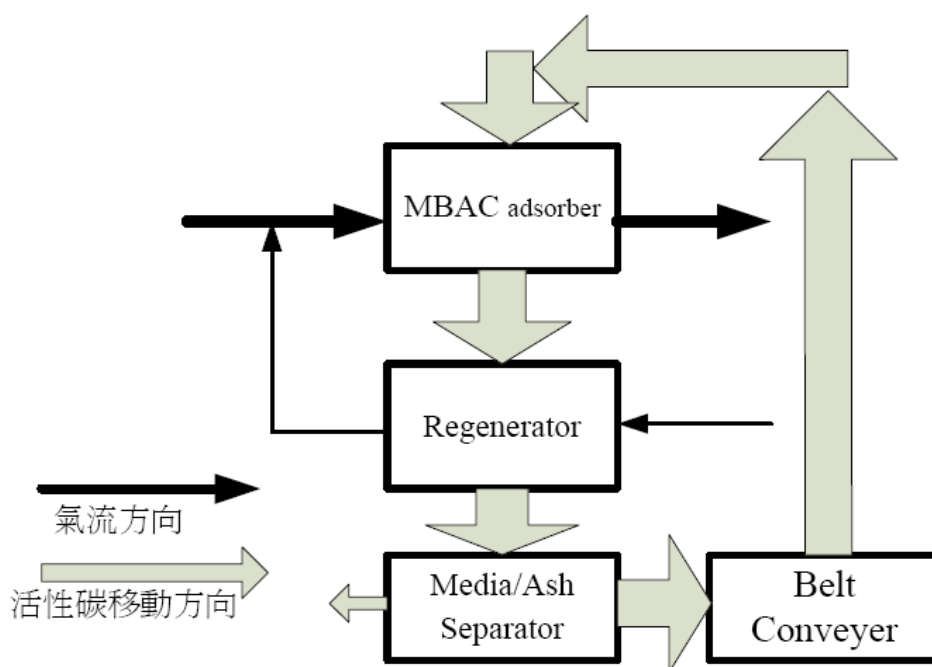


圖3-3 流動式活性碳吸附床結合再生系統之系統配置

- C. 熱解模組：土壤自進料系統中進入此區，並透過攪拌葉片之帶動，對進料土壤同時進行攪拌及傳送，隨著葉片之帶動及載流氣體之流動，土壤中的戴奧辛及其它有機質將因熱解作用分解或氣化，飛灰則被帶入出料系統，氣化產物則隨載流氣體帶至氣體出口。
- D. 集塵設備：採樣袋濾式集塵技術，捕集排氣中的粒狀物，收集後再送至土壤進料系統。

3.2.1 驟冷塔模組

由於石化安順場址受污染土壤含有高濃度的汞，為能有效捕集熱解系統尾氣出口的氣相汞，本研究特加設一套驟冷塔，透過冷凝機制，收集煙氣中的水份及大部的氣相汞，冷凍機之最低溫度可達-10°C。

3.2.2 流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統

「以流動床式活性碳吸附床系統去除煙道排氣中戴奧辛類化合物之研究」計畫執行期間已經建立流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統，包含流動床式活性碳吸附塔、活性碳再生塔、螺旋輸送器及床質分離器（如圖 3-2 及圖 3-3 所示），分述如下：

- A. 流動床式活性碳吸附塔：模組採分層式設計，使用球狀活性碳（Bead-shape activated carbon, BAC）進行吸附，氣體由下而上通過吸附床。
- B. 流動式活性碳吸附床與再生系統的整合：如圖 3-3 所示，流動式活性碳吸附床因重力而往下移動至再生系統中，在 300~500°C及通入高溫氮氣條件下，可將戴奧辛及其他有機污染物進行分解或轉化（脫氯）反應，因加熱脫附而出的高濃度汞蒸氣則再導入驟冷塔進行捕集。操作時間為 2~4 小時，可使吸附於活性碳表面之戴奧辛完成分解，再以床質分離器（Media/Ash Separator），利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，吸附碳再藉由螺旋輸送器進入流動床式活性碳吸附塔循環使用。

3.3 戴奧辛採樣及分析工作

3.3.1 排放管道戴奧辛及五氯酚採樣工作

文獻指出 XAD-2 樹脂本身不只是吸附戴奧辛，亦可有效吸附煙氣中其他濃度較高的有機物如 PCBs、氯酚（3 氯以上）、氯苯（3 氯以上）及 PAHs (Reinmann et al., 2006；Reinmann et al., 2008)。故本計畫之煙道戴奧辛及五氯酚採樣程序，主要是依據環保署環境檢驗所公告之「排放管道中戴奧辛及呋喃採樣方法(NIEA A807.70C)」進行煙道氣採樣。在氣固相戴奧辛樣品收集方面，煙道採樣設備前半部（front half）主要是以濾紙過濾粒狀物，藉此收集煙道氣中固相之戴奧辛及五氯酚(含採樣管之沖提液)，而後半部（back half）則以 XAD-2 樹脂吸附煙道氣中氣相之戴奧辛及五氯酚。相關採樣組裝設備如圖 3-4 所示，樣品回收程序如圖 3-5 所示。

3.3.2 煙道戴奧辛及五氯酚樣品萃取程序

依據環保署環境檢驗所公告之「排放管道中戴奧辛及呋喃檢驗方法(NIEA A808.72B)」進行，其詳細步驟說明如下：

1. 2 號樣品容器之採樣管線（二氯甲烷/丙酮）洗液樣品：將 2 號樣品容器中之採樣管線（二氯甲烷/丙酮）洗液樣品移置入 500 mL 之燒瓶內，原樣品容器再以少量二氯甲烷淋洗三次，一併收集在燒瓶內，在低於 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。
2. 3 號樣品容器之採樣管線（甲苯）洗液樣品：將 3 號樣品容器中之採樣管線甲苯洗液樣品移置入 A. 節之同一 500 mL 燒瓶內，原樣品容器再以少量甲苯淋洗三次，一併收集在燒瓶內。在約 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。此殘液中含有從採樣管及吸氣嘴淋洗下之微粒。將此濃縮液同濾紙和 XAD-2 以進行索氏萃取。
3. XAD-2 吸附管及 1 號（濾紙）容器樣品：
 - (1) 首先將索氏萃取管之上下端溶劑迴流口以玻璃棉塞住。其下連接 500 mL 燒瓶。
 - (2) 將 1 號（濾紙）容器中之玻璃纖維濾紙樣品折疊置入索氏萃取管底部，原容器以甲苯淋洗三次併入索氏萃取管內。

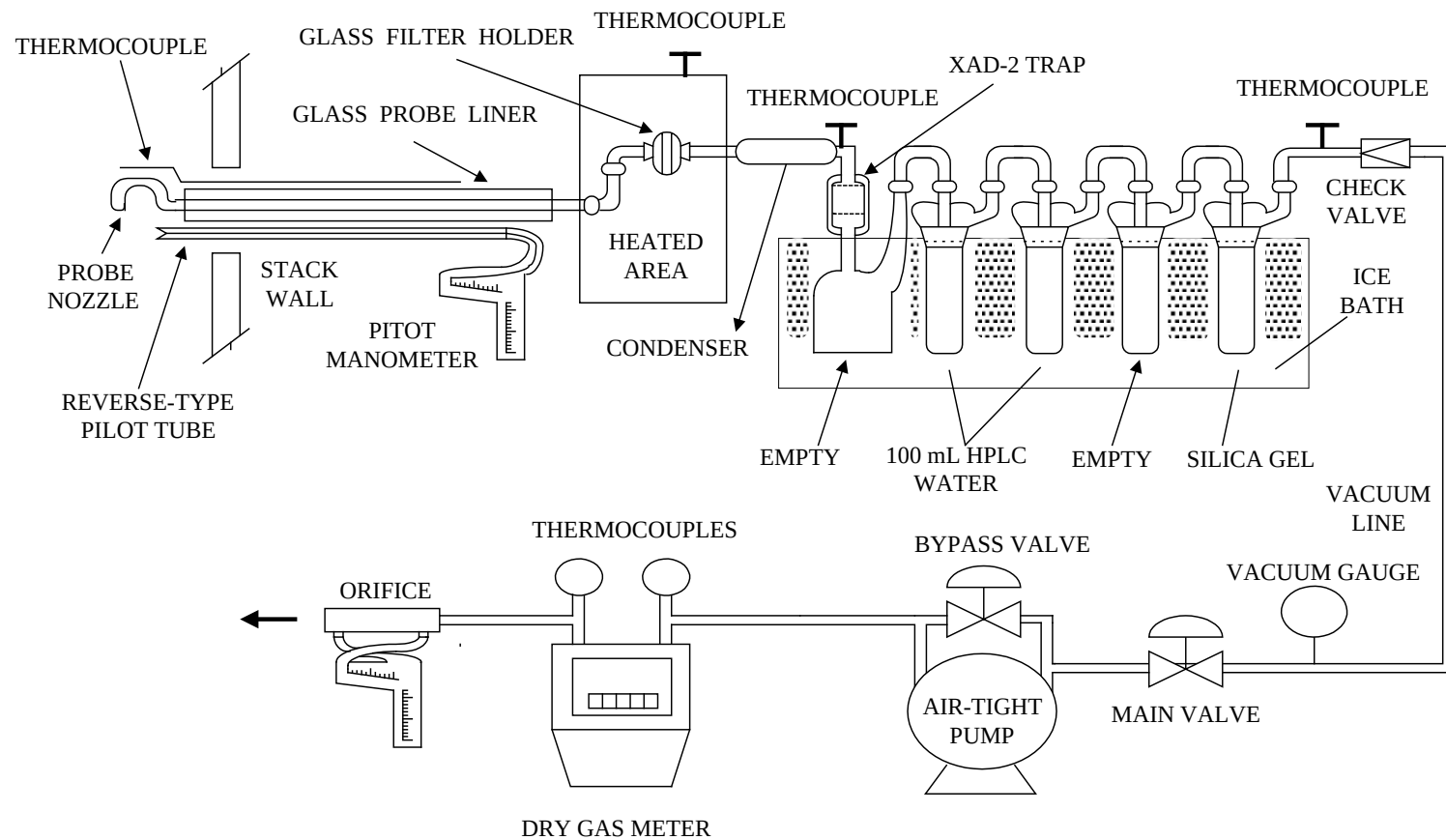


圖3-4 煙道戴奧辛採樣系統配置

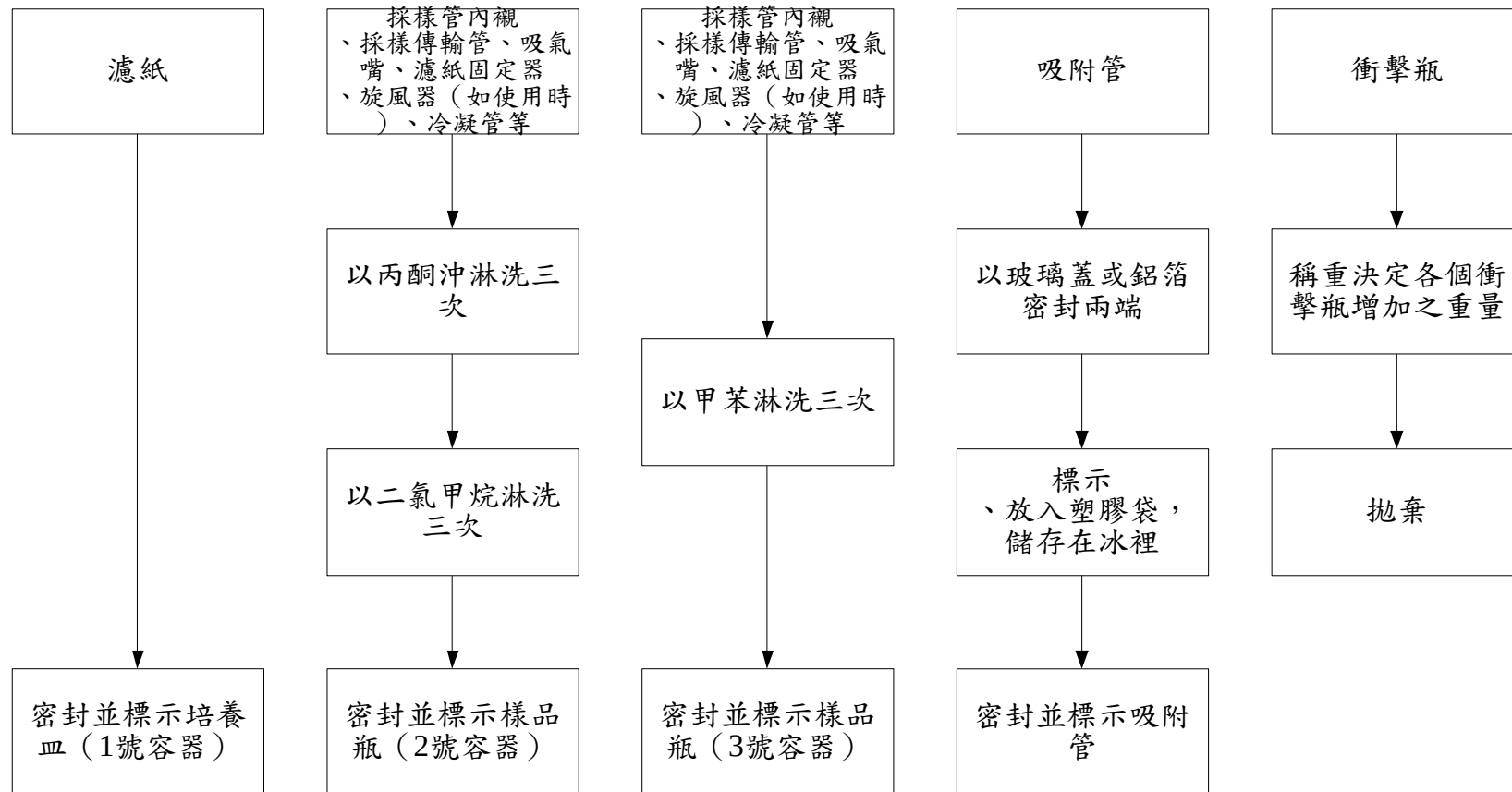


圖3-5 煙道戴奧辛樣品回收流程

- (3) 將 XAD-2 吸附管內之玻璃棉以鑷子夾出置入索氏萃取管內，以最少量之丙酮將吸附管內之 XAD-2 吸附劑倒洗入索氏萃取管內，待 XAD-2 全部被洗出後，再以甲苯淋洗吸附管並導入索氏萃取管。以甲苯置換索氏萃取管內之丙酮溶液，令其虹吸至燒瓶內。
- (4) 再重複兩次甲苯置換虹吸體積，燒瓶之合併液另行在約 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。
- (5) 另取一內加鐵氟龍沸石之乾淨 500 mL 燒瓶，承接前述之索氏萃取管，將內標準溶液 20 µL 添加在索氏萃取管內之 XAD-2 上，同時將上述 B. 節之濃縮液以甲苯轉移至索氏萃取管內，隨後以 300 mL 左右之甲苯進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取二十四小時後冷卻至室溫。
- (6) 上述之萃取液經減壓濃縮至近乾後，併同上述(4)之濃縮液，以二氯甲烷轉移至一乾淨 6 dram 試管中，以氮氣在室溫緩緩吹至乾，待進行後續淨化程序。

3.3.3 灰渣及土壤戴奧辛樣品萃取及淨化程序

依據環保署環境檢驗所公告之「戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析/高解析質譜法(NIEA M801.11B)」進行，先將索式萃取裝置以 150 mL 之甲苯加熱迴流 6 小時以上，以確定玻璃器皿之清潔。經研磨及過篩後之樣品取 1-5 g 的灰渣或土壤樣品置入纖維濾筒中（若樣品的水份含量過高，可加入等量的無水硫酸鈉，以增加萃取效率），添加 Method 1613 之內標準品 20µL 於索氏萃取裝置中，隨後以 150 mL 甲苯進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取二十四小時後冷卻至室溫。當上述之萃取液經減壓濃縮至近乾後待進行前處理之淨化程序。本計畫之煙道氣、灰渣及土壤戴奧辛樣品淨化步驟如下說明：

1. 多層矽膠管柱淨化：將樣品溶於正己烷後移入多層矽膠管柱，以 2~3 mL/次，共二次之正己烷淋洗原容器後移入管柱中，接著再以 50 mL 正己烷流洗管柱，收集流洗液後經濃縮至近乾。
2. 酸性氧化鋁管柱：將樣品溶於正己烷後移入酸性氧化鋁管柱（酸性氧化鋁，6g），以 2-3 mL/次，共二次之正己烷淋洗原容器

後移入管柱，再依序以 8 mL 含 4 %DCM 之正己烷溶液及 20mL 含 60 %DCM 之正己烷溶液流洗後，並分別收集。

3. 活性碳管柱淨化：將含 60 %DCM 之正己烷溶液(第二段流洗液)經濃縮近乾後，以正己烷洗入於活性碳管柱中（18%活性碳/矽藻土, 0.5g），接著依序以 4mL 環己烷/DCM（50/50）及 2mL DCM/甲醇/甲苯（75/25/5）流洗管柱後保留沖滌液，倒轉管柱，再以 30~40mL 甲苯流洗管柱，收集流洗液後經濃縮至近乾。
4. 轉移至vial瓶：將樣品溶於 1 mL之DCM後移置入vial瓶，於 35°C下氮吹vial瓶至近乾，再以 1 mL/次DCM淋洗樣品瓶內壁 2 次並依次轉移至vial，於室溫下氮吹vial瓶至近乾，於室溫儲存並避免光照，等待上機。上機前需添加回收標準品 20 μ L。

3.3.4 灰渣及土壤五氯酚樣品萃取及淨化程序

依樣品量選用適當容積之索氏萃取裝置，索氏萃取裝置在使用前需再以萃取之溶劑預先迴流至少 3 小時以上。將加有鐵氟龍沸石之乾淨燒瓶，承接索氏萃尿管進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取 22 ± 2 小時後冷卻至室溫，底泥稱取約 3 g（或適量）研磨好的樣品置入纖維濾筒，移入索氏萃取裝置中段後，以二氯甲烷-丙酮（1：1）進行索氏萃取。淨化程序以 NIEA M183.00C 矽膠淨化法進行淨化，淨化步驟如下說明：

1. 將 4 克已活化矽膠置於淨化管柱內，再於矽膠上端加入 2 克之無水硫酸鈉。
2. 以 6 mL 正己烷預洗管柱，調整流洗速率約 2 mL/min。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣中時轉移 2 mL 之酚類衍生物樣品或標準品至管柱中。於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，以 10 mL 正己烷沖提管柱，丟棄此部分的沖提液。
3. 再以 20.0 mL 的甲苯/正己烷（15/85）溶液沖提管柱，收集流洗液後經濃縮至 1 ml 左右。

3.3.5 HRMS 分析程序

由於環境基質中的戴奧辛濃度極低，考量儀器的偵測極限，本研究使用具有廣泛性及高選擇性的氣相層析質譜儀及配合選擇離子偵測法（SIM—selected ion monitoring）進行戴奧辛及五氯酚的分析。其詳細儀分條件說明如下：

分析裝置：Thermo DFS HRMS高解析氣相層析/高解析質譜儀

氣相層析儀條件：

DB-5MS 管柱 (60m×0.25mm ×0.25μm)

Injector temp. : 280°C

Inject volume: 2.0 μL

Carrier gas: He, 0.9 mL/min (EPC control)

Oven program:

Level	Rate(°C/min)	Temp.(°C)	Hold Time(min)	Run Time
Init.		150	1.50	1.50
1	30.00	210	15.00	18.50
2	1.50	230	5.00	36.83
3	15.00	310	15.0	57.16

質譜儀條件

解析度(M/ΔM)：10000 以上

離子化電壓：41 eV

離子化電流：700 μA

加速電壓：5 kV~4 kV

離子源溫度：260°C

界面及傳輸管溫度：280°C

攜行氣體：He (純度 99.999%以上)

離子化法：電子游離法 (EI)

檢出法：選擇離子監測法 (electd ion monitoring, SIM)

動態解析查核：

在樣品測定前 HRMS 必須執行動態解析度 10000 以上的 PFK 質量微調，其掃描範圍必須能涵蓋所欲分析之各群組之戴奧辛及呋喃。當所有 PFK 動態解析皆在 10000 以上時，必須將校正結果列印出來 (共有 5 張圖，5 個 Group，每個 Group 有 6~8 個不同 PFK 質量數之校正結果)，作為本批次上機分析之重要結果證明。

3.4 汞及其化合物採樣及分析工作

3.4.1 排放管道重金屬採樣工作

本計畫依據環保署環境檢驗所公告之「排放管道中重金屬檢測方法(NIEA A302.73C)」採樣及分析方法。為採得具代表性樣品，等動力乃建立採樣方法之主要考量，故在煙道中以等速抽引的條件下進行等動力採樣為一重要因子，整個煙道重金屬採樣流程與煙道戴奧辛採樣方法類似，僅採樣收集配置及樣品回收程序有所差異。煙道氣採樣設備前半部主要是以濾紙過濾粒狀物，藉此收集煙道氣中固相汞，而後半部則以吸收液吸收煙道氣中氣相汞，其中吸收液又區分為元素汞及其他重金屬(含水溶性氧化態汞)兩種吸收液，以下針對煙道重金屬採樣收集配置(圖 3-6)說明：第一個衝擊瓶為空瓶用以去除水份，第二和三個衝擊瓶充填 5% H_2O_2 /10% HNO_3 吸收液以吸收氧化狀態汞及重金屬，第四個衝擊瓶為空瓶以避免 H_2O_2 / HNO_3 吸收液和酸性 KMnO_4 吸收液混合並增加冷凝功能，而第五和六個衝擊瓶充填 4% KMnO_4 /10% H_2SO_4 吸收液以吸收元素態汞，最後第七個衝擊瓶則置入矽膠以吸收剩餘的水份，保護後方氣體抽引裝置。

煙道重金屬樣品回收程序方面，採樣結束時採樣管應先冷卻再進行樣品的回收，且清除所有採樣管吸氣嘴前端的粒狀物質，再將蓋子蓋上以避免粒狀物的散失及外界雜質的混入。在拆卸採樣組裝時可從最後一個衝擊瓶將連接管鬆開並將衝擊瓶蓋上，再將濾紙固定器的出口及衝擊瓶的入口蓋上。並將採樣管和衝擊瓶濾紙移至乾淨並可避免風吹的位置以防受污染或造成樣品的漏失。採樣樣品回收流程如圖 3-7 所示。

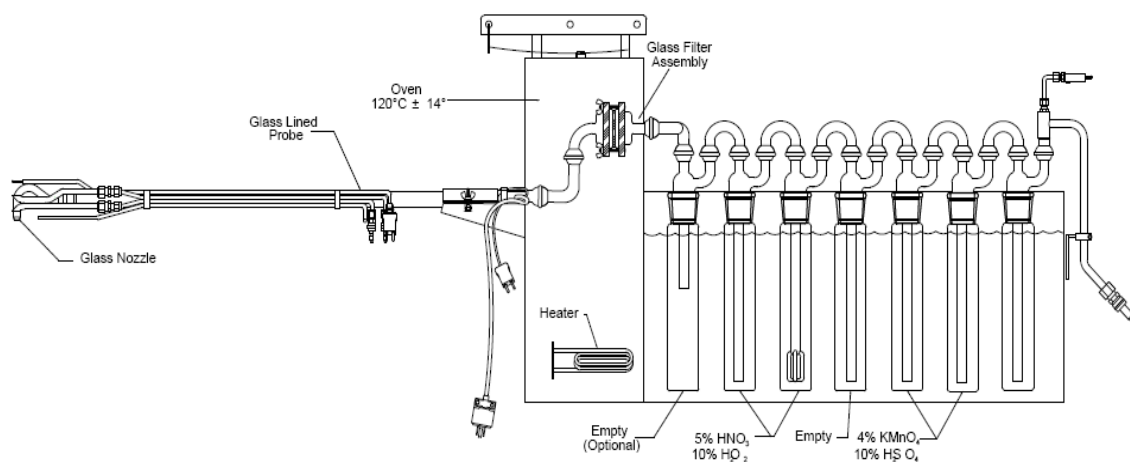
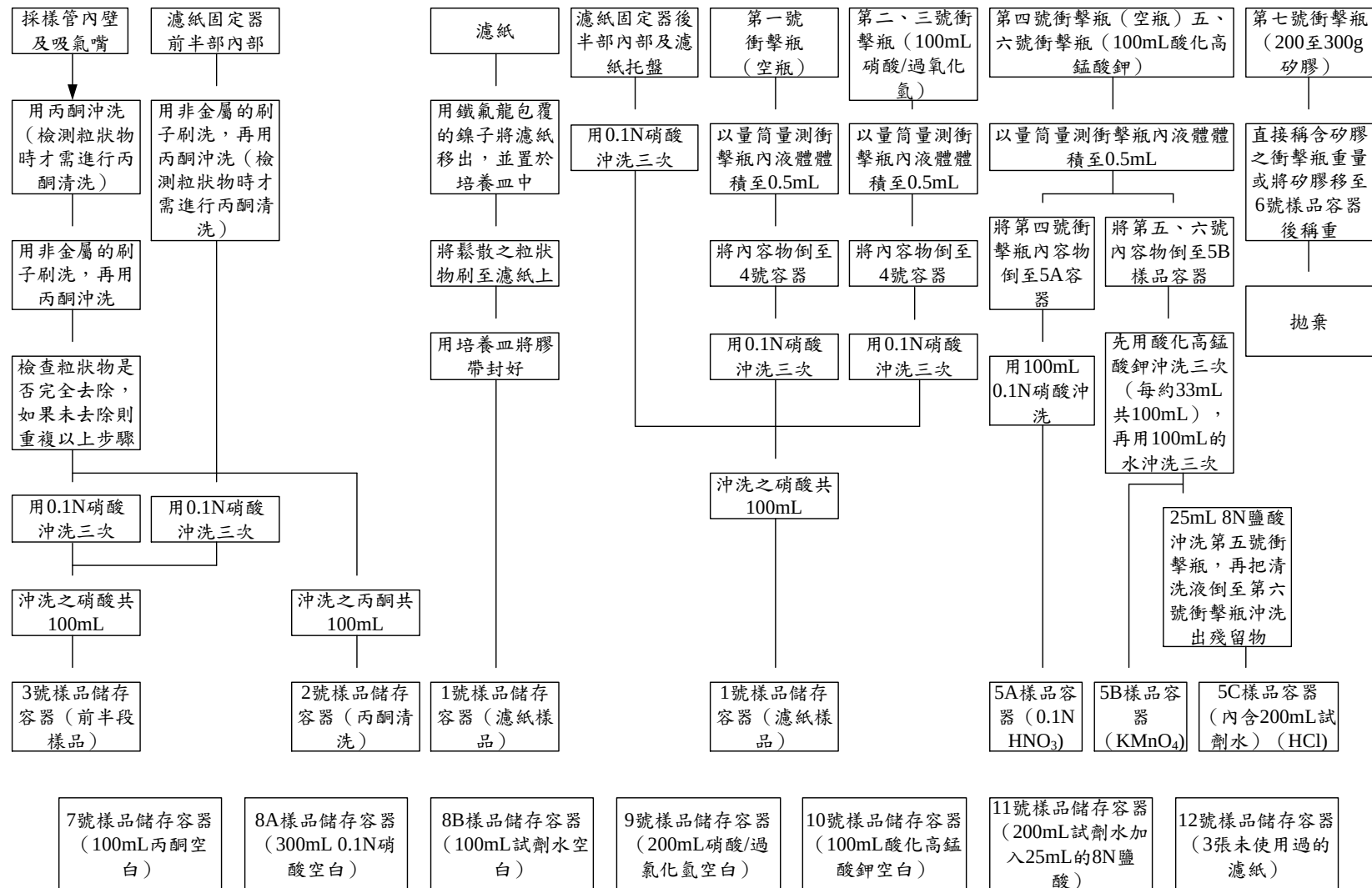


圖3-6 煙道重金屬採樣配置圖(參照 NIEA A302.73C)



1. **Sample 1 儲存容器**：小心地用鑷子，將濾紙從固定器中移開，小心不要將濾紙內的濾餅漏出，然後將濾紙放入已貼上標籤的培養皿中，最後再將貼上標籤的培養皿容器以封條封好。
2. **Sample 2 儲存容器**：以總量 100 mL 的丙酮分三次清洗吸氣嘴及採樣管套環、採樣管內管以及濾紙固定器前半部，以回收採樣管內之粒狀物及吸氣嘴上的冷凝物，以 PE 瓶收集，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。只有在進行粒狀物檢測時才需進行此項程序。
3. **Sample 3 號儲存容器**：用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次沖洗吸氣嘴、採樣管套環、採樣管內管及濾紙固定器前半部定量回收樣品物質及冷凝物，最後將清洗液收集於 PE 瓶密封，並貼上標籤固定於冰桶內。清洗採樣管時要保持採樣管的清潔並避免污染，小心不要將採樣管外部或其他外部表面之灰塵進入樣品。
4. **Sample 4 號儲存容器**：將一至三號衝擊瓶中的液體體倒入 PE 瓶中，用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗一號衝擊瓶；再用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗二、三號衝擊瓶；再用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗濾紙支撐體、濾紙固定器的後半部以及聯結的所有玻璃器皿，最後將這些 0.1N 清洗液都倒入上述裝有吸收液及冷凝水的 PE 瓶中，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。
5. **Sample 5A 儲存容器**：將四號衝擊瓶(位於兩個過錳酸衝擊瓶之前者)內之液體移至棕色瓶中，然後用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗衝擊瓶並將清洗液移入棕色瓶(有色玻璃瓶以防止光解破壞)，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。
6. **Sample 5B 存容器**：將兩個過錳酸衝擊瓶（五、六號瓶）內之液體移入棕色瓶中，然後準確地用 100 mL 之酸化過錳酸鉀溶液分三次清洗五、六號瓶，然後將這些清洗液都倒入上述裝有吸收液的棕色瓶中，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。
7. **Sample 5C 存容器**：若仍有沉澱物殘留在衝擊瓶的表面，則使用 25 mL 8 N 的鹽酸沖洗，並將其清洗液置於標示 5C 號樣品儲存容器（含 200 mL 的試劑水）之個別的樣品儲存容器中。其步

驟為：先將 200 mL 的試劑水置於儲存容器中，然後用 25 mL 8 N 的鹽酸沖洗衝擊瓶壁，然後將這些清洗液都倒入上述裝有吸收液的棕色瓶中，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。

8. Sample 6 存容器：注意矽膠的顏色是否改變，以檢查其是否完全失效，並註記其狀況且稱重。

樣品運送前，檢查所有樣品儲存容器之蓋子密封程度，樣品運送時，必須確認容器開口朝上，濾紙盒開口處亦須朝上，置於冰桶內儘速送回實驗室進行前處理分析。採樣結束後採得之樣品應於 28 天內完成消化步驟，並儘快上機分析。

3.4.2 煙道氣樣品前處理與分析

採樣完之樣品需依照樣品種類不同，而有不同的處理方式，以下針對各樣品描述其前處理方式（樣品分析流程如圖 3-8 示），本研究所有分析流程需於排煙櫃中進行。

1. Sample 1 儲存容器(濾紙樣品)：首先將濾紙置於恆溫室調理 24 小時以上，然後稱重，其稱重前後差值 (W1) 即為微粒狀物重，後再以微波消化方式進行消化，其消化步驟如下：將濾紙裁成每個重量約 0.5 g 的小塊，並將其置於個別的微波消化裝置中。在每一個消化瓶加入 6 mL 濃硝酸及 4 mL 氫氟酸。以微波加熱時，微波樣品總加熱時間 12.5 分鐘，其順序為先用微波加熱 2.5 分鐘再關掉電源並靜置 2.5 分鐘再用微波加熱 2.5 分鐘，重覆以上步驟至總加熱時間達 12.5 分鐘為止（這個程序在消化功率 300 瓦時大約維持 12.5 分鐘）。待樣品冷卻至室溫後，再將試液和 sample 3 的已消化之消化液合併。
2. Sample 2 儲存容器(丙酮清洗液)：將丙酮清洗液倒入已經酸清洗且稱重過的 250 mL 燒杯內，在室壓室溫下使其蒸發乾燥（不能直接加熱），然後再稱重，其稱重前後差值 (W2) 即為微粒狀物重。最後再以 10 mL 的濃硝酸重新溶解殘餘物，且於樣品進行消化前，將此樣品中所有的溶液及粒狀物併入 Sample 3 儲存容器。
3. Sample 3 號儲存容器(採樣管清洗液)：用試劑水將樣品沖入燒杯中並用錶玻璃將燒杯口覆蓋。以加熱板加熱（溫度要低於其沸點），使樣品的體積減

少至約 20 mL，然後冷卻至室溫。再將樣品分別置於微波消化器，小心的加入 6 mL 濃硝酸及 4 mL 濃氫氟酸，其消化步驟與 Sample 1 相同，再將消化液和 Sample 2 之酸消化液合併。本樣品稱為 Sample Fraction 1，並將其合併之樣品以 Whatman 541 的濾紙過濾，再以試劑水稀釋至 250 mL。再將其樣品分出大約 100 mL 稱為 Analytical Fraction 1B（檢測汞金屬），剩下的 150 mL 樣品則稱為 Analytical Fraction 1A（檢測非汞金屬）。並用 ICP-MS 檢測 Analytical Fraction 1A、1B 的待測金屬。其中針對汞金屬樣品而言，詳細分析步驟如下：

- (1) 取 100 mL 待測溶液置於容積至少為 250 mL 之磨口燒瓶中。
 - (2) 每一燒瓶中加入 5 mL 的濃硫酸及 2.5 mL 的濃硝酸。
 - (3) 待混和均勻後，加入 15 mL 的過錳酸鉀溶液，並靜置 15 分鐘。
 - (4) 添加 8 mL 過硫酸鉀溶液於每個燒瓶中。
 - (5) 然後置於 95°C 之水浴中加熱 2 小時後，取出並冷卻至室溫。
 - (6) 添加足夠的氯化鈉－硫酸羥胺溶液於各個反應瓶，以還原過剩的過錳酸鉀，直至顏色消失為止。
4. Sample 4 號儲存容器（一至三號衝擊瓶）：將其樣品分出 100 mL 用以檢測汞，本樣品稱為 Analytical Fraction 2B（檢測汞金屬）。而 4 號樣品儲存容器所剩下的樣品 Sample Fraction 2A（檢測非汞金屬）消化後可產生 Analytical Fraction 2A。對 Analytical Fraction 2A 檢測除了汞之外的金屬。首先用試劑水將 Sample Fraction 2A 移入燒杯中並以錶玻璃將燒杯口覆蓋，用加熱板加熱（溫度要低於其沸點），直至體積減少至約剩下 20 mL，冷卻至室溫。然後以下列傳統的消化程序進行消化：首先加入 30 mL 的 50% 硝酸，再用加熱板加熱 30 分鐘。加入 10 mL 的 3% 過氧化氫再加熱 10 分鐘。然後加入 50 mL 的熱水並將其樣品加熱 20 分鐘，待樣品冷卻後將其過濾，再用超純水定量至 100 mL。
5. Sample 5A 儲存容器（四號衝擊瓶）：將濾液在 95°C 下以酸及過錳酸鉀消化 2 小時，本樣品稱為 Analytical Fraction 3A（檢測汞金屬）。
6. Sample 5B 儲存容器（五號及六號衝擊瓶）：利用 Whatman 40 濾紙將 5B 樣品儲存容器中棕色二氧化錳沉澱物過濾並將其濾液定量至 500 mL 定量瓶中，本樣品稱為 Analytical Fraction 3B（檢測汞金屬）。含棕色二氧化錳沉澱物之

濾紙則需再以Whatman 40 濾紙過濾，濾紙丟棄，取其濾液稀釋至 250 mL，並將取稀釋液 100 mL在 95°C下以酸及過錳酸鉀消化 2 小時，本樣品稱為 Analytical Fraction 3C（檢測汞金屬）。

7. Sample 5C 存容器（五號及六號衝擊瓶）：利用 Whatman 40 濾紙將 5C 樣品儲存容器內容物過濾，並將其過濾液移入 250 mL 的量瓶中（即是與步驟 6 之 5B 容器內濾液合併）本樣品稱為 Analytical Fraction 3C（檢測汞金屬）。
8. Sample 6 存容器（七號衝擊瓶）：使用天平將使用過的矽膠（衝擊瓶內的矽膠）精稱至 0.5 g。

3.4.3 灰渣及土壤總汞樣品前處理與分析

本研究之灰渣及飛灰樣品前處理與分析是依照環保署環境檢驗所公告之「土壤及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法(NIEA M317.02C)」方法進行，由實廠採集之灰份其盛裝樣品的容器必須使用未污染的塑膠或玻璃容器。因灰份並非均質物，故實驗前需將濕性樣品乾燥、粉碎、研磨後再以 100 號篩過篩，放置於乾燥箱備用，其目的為使數據具可靠性及代表性。針對灰渣及飛灰樣品汞金屬其消化步驟如下：

1. 水分測定之稱取樣品時，另外稱 0.5~0.6 g 均質化樣品至反應瓶後加入 5 mL 水和 5 mL 王水。
2. 在 95±3°C加熱 2 分鐘，冷卻後每樣品瓶中加入 50 mL水和 15 mL高錳酸鉀溶液。充分混合後，置於 95±3°C加熱 30 分鐘。
3. 待冷卻後加入 6 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液以還原過量之高錳酸鉀（註：因可能有氯氣會釋出，需在抽氣櫃中操作此步驟）。
4. 使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用手動式汞冷蒸氣系統在上機前先分別加入 55 mL 水，再加入 5 mL 硫酸亞錫溶液，並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。
5. 以冷蒸氣原子吸收光譜進行分析。

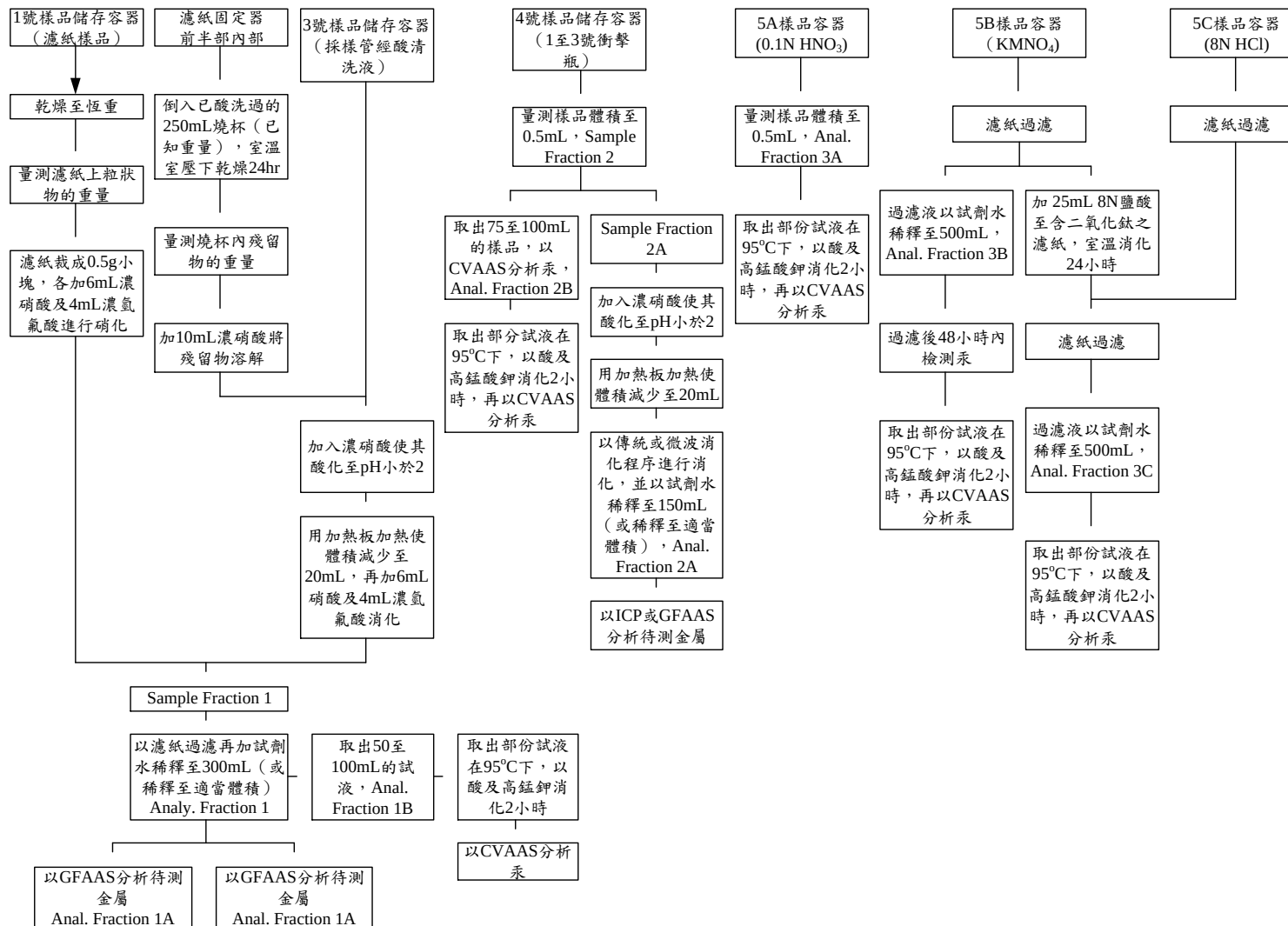


圖3-8 煙道重金屬樣品準備及分析架構圖(NIEA A302.73C)

3.4.4 汞自動監測設備

本計畫採用Brooksrand Model III汞自動監測設備，其乃針對超低濃度汞分析而發展出之螢光分光儀，以 253.7 nm波長之紫外光光源激發汞原子螢光，偵測極限可達pg，符合美國EPA Method 1631 總汞分析的要求，可應用於土壤、地下水、海洋及空氣等介質之微量汞分析，分析極限為：水體<0.05 ng/L、固體<0.05 µg/kg、空氣<0.1 ng/m³，可確實掌握汞在整個處理系統中的濃度分布特性。

第四章 結果與討論

4.0 章節摘要

本章針對本研究之成果進行說明與討論。

第 4.1 節說明污染土壤之特性，檢測結果指出批次及連續熱裂解使用之土壤中總汞濃度分別為 532.7 及 435.3 mg/kg，五氯酚濃度分別為 12.4 及 9.35 mg/kg，戴奧辛濃度分別為 160,049 及 114,262 ng-TEQ/kg。

第 4.2 節詳細說明實驗室批次熱裂解之測試成果。結果指出土壤中之污染物濃度隨操作溫度的提高而降低，但操作溫度需達 600°C 以上才有效去除土壤中之污染物，使處理後之土壤中污染物濃度符合法規標準。而添加劑測試結果顯示 NaOH 有助於提昇污染物的去除效率。

第 4.3 節為連續熱裂解模組暨空氣污染控制設備效能試驗結果。結果指出當處理量為 2 kg/hr 及 2.5 kg/hr（停留時間分別為 33 及 26 分鐘），經 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度皆可低於法規標準。（戴奧辛 < 1000 ng-TEQ/kg；總汞 < 20 mg/kg）。空氣污染防制設備流程為袋式集塵器、驟冷塔及流動式活性碳吸附床。袋式集塵器有效控制粒狀物濃度於 3 mg/Nm³ 以下；驟冷塔可有效冷凝氣相汞，並回收冷凝液中之液態汞；最後經流動式活性碳吸附床的吸附後，排氣之各污染物濃度皆低於排放標準。

第 4.4 節探討連續熱裂解模組暨空氣污染控制設備之質量平衡。將污染土壤輸入之污染物比率定義為 100%。因有機物（戴奧辛及五氯酚）可被高溫分解破壞，故計算後之戴奧辛及五氯酚總排放比率（包含處理後土壤、集塵灰、放流水及排氣）分別低於 3.19% 及 1.96%，顯示熱裂解系統確實可將有機物破壞。汞僅會從污染土壤中脫附，但透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達到 71.4% 以上，系統之汞質量平衡介於 76%~84% 之間。

第 4.5 節探討連續熱裂解模組暨空氣污染控制設備處理污染土壤之經濟效益。計算結果指出處理每公噸污染土壤約消耗電力 2241.5 kWh，碳排放約 1201.5 kg-CO₂，整治成本約 NT 18,561 元/ton。

4.1 土壤採樣與基本性質分析

本研究群執行國科會三年研究計畫「以連續熱裂解程序降解飛灰戴奧辛之系統建立與評析(2009~2012)」期間，於2010年經台南市環保局同意在中石化安順廠取得受污染土壤，包括(A)鹼氯工廠高濃度區：土壤汞濃度高於2000 mg/kg，而戴奧辛濃度低於10,000 ng-TEQ/kg；(B)五氯酚工廠高濃度區：戴奧辛濃度高於500,000 ng-TEQ/kg，而汞污染在此區濃度均低於土壤管制標準(20 mg/kg)；(C)安順廠管制區外圍背景區：土壤中戴奧辛及總汞濃度均遠低於土壤管制標準，取得的未污染土壤可作為本計畫調配試驗土壤之用。取樣完成後，樣品以篩網(0.8~0.9 mm)進行過篩，去除明顯的磚石與樹枝等雜物，再將樣品混合均勻，降低土壤之不均質性。初篩後之污染土壤，送回實驗室進行基本性質分析，分析項目包含pH、總有機碳、鈣、鎂、硫酸鹽、氯鹽、陽離子交換容量、有機質含量等等基本分析。當然同時檢測汞、戴奧辛及五氯酚之初始濃度。

根據中石化安順廠土壤污染整治計畫書指出戴奧辛濃度小於100,000 ng-TEQ/kg及總汞濃度小於500 mg/kg之污染土方量佔安順廠受污染總土方量的90%以上(中石化, 2009)。因此，本計畫藉由機械混合方式將安順廠高濃度污染土壤及背景土壤進行混合調配，使混合後之土壤污染物濃度接近上述目標濃度。此外，由於實驗室熱裂解試驗每批次使用的土壤量約為5克，為提高實驗數據代表性及再現性，調配後的土壤再篩取50~100 mesh之粒徑土壤供實驗室批次熱裂解試驗之用。調配後的試驗土壤基本性質如表4-1所示。實驗室原始土壤及連續熱裂解模組之土壤樣品含砂量皆超過75%，屬砂質土壤，pH值介於7.8~8.3，屬中鹼性土壤(中鹼性：pH 7.9~8.1)。而氯離子為影響汞溶解度的一大主因，氯離子濃度越高，則形成氯化汞的驅動力越強，且氯離子含量越高，當土壤進行熱處理時，容易有戴奧辛生成之疑慮。

陽離子交換容量(CEC)係指土壤表面的電荷含量，重金屬汞離子為帶一價或二價正電荷，因此可被土壤表面之負電所吸附，土壤陽離子交換容量的大小亦影響重金屬污染物在土壤中之移動性，表4-1顯示土壤CEC介於2.02~2.86 cmol/kg，即每公斤土壤可吸附2.02~2.86 cmol陽離子，相對少於黏質土壤，而吸附能力依各種不同陽離子的親和力而定。

表4-1 土壤基本性質分析

樣品 檢測項目	實驗室批次熱裂解試驗 土壤	連續熱裂解模組試驗土 壤
備料量	約 1 公斤	約 120 公斤
粒徑分布	50~100 mesh	>10 mesh
含水率 (%)	8.3 (n=2)	11.2 (n=4)
pH 值	7.8 (n=2)	8.3 (n=4)
總有機碳 (mg/kg)	4.3 (n=2)	3.8 (n=4)
有機質 (%)	0.11 (n=2)	0.08 (n=4)
陽離子交換容量 (cmol/kg)	2.86 (n=2)	2.02 (n=4)
硫酸鹽 (mg/kg)	362	406 (n=3)
氯鹽 (mg/kg)	327	432(n=3)
總汞 (mg/kg)	532.7 (n=3)	435.3 (n=6)
五氯酚 (mg/kg)	12.421 (n=3)	9.353 (n=6)
戴奧辛 (ng-TEQ/kg)	160,049 (n=3)	114,262 (n=6)

粒徑較小之微粒常有較高的重金屬及戴奧辛濃度，表 4-1 顯示 50~100 mesh 之試驗土壤樣品污染物濃度均明顯高於連續熱裂解模組土壤樣品，實驗室批次實驗及模組實驗所使用之污染土壤中戴奧辛濃度分別為 160,049 及 114,262 ng I-TEQ/kg；總汞濃度分別為 532.7 及 435.3 mg/kg；五氯酚濃度分別為 12.421 mg/kg 及 9.353 mg/kg。此外，圖 4-1 及圖 4-2 顯示兩種試驗土壤的戴奧辛物種分布趨勢極為相似，I-TEQ 毒性來源均以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 及 OCDF 為主，且 PCDDs 佔總 I-TEQ 毒性當量濃度的 55%以上。圖 4-2 為戴奧辛物種質量分布趨勢，顯示兩種試驗土壤中戴奧辛的質量組成均以 OCDF 與 OCDD 為主要化合物，PCDDs 佔總質量濃度的 65%以上。

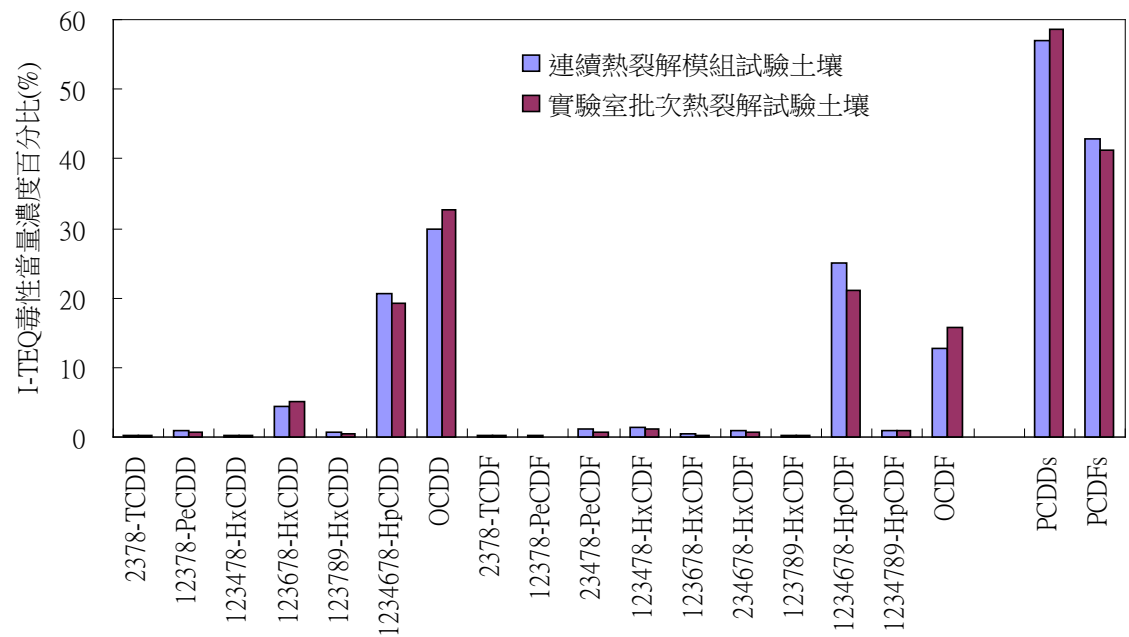


圖4-1 試驗土壤之戴奧辛物種毒性當量濃度分布趨勢

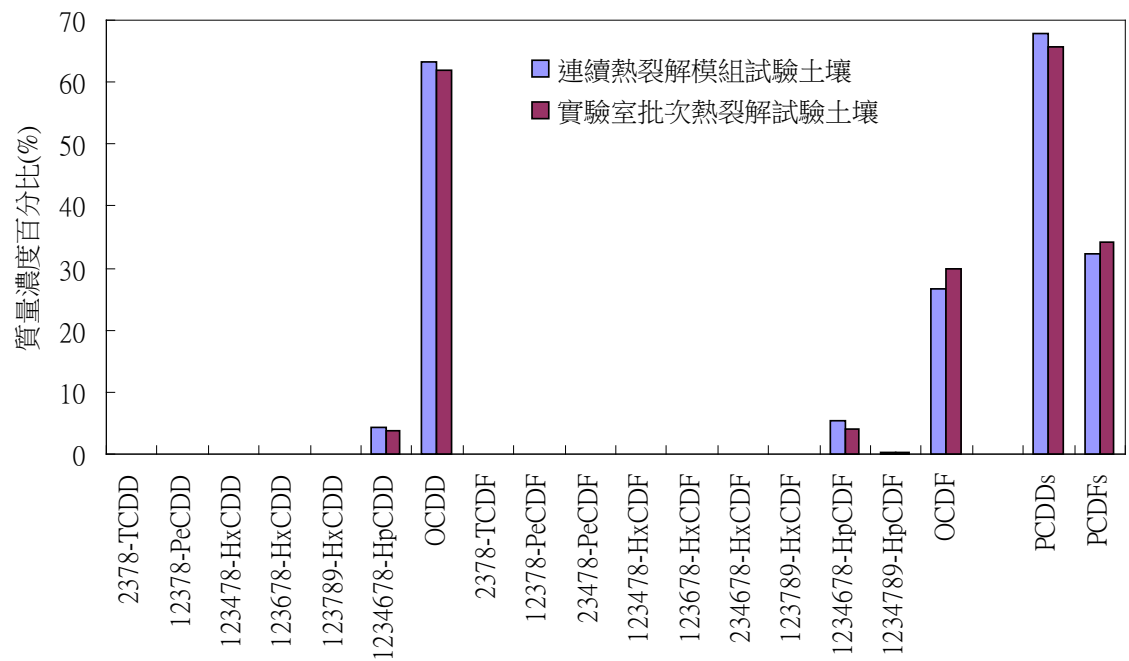


圖4-2 試驗土壤之戴奧辛物種質量濃度分布趨勢

4.2 實驗室批次熱裂解效能試驗

本計畫在執行連續熱裂解模組試驗之前，先於實驗室進行批次熱裂解效能試驗，藉此初步掌握適當之熱裂解操作溫度，並了解氣體組成條件對土壤中各種污染物的脫除效率及破壞效率之影響。圖 4-3 為實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖，操作步驟為(a)將含有 4 克 50~100 mesh試驗土壤的石英舟置於石英反應管外側，在高溫爐昇溫過程中避免石英舟受熱；(b)通入載流氣體（氮氣或空氣，10 sccm）後，當石英管反應溫度及氣流溫度達到所設之條件後，再藉由推桿將石英舟推入石英管內部；(c)反應時間 30 分鐘，反應過程中持續通入所需之氣體，石英管出口端藉由濾紙及XAD-2 捕集排氣中的粒狀物及有機污染物（如戴奧辛及五氯酚等）；(d)完成試驗後藉推桿將石英舟推至石英管外側，此時仍持續通入所需氣體，30~40 分鐘後，石英舟及處理後土壤溫度降至 120°C以下（以紅外線測溫槍判定），即可關閉氣體並取出石英舟中的試驗土壤及石英管出口端濾紙及XAD-2 樣品，進行污染物殘餘量及煙道排氣樣品分析工作。

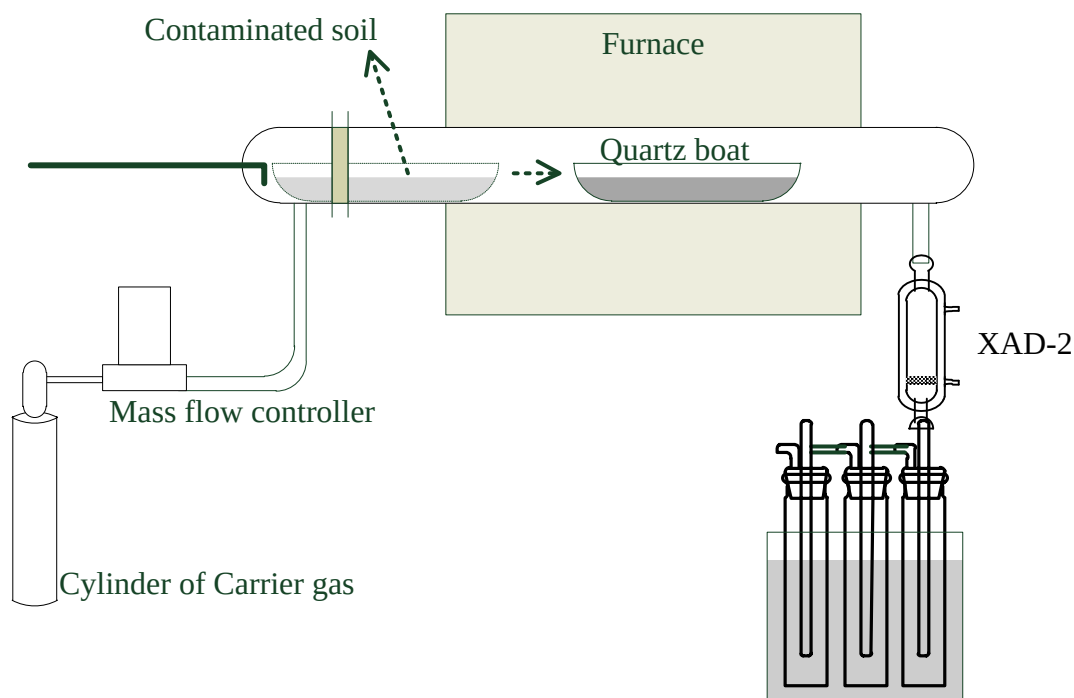


圖4-3 實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖

實驗室批次熱裂解試驗之操作條如表 4-2 所述，試驗結果如表 4-3 所示。在戴奧辛樣品方面，圖 4-4 顯示無論載流氣體是氮氣或空氣，結果均顯示土壤中戴奧辛的破壞效率隨著操作溫度的提升而呈現上升趨勢，操作於 600°C 以上，土壤中殘餘的戴奧辛毒性當量明顯低於土壤管制標準（1000 ng-TEQ/kg），可做為適當之熱處理操作溫度條件。然而，操作溫度在 600°C 以下時，空氣條件下對土壤中戴奧辛的破壞效率明顯低於同樣操作於 600°C 氮氣條件下之結果，但操作溫度在 700 及 750°C 則呈現空氣條件下的破壞效率高於氮氣條件。此結果可分成兩個方向進行討論。

許多國外文獻研究指出在有氧的條件下飛灰中戴奧辛生成區間為 200~450°C，300°C 時則最顯著(Bumb et al., 1980; Hutzinger et al., 1985; Rubey et al., 1985; Stieglitz et al., 1989)，圖 4-5 顯示在有氧條件、較低溫度下容易生成戴奧辛，但在 600°C 下進行 2 小時，則可破壞 95% 的戴奧辛物質(Vogg and Stieglitz, 1986)。此外，氯化芳香族前驅物（如氯苯、氯酚等）等行催化反應亦是為生成戴奧辛的主要路徑(Karasek and Dickson 1987; Hutzinger and Fiedler, 1989; Milligan and Altwicker, 1996; Takeuchi, 2002)。Ryu and Mulholland (2005) 利用氯酚生成戴奧辛之研究指出戴奧辛/呋喃之生成量隨著操作溫度升高而增加。

表4-2 實驗室批次熱裂解試驗之基本操作條件

實驗參數	設定值
載流氣體/流量	N ₂ 及 Air / 10 sccm
試驗土壤	50~100 mesh 土壤，4 g/批次
土壤添加劑	5%、10% NaOH (n=2) 5%、10% NaPH ₂ O ₂ (n=2)
反應溫度	400, 500, 600, 700, 750°C (n=2)
反應時間	30 min
處理前土壤污染物濃度	總汞：532.7 mg/kg (n=3) 五氯酚：12.42 mg/kg (n=3) 戴奧辛：160,049 ng-TEQ/kg (n=3)

註：n 表實驗次數

表4-3 實驗室批次熱裂解試驗結果

操作參數	戴奧辛					五氯酚					總汞	
	土壤濃度		排氣濃度		破壞效率	土壤濃度		排氣濃度		破壞效率	土壤濃度	脫除效率
	ng-TEQ/kg	比率 (%)	ng-TEQ/Nm ³	比率 (%)		µg/kg	比率 (%)	ng/Nm ³	比率 (%)		mg/k	
400°C , N ₂	3,771	2.36	2,689	42.00	55.65	252.4	2.03	5241	14.54	83.43	96.73	81.84
500°C , N ₂	1,589	0.99	1,384	21.61	77.40	78.23	0.63	3133	6.93	92.44	13.61	97.45
600°C , N ₂	469.7	0.29	509.8	7.96	91.74	8.748	0.07	1342	2.37	97.56	3.625	99.32
700°C , N ₂	147.2	0.09	286.8	4.48	95.43	0.892	0.01	845	1.38	98.61	0.867	99.84
750°C , N ₂	83.05	0.05	197.7	3.09	96.86	0.378	0.00	520	0.85	99.15	0.167	99.97
400°C , air	5,320	3.32	4,454	69.57	27.11	204.2	1.64	3801	11.05	87.30	92.66	82.61
500°C , air	2,630	1.64	2,711	42.34	56.02	55.35	0.45	3188	6.47	93.08	12.84	97.59
600°C , air	553.2	0.35	798.5	12.47	87.18	7.342	0.06	1184	2.08	97.86	4.534	99.15
700°C , air	122.5	0.08	240.8	3.76	96.16	0.935	0.01	508	0.84	99.15	0.691	99.87
750°C , air	50.22	0.03	161.5	2.52	97.45	0.356	0.00	369	0.60	99.39	0.153	99.97
600°C , 5% NaOH	193.8	0.12	354.5	5.54	94.34	2.432	0.02	434	0.76	99.22	4.127	99.23
600°C , 10% NaOH	142.4	0.09	317.3	4.96	94.95	0.943	0.01	286	0.48	99.51	3.864	99.27
600°C , 5% NaPH ₂ O ₂	504.3	0.32	429.0	6.70	92.98	9.356	0.08	519	1.06	98.86	42.45	92.03
600°C , 10% NaPH ₂ O ₂	890.9	0.56	497.6	7.77	91.67	11.903	0.10	598	1.25	98.65	60.96	88.56

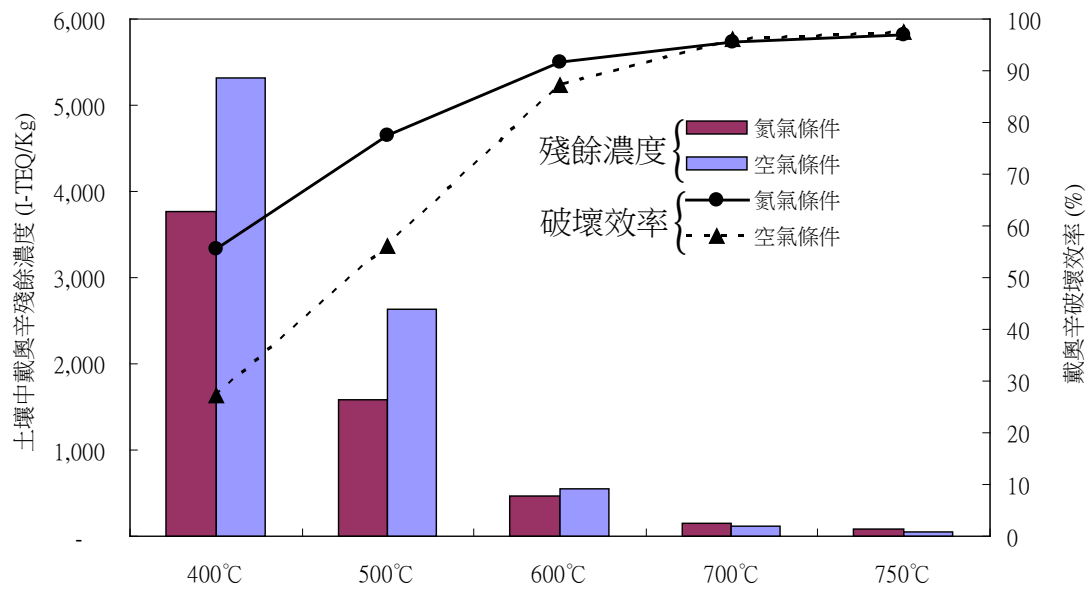


圖4-4 批次熱裂解試驗之不同溫度條件下對戴奧辛之破壞效率

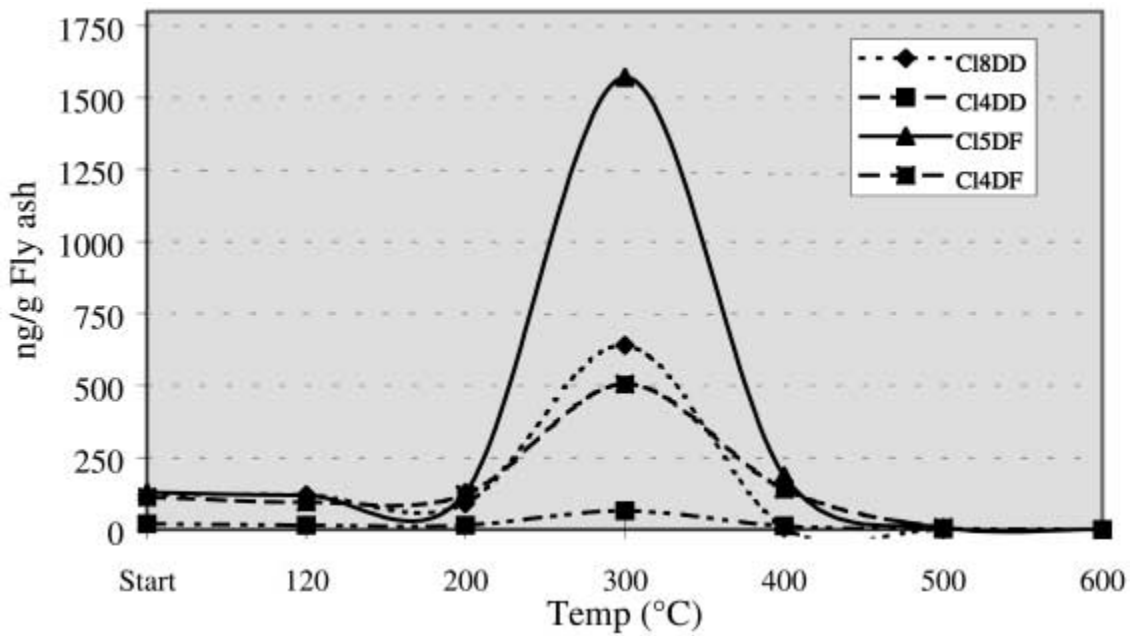


圖4-5 Temperature dependence of formation of OCDD, TeCDD, PeCDF, and TeCDF on fly ash (Vogg and Stieglitz, 1986)

由於中石化安順廠早期為氯鹼工廠並生產五氯酚鈉，故試驗土壤中含有高濃度的五氯酚及其他含氯有機物質，土壤中氯鹽濃度也高達 327 mg/kg。因此，在有氧條件下，400~500°C之溫度區間仍有戴奧辛再合成的現象發生，導致空氣條件下對土壤中戴奧辛的破壞效率明顯低於同樣操作於 400~500°C氮氣條件之結果，且土壤中殘留濃度及排氣中戴奧辛濃度亦明顯高於氮氣條件。另一方面，由於戴奧辛在高溫有氧的條件下除了脫氯反應之外，苯環結構也容易因氧化而破壞，而缺氧條件仍以脫氯還原為主要機制，故在 700 及 750°C時呈現空氣條件下的破壞效率明顯高於在相同操作溫度下之氮氣條件測試結果。表 4-3 顯示經高溫反應而未破壞的戴奧辛主要分布於氣相中，當操作溫度不足以破壞戴奧辛時，大部份的戴奧辛會隨載流氣體進入氣相中。值得說明的是，在 700 及 750°C條件下對戴奧辛的破壞效率雖可達 95%以上，由於試驗土壤的戴奧辛濃度高達 160,049 ng-TEQ/kg，在排氣中部份因高溫氯化而未破壞的戴奧辛濃度仍達 160 ng-TEQ/Nm³以上，故在熱裂解/熱脫附實場應用中仍需要完備的空氣污染防制設備才能避免氯化之戴奧辛等污染物排放至環境中。

在批次熱裂解試驗後，圖 4-6 繪出戴奧辛物種分布趨勢在不同溫度條件下原土與熱裂解反應後殘餘戴奧辛（土壤及排氣之總合）之I-TEQ毒性濃度分布百分比，結果顯示熱裂解反應後殘餘戴奧辛物種相較於原土而言，7 氯及 8 氯戴奧辛物種所佔I-TEQ比率明顯降低，反之於 4~6 氯戴奧辛物種則有上升之趨勢。根據 [Hagenmaier et al. \(1987\)](#)最早的研究指出，將飛灰置於 120~300°C且在無外加氯源及氧氣情況下，飛灰中戴奧辛有明顯下降的趨勢，在 5 分鐘之後高氯戴奧辛下降，而低氯戴奧辛卻是明顯地增加，而在 2 小時之後戴奧辛的去除率高達 95%以上，若以毒性當量值而言，去除率亦可達到 95%以上，即使在 120°C、20 小時的條件下，仍可破壞 93%的OCDD。[Ishida et al. \(1998\)](#)應用低溫熱解技術去除含戴奧辛之MSWI集塵灰，研究結果顯示於 330°C、120 min、O₂<0.01%的條件下，集塵灰中的戴奧辛去除效率可達 90%，且操作溫度愈高，對戴奧辛的分解速率愈快。由此證明反應過程中有脫氯反應的進行，特別是在氮氣條件下脫氯反應趨勢明顯高於空氣條件實驗結果，顯示缺氧條件下仍以脫氯還原為主要機制。

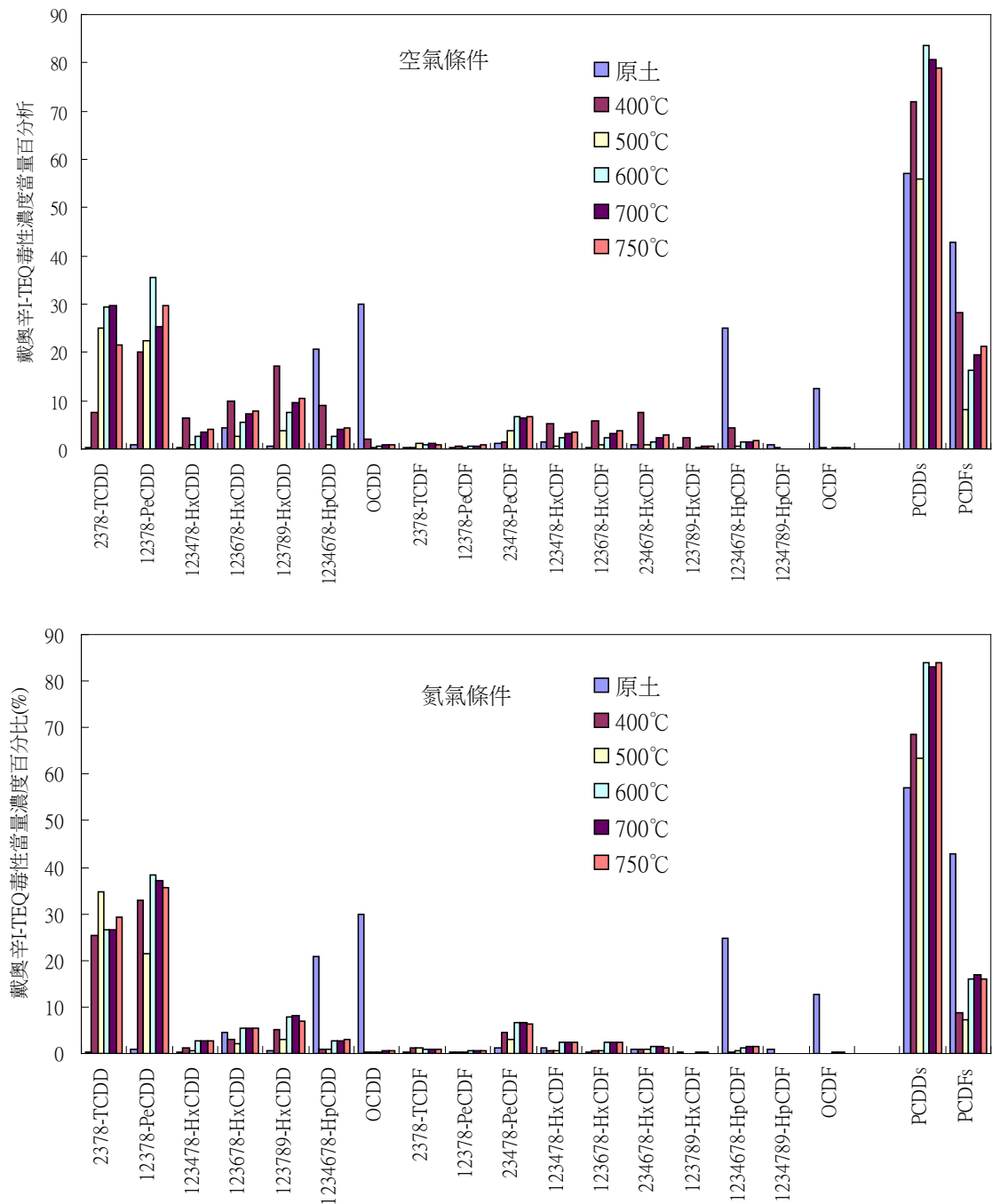


圖4-6 批次熱裂解試驗於不同操作溫度下土壤中戴奧辛物種分布趨勢

在五氯酚方面，圖 4-7 顯示無論載流氣體是氮氣或空氣，結果均顯示土壤中五氯酚的破壞效率隨操作溫度的提升而呈現上升趨勢，且空氣條件下對土壤中五氯酚的破壞效率明顯高於氮氣條件之試驗結果，由於氯酚帶有OH鍵，極性較高，在有氧氣條件下容易因受熱氧化而分解，而在缺氧條件下以脫氯為主要機制，特別是在 400~500°C 之溫度下，脫氯效率明顯低於在有氧（空氣）條件下之試驗結果。此外，有氧條件下並未發現五氯酚再生成的現象，400°C 對五氯酚的破壞效率可達 87%。

由於汞在一大氣壓下的沸點為 357°C，適合使用熱處理程序進行整治，熱脫附裝置透過高溫將污染介質中的汞轉換成氣態汞，常見的汞去除操作溫度範圍介於 320°C~720°C (FRTR, 2001; USEPA, 1997)。圖 4-8 顯示載流氣體組成對土壤中汞的去除並無太大的影響，無論載流氣體是在氮氣或空氣條件下均顯示土壤中總汞的脫除效率隨操作溫度提升而呈現上升之趨勢。在 500°C 持續 30 分鐘的操作條件下，即可將土壤中殘留濃度降低至符合土壤管制標準（20 mg/kg），去除率達 97% 以上。

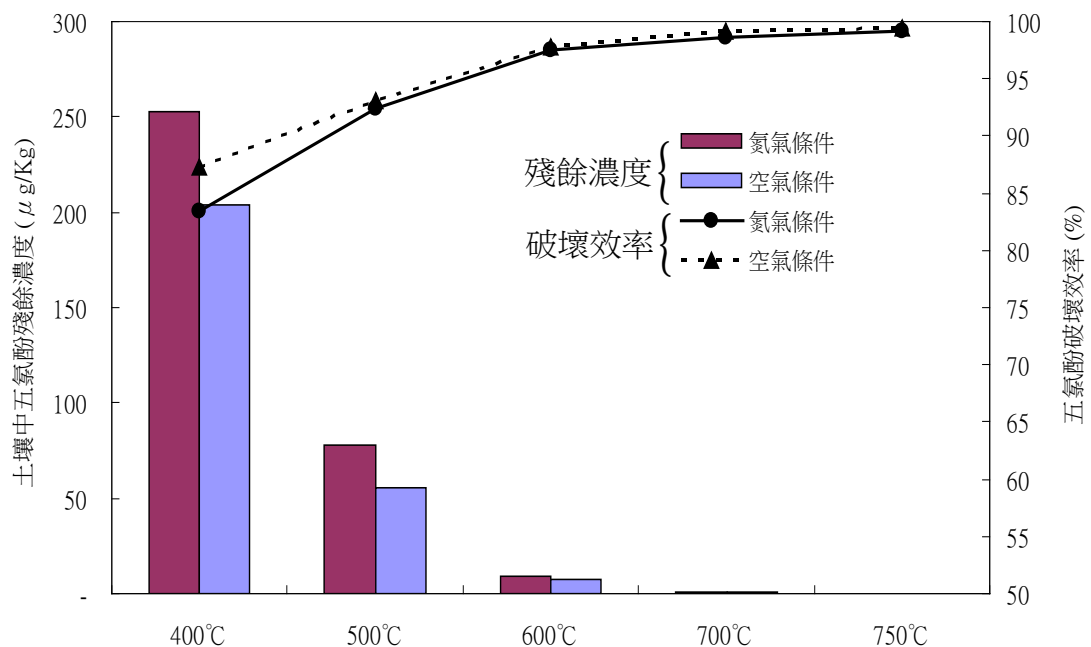


圖4-7 批次熱裂解試驗之不同溫度條件下對五氯酚之破壞效率

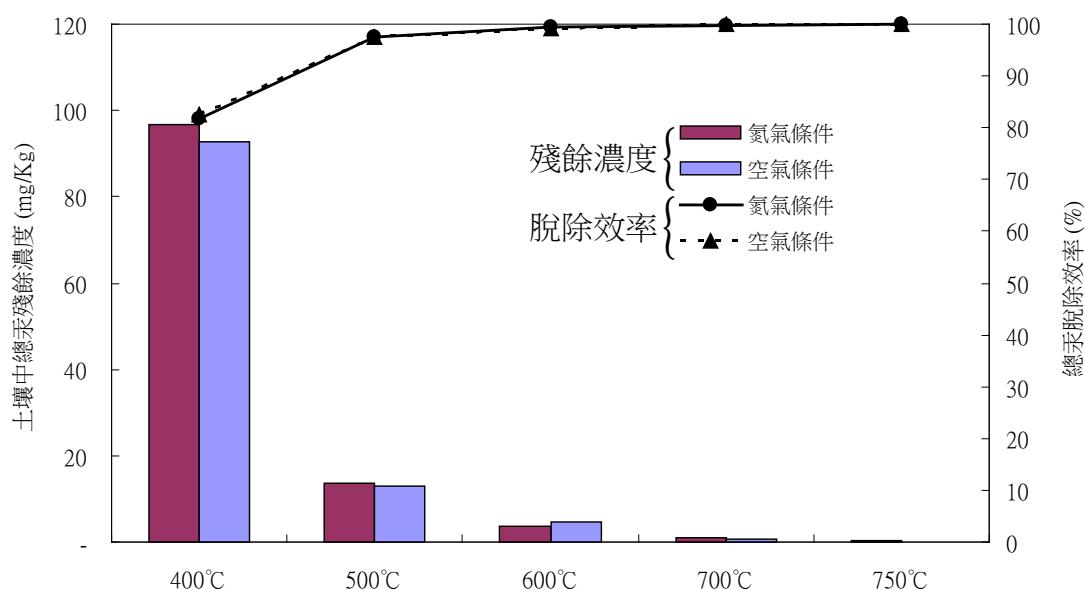


圖4-8 批次熱裂解試驗之不同溫度條件下對總汞之脫除效率

本計畫另嘗試在受污染土壤中添加 5~10%的NaOH及NaPH₂O₂，探討不同添加劑下對污染土壤中各污染的破壞及脫除效率之影響。相關文獻指出在飛灰中加入鹼性物質，如鹼性鋁、Ca(OH)₂、NaOH、CaO等，在缺氧條件下能加速脫氯及氫化反應(Schoonenboom et al., 1995；Weber et al., 2002；Lundin and Marklund, 2005；廖振淵，2010)。此外，鹼性催化分解法（BCD）也是在鹼性條件藉由催化劑將污染物中的氯原子進行取代 降解為較不具危害性或無危害性的物質 (CMPS&F, 1997)。在NaPH₂O₂方面，鄭蕾(2005)研究指出NaPH₂O₂在 300°C即可反應產生磷化氫（PH₃）和氫氣（H₂）等還原氣體，可加速在缺氧熱解條件下戴奧辛的脫氯及氫化反應。

在土壤添加劑之熱裂解試驗結果已列於表 4-3，圖 4-9 則進一步指出氮氣環境、600°C的條件下，NaOH添加量比例愈高，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率呈現上升之趨勢，添加 10%NaOH時對戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達到 700°C且無添加劑的操作條件相同的成果，顯示NaOH有助於加速在缺氧熱解條件下戴奧辛的脫氯/氫化反應；但在總汞脫除效率而言則無明顯之差異。NaPH₂O₂試驗結果方面，呈現與NaOH相反的趨勢，NaPH₂O₂添加量比例愈高對戴奧辛及五氯酚的破壞效率呈現下降之趨勢，在實驗進行中發現將NaPH₂O₂添加在土壤時發生放熱反應，同時也造成土壤結塊等現象，雖然污染土壤於試驗前已經過篩分過程，但試驗結束後

仍有土壤結塊之情形，由於結塊物之導熱不均勻，且污染物在內部的穩定性亦較高等，可能是造成破壞效率不佳的主要原因，且土壤中殘餘的總汞濃度也易因土壤結塊，使得在深處的汞不易從土壤中脫除。 NaPH_2O_2 之主要作用機制目前仍未完全釐清，尚待學術界深入探討。

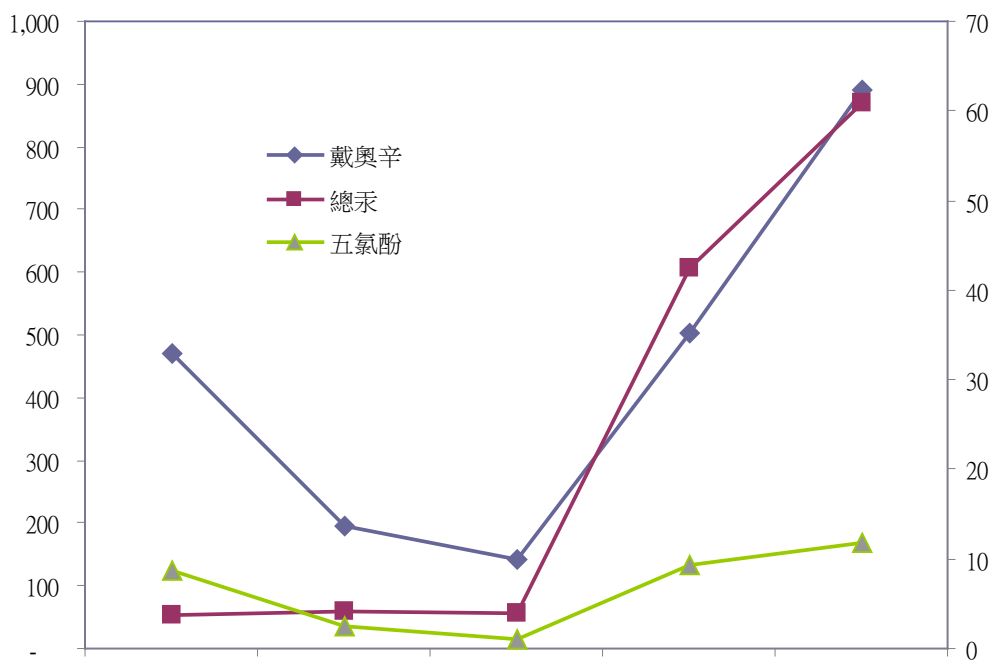


圖4-9 批次熱裂解試驗之不同土壤添加劑條件下對各項污染物破壞及脫除效率

4.3 連續熱裂解模組暨空氣污染控制設備效能試驗

本計畫連續熱裂解模組之流程係針對中石化安順廠之污染土壤特性進行規劃設計，以間接加熱方式將土壤升溫至汞及其化合物、戴奧辛及五氯酚沸點之上，在旋轉窯爐管內停留足夠之時間，並攪拌使污染土壤充分受熱，以達到將污染物脫附/破壞的效果，大部分戴奧辛及五氯酚在缺氧的條件下，能進一步進行脫氯及破壞反應，可降低後續空氣污染防制設備的負荷，有助於改善熱處理系統的設置及操作成本，使戴奧辛污染土壤整治技術達到低碳、低成本與低負荷等目標。

4.3.1 連續熱裂解模組處理效能試驗

本計畫在熱裂解模組效能試驗方面，在土壤量有限的條件下，首先探討旋轉窯在不同操作溫度及土壤停留條件下對污染土壤中各污染物的去除及破壞效率之影響，相關之試驗流程及操作參數條件如表 4-4 所示。

表4-4 連續熱裂解模組操作參數條件說明

實驗參數		設定值
操作溫度(°C)		500、600、700、750
轉數		約 2 rpm
土壤處理量		2 kg/hr (停留時間約 33 分鐘) 2.5 kg/hr (停留時間約 26 分鐘) 3 kg/hr (停留時間約 22 分鐘)
氣體流量		10 slpm
連續熱裂解模組操作時間		7.5~8 小時
原土之污染物濃度	戴奧辛濃度 五氯酚濃度 總汞濃度	114,262 ng-TEQ/kg (N=6) 9,353 µg/kg (N=6) 435.3 mg/kg (N=6)
空氣污染防制設備		袋濾式集塵器+驟冷塔+流動床式活性碳吸附塔

由於連續熱裂解模組均操作在缺氧環境下，排氣出口的O₂濃度小於 1%、CO濃度介於 1~1.5%、CO₂濃度介於 23~29%之間。圖 4-10 同時比較實驗室批次熱裂解試驗及連續熱裂解模組去除污染土壤中污染物之試驗結果，顯示在各操作溫度條件下，實驗室批次試驗之污染物去除效率及破壞效率均高於操作在 600°C 下之連續熱裂解模組的試驗結果，而批次熱裂解所使用的污染土壤中各項污染物濃度（如表 4-1 所示）卻較模組測試之污染土壤要高，主要原因是在連續進料的條件下，土壤在旋轉窯中緩慢昇溫，當土壤達到設定溫度時在連續熱裂解模組中的停留時間明顯小於設計條件值。此外，連續熱裂解模組所使用的污染土壤粒徑分布範圍較大，土壤在連續熱裂解模組中的混合及受熱程度均不及於在實驗室批次試驗條件，導致實驗室批次試驗之去除效率及破壞效率均高於連續熱裂解模組之結果。為使實驗數據具有代表性及再現性，處理後的土壤樣品均進行三重覆分析工作。

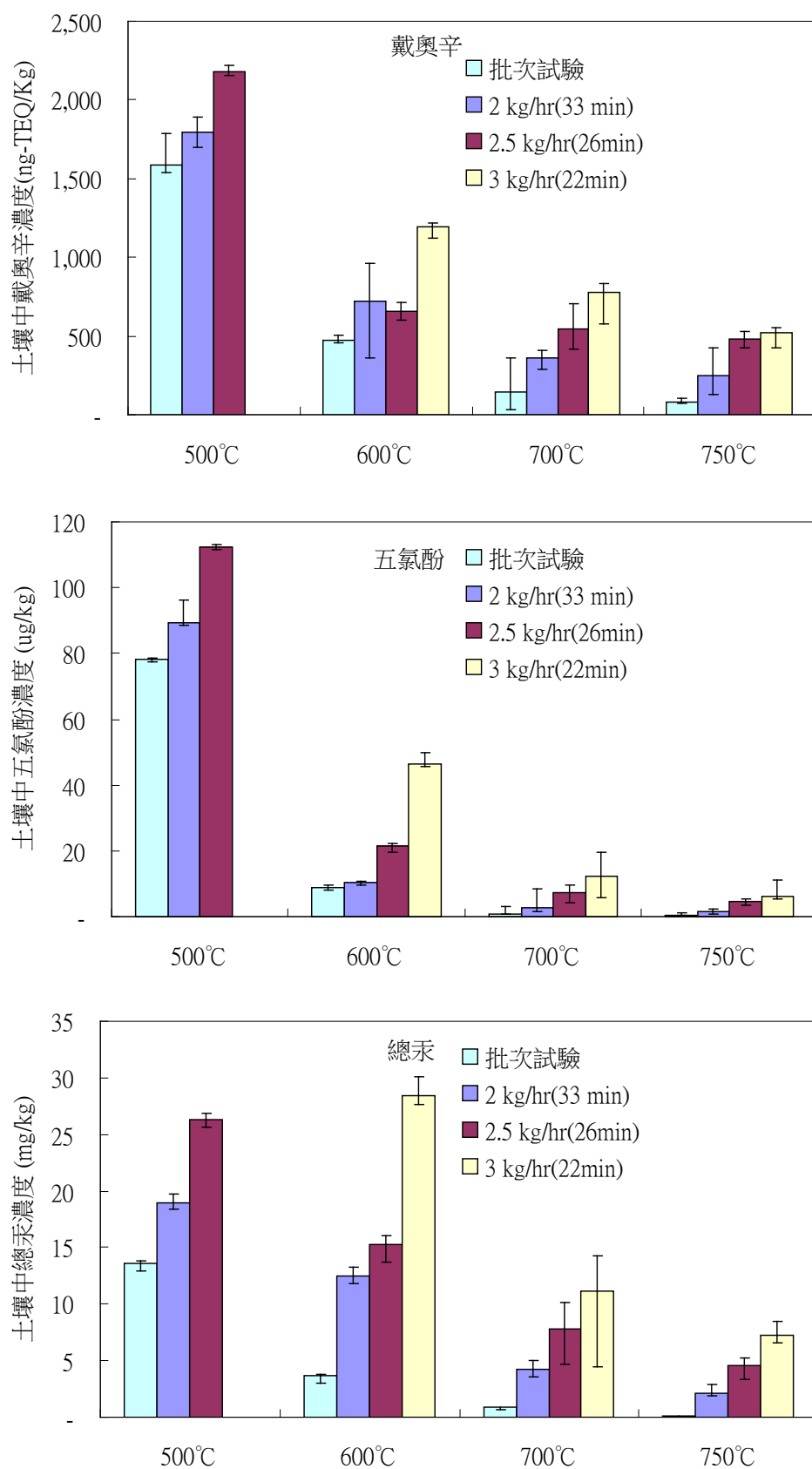


圖4-10 各項污染物在不同溫度及處理量下於土壤中之殘餘濃度分布

表4-5 連續熱裂解模組處理效能試驗結果

		戴奧辛				五氯酚				總汞				
		土壤濃度 (ng-TEQ/kg)	排氣濃度 (ng-TEQ/Nm ³)		破壞 效率 (%)	土壤 濃度 (µg/kg)	排氣濃度 (µg/Nm ³)		破壞 效率 (%)	土壤 濃度 (mg/kg)	排氣濃度 (µg/Nm ³)		脫除 效率 (%)	總汞 回收率 (%)
			氣相	固相			氣相	固相			氣相	固相		
2 kg/hr (RT:33min)	500°C	1,795	4990	17352	92.83	89.34	357	565	96.25	19.00	1,141,000	46600	96.38	85.47
	600°C	721	4279	10918	95.49	10.25	332	561	97.05	12.53	1,297,000	34300	97.61	94.14
	700°C	357	3158	9941	96.30	2.560	230	581	97.38	4.216	1,419,000	43500	99.20	101.6
	750°C	252	2757	9733	96.54	1.643	177	492	97.84	2.085	1,421,000	41400	99.60	101.1
2.5 kg/hr (RT:26min)	500°C	2,178	6089	18298	92.01	112.4	443	605	95.64	26.32	1,326,000	35200	94.98	98.83
	600°C	656	4630	18617	93.42	21.32	335	612	96.78	15.32	1,754,000	37700	97.08	126.4
	700°C	542	4328	15728	94.34	7.320	264	638	97.04	7.843	1,521,000	43800	98.50	109.3
	750°C	481	3759	16560	94.32	4.526	209	571	97.46	4.545	1,311,000	42100	99.13	94.12
3 kg/hr (RT:22min)	600°C	1,197	8552	21283	91.30	46.43	673	762	94.98	28.43	1,112,000	47300	94.58	85.32
	700°C	779	7087	20604	92.16	12.32	416	682	96.37	11.14	1,330,000	45600	97.88	96.93
	750°C	517	6072	20669	92.60	6.215	319	679	96.74	7.215	1,230,000	46300	98.62	89.34

連續熱裂解模組整治污染土壤之實驗結果列於表 4-5，進料速率 2 kg/hr，且土壤停留時間為 33 分鐘之條件下，土壤中戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率隨熱裂解模組操作溫度的提升而呈現上升趨勢，除了 500°C 溫度條件外，戴奧辛的破壞效率均可達 95% 以上，而五氯酚的破壞效率亦達 97% 以上。連續熱裂解模組操作溫度在 600、700 及 750°C 的操作條件下，處理後之土壤中戴奧辛濃度分別為 721、357 及 252 ng-TEQ/kg；而處理後之土壤總汞濃度則分別為 12.5、4.22 及 2.09 mg/kg，均低於國內土壤污染管制標準（戴奧辛 < 1000 ng-TEQ/kg；汞 < 20 mg/kg）。

污染土壤進料速率 2.5 kg/hr，且停留時間為 26 分鐘之條件下，土壤中戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率亦隨著熱裂解模組操作溫度的提升而上升，除了 500°C 溫度條件之外，戴奧辛的破壞效率均可達 93% 以上，而對五氯酚的破壞效率達 96% 以上。相較於進料速度 2 kg/hr 之實驗組而言，各項污染物的去除效率及破壞效率明顯較低。然而操作溫度在 600、700 及 750°C 的操作條件下，處理後土壤戴奧辛濃度分別為 656、542 及 481 ng-TEQ/kg，總汞濃度則分別為 15.3、7.84 及 4.55 mg/kg，仍可符合國內土壤污染管制標準。

污染土壤進料速率 3 kg/hr 且停留時間為 22 分鐘之條件下，土壤中戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率隨著熱裂解模組操作溫度的提升而上升，戴奧辛破壞效率均可達 91% 以上，而對五氯酚的破壞效率可達 96% 以上。經熱裂解溫度 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度分別 1,197 ng-TEQ/kg 及 28.43 mg/kg，已超出國內土壤污染管制標準。在旋轉窯停留時間為 22 分鐘之條件下，操作溫度必須在 700°C 以上才符合管制標準。值得說明的是，在各項溫度條件下汞的脫附效率均可達 96% 以上，由於熱裂解模組出口中的氣相汞濃度過高，造成分析儀器稀釋比例較大，且每次取樣間隔約 30 分鐘左右，易造成在取樣及分析上的誤差，進而導致計算得到之總汞回收率變動大。

圖 4-11 進一步繪出污染土壤、處理後土壤及旋轉窯出口尾氣中 17 種急毒性戴奧辛化合物之毒性濃度分佈百分比，結果顯示處理後土壤及旋轉窯出口尾氣相較於污染土壤而言，7 氯及 8 氯戴奧辛物種所佔之毒性分佈比率明顯降低；反之，4~6 氯之戴奧辛物種分佈比率則有上升之趨勢，顯示熱裂解過程中戴奧辛有明顯的脫氯現象。此外，在 600~750°C 條件下，對戴奧辛的破壞效率雖可達 90% 以上，但部份因高溫氯化而未破壞的戴奧辛仍造成排氣中高達 4000

ng-TEQ/Nm³以上的戴奧辛濃度，故在連續熱裂解實場應用中仍需要完善的空氣污染防制設備才能進一步去除戴奧辛等污染物質。

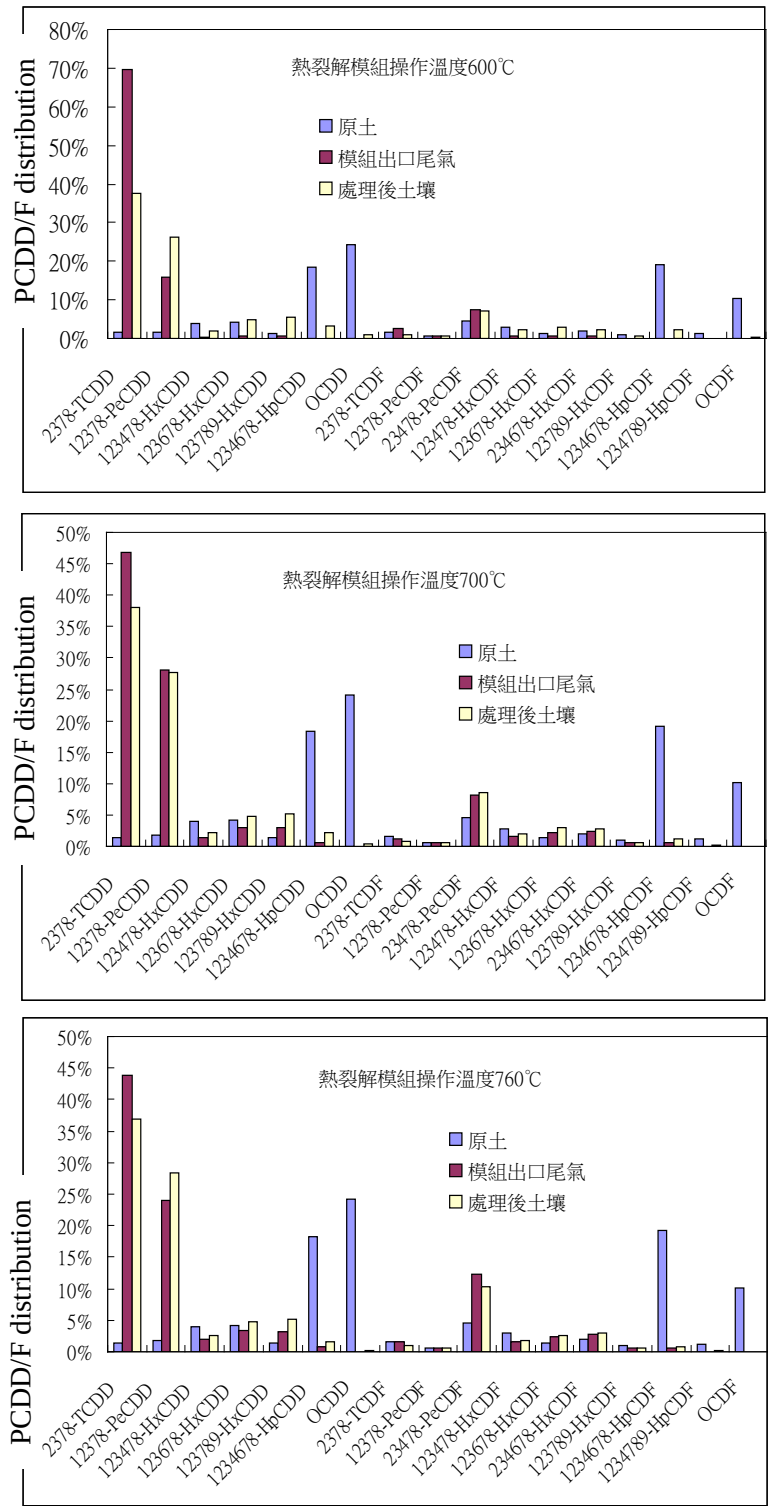


圖4-11 不同操作溫度下模組入出口之戴奧辛物種分佈

4.3.2 空氣污染防制設備效能測試

本研究群於 2006~2009 年執行國科會「以流動床式活性碳吸附床系統去除煙道排氣中戴奧辛類化合物之研究」期間已建立流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統，該設備包含流動床式活性碳吸附塔、活性碳再生塔、螺旋輸送器及床質分離器。在集塵設備方面，採用袋濾式集塵器捕集廢氣中 99%以上的粒狀污染物。此外，由於中石化安順場址之污染土壤含高濃度汞及其化合物，為有效捕集熱解系統尾氣出口的氣相汞，本研究增設驟冷塔乙套，透過冷凝機制，當廢氣停留時間 5~15 秒的條件下能收集氣流中的水份及大部份氣相汞。本計畫在進行熱裂解模組效能試驗的同時，同時討探袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附塔對熱裂解模組出口尾氣中戴奧辛、五氯酚及氣相汞的去除效率，相關之試驗流程及操作參數條件如表 4-6 所示。

表4-6 連續熱裂解模組之空氣污染防制設備操作條件

實驗參數	設定值
旋轉窯	2 kg/hr，操作溫度 700°C 熱裂解模組出口尾氣中水份含量約 10~13% O ₂ ：小於 1%、CO：1~1.5%、CO ₂ ：23~29%
袋濾式集塵器	操作溫度為 120 °C，粒狀物去除效率 99.5%以上，集塵器出口的粒狀物均小於 3 mg/Nm ³
驟冷塔	*氣體停留時間：5、10 及 15 秒 驟冷溫度介於 0.5~1.0°C
流動床式活性碳吸附塔	採用三層流動式活性碳床，每層活性碳床高度 2.5 cm *空間流速：2350、3918 及 6530 hr ⁻¹ (Real) 吸附塔操作溫度為室溫約 28~32°C
活性碳再生塔	*反應溫度：400 及 450°C *處理時間：1、3 及 5 小時
廢水處理之活性碳床	液固比：3:1、7:1、13:1 及 20:1，過濾速度：15~20 mL/min

註：配合連續熱裂解模組操作時間，上述空氣污染防制設備操作時間約 8 小時，每個設備出口端均同步進行煙道採樣及分析。*表示試驗參數

1. 驟冷塔效能試驗

驟冷塔效能試驗方面，連續熱裂解系統進料量為 2 kg/hr，操作溫度 700°C 下進行試驗，驟冷溫度介於 0.5~1.0°C，驟冷塔入口端溫度介於 82~85°C，而出口端溫度則介於 10~18°C，廢氣停留時間愈長則驟冷塔出口端溫度愈低。試驗期間驟冷塔出入口端同步進行煙道採樣，取樣時間為 3~4 小時。文獻指出熱裂解過程中，土壤中的有機質在缺氧條件下容易產生焦油，熱裂解溫度愈低則焦油產生量愈大。焦油除了具有難分解 (refractory) 之特性外，同時焦油易於管線、熱交換器或粒狀物過濾裝置中冷凝或聚合形成更複雜之結構，導致結塊堵塞與摩擦損耗等問題，降低空氣污染防治設備整體效率，並增加處理系統成本 (Coll et al., 2004 ; Acikgoz et al., 2004)。

圖 4-12 顯示廢氣在驟冷塔的停留時間愈長對戴奧辛、五氯酚的去除效率隨之增加，驟冷塔對各項污染物的捕集以總汞的去除效果最為明顯，次之為五氯酚及戴奧辛物種。由於戴奧辛及五氯酚均為脂溶性有機污染物，故易附著於焦油上，而五氯酚相較於戴奧辛而言具有較高的極性及水溶性，導致戴奧辛與焦油的去除效率具有較高的相關性。然而熱裂解產生之焦油極為複雜，目前國際間常以分子量大於苯 (benzene) 之有機物作為焦油之定義，故部份低分子量的焦油具有 VOCs 之特性，蒸氣壓較高，不易被驟冷塔所收集。總汞方面，由於元素汞 (俗稱水銀) 在常溫常壓下即是液態金屬且內聚力強、比重大，在相對較長的停留時間下，氣流中的元素汞易在驟冷塔中冷凝並凝聚形成汞粒，進而因重力累積於驟冷塔冷凝液中，本計畫進行連續熱裂解模組試驗期間，均在冷凝液中發現汞珠的存在 (如圖 4-13 所示)。

2. 流動床式活性碳吸附塔效能試驗

本計畫採用三層流動式活性碳床，使用之球狀活性碳 (bead-shaped activated carbon, BAC) 分析結果列於表 4-7。BAC 粒徑範圍為 0.59~0.84 mm，平均粒徑為 0.72 mm。BET 比表面積、總孔體積及平均孔徑分析值分別為 1138 m²/g、0.55 cm³/g 及 19.3 Å，分析結果顯示球狀活性碳主要以微孔分佈為主，而影響吸附能力之因子，主要為吸附劑之特性，包括比表面積、孔隙大小分佈等。Ramirez et al. (2004) 研究指出分子量愈大，活性碳對其吸附能力較強 (吸附量較高)，但分子的大小亦受到活性碳微小孔隙分佈之影響，分子愈大，則擴散至活性碳孔隙內較困難，因而降低其吸附量。若分子可以進入活性碳孔隙中，則分

子愈大之被吸附質與吸附劑之凡得瓦爾力愈大，吸附能力愈強。而戴奧辛分子的尺寸大小介於 0.35~1.37 nm，較其他氣體污染物尺寸 0.4~0.85 nm大(Stenezl, 1993)。雖然孔洞直徑小於 2 nm的微孔對於吸附作用最具重要性，但中孔(20~50 nm)為進入微孔的通道，特別對大分子污染物而言，因此，中孔在戴奧辛分子吸附過程中亦扮演重要的角色。

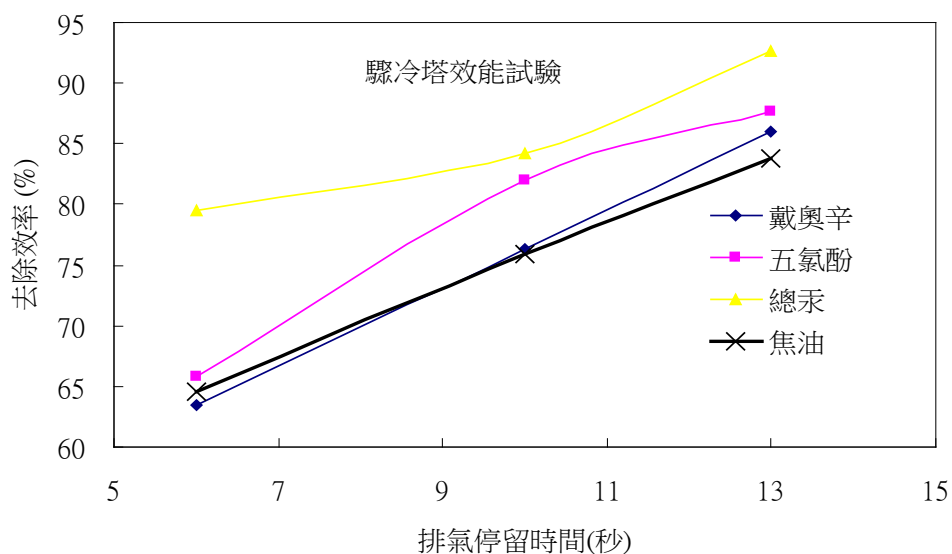


圖4-12 驟冷塔在不同排氣停留時間對各項污染物去除效能趨勢

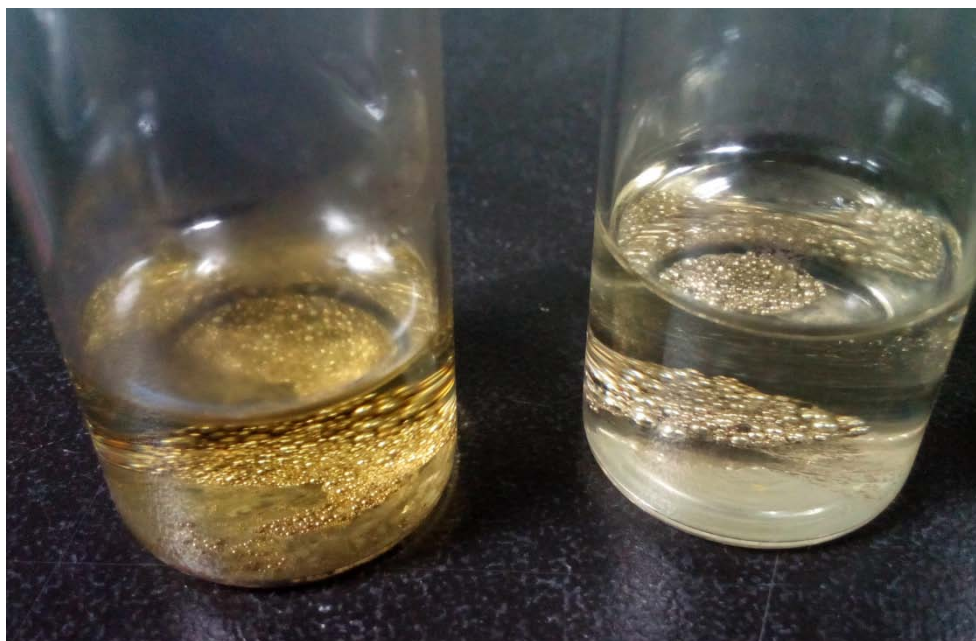


圖4-13 冷凝液中之汞珠

表4-7 球狀活性碳之比表面積及孔體積

活性碳種類	球狀活性碳
材質	Coal
BET比表面積 (m ² /g)	1138
微孔體積 (cm ³ /g)	0.50
中孔體積 (cm ³ /g)	0.05
巨孔體積 (cm ³ /g)	0.00
總孔體積 (cm ³ /g)	0.55
平均孔徑 (Å)	19.3

流動床式活性碳吸附塔效能試驗期間，連續熱裂解系統進料量為 2 kg/hr，操作溫度為 700°C，廢氣通過集塵器及驟冷塔（停留時間為 10 秒）後才進入活性碳吸附塔。活性碳床在不持續更新球狀活性碳條件下連續操作 8 小時，活性碳床每一層出入口端同步進行煙道採樣，戴奧辛及五氯酚採樣時間均為 8 小時，汞直讀儀取樣頻率為 30 分鐘一筆數據。試驗期間活性碳吸附塔入口端溫度介於 22~25°C 之間，而出口端溫度維持在室溫（28~32°C），表 4-8 顯示在 3918、6530、8489 hr⁻¹ 空間流速條件下，熱裂解模組出口尾氣中戴奧辛濃度皆低控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 以下，總汞濃度亦降至 50 µg/Nm³ 以下，均符合法規管制標準。

圖 4-14 顯示戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞之去除率隨空間流速（氣流流量）的上升而下降，造成此結果之原因推測可能為通過單位面積之氣流量越大，氣流流速則越快，使各項污染物在活性碳吸附床之停留時間越短，進而降低去除效率。Everaert et al. (2003) 利用模式預測活性碳噴入去除戴奧辛之研究結果指出戴奧辛去除效率隨著停留時間變短、活性碳劑量減少及操作溫度的升高而下降，此模式之吸附劑之吸附能力活性指標為 $A_s = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-0.02 T)$ 。

活性碳床對各項污染物的去除效率方面，圖 4-14 顯示活性碳床各層對 4 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、焦油、五氯酚及總汞。由於吸附質熔點/沸點高低主要表現在蒸氣壓大小，吸附作用係指孔洞表面吸附質凝結之現象，故熔點/沸點愈高，凝結愈為容易，吸附勢能也越大。戴奧辛溶點/沸點較高，最易被活性碳吸附。在連續熱裂解模組試驗期間，在冷凝液中均可發現汞珠及少量硫化汞（約佔 2~5%）聚集，顯示廢氣中汞金屬主要以元素態汞形態

存在，但因元素汞的蒸氣壓較高，且汞的分子大小約為 $4.5 \text{ \AA}$ ，當廢氣中含有焦油時，易阻塞活性碳表面，使元素汞無法進入較小的孔隙區域，進而導致活性碳床對總汞的去除效率降低。

3. 活性碳吸附塔之活性碳質床更新率評估試驗

早期活性碳固定床吸附系統雖對污染物的去除率甚高，但因壓損大、流速小（ $0.1\sim 0.5 \text{ m/s}$ ），體積需求大，通氣不足時可能造成火災之風險，且當活性碳達吸附達飽和時，污染物便由煙囪大量排出，因此掌握更換活性碳的時機非常重要(Buekens and Huang, 1998)。為克服活性碳固定床的缺點，新型流動床式活性碳吸附塔能有效克服固定床目前既有的操作問題，差異在於活性碳由流動床式活性碳吸附塔上方進入，再由流動床底部將已飽和之活性碳持續或間隔一段時間後移出，可以免於須隨時監控戴奧辛的濃度變化，亦可隨時更換新的活性碳，且其壓損比固定床小，氣流速度相對較快（ $0.2\sim 0.5 \text{ m/s}$ ），戴奧辛去除效果亦佳(Buekens and Huang, 1998)。

表4-8 流動床式活性碳吸附塔效能試驗結果

空間流速 (hr^{-1})	去除效率 (%)	活性碳床 第一層	活性碳床 第二層	活性碳床 第三層	煙囪排氣
2350	戴奧辛	98.86	98.10	99.61	$0.008 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$
	五氯酚	91.77	92.74	97.57	12.61 ng/Nm^3
	總汞	88.68	91.50	96.70	$10.28 \text{ }\mu\text{g/Nm}^3$
	焦油	91.32	92.34	98.42	0.12 mg/Nm^3
3918	戴奧辛	96.22	97.83	99.59	$0.033 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$
	五氯酚	86.89	88.17	97.45	33.88 ng/Nm^3
	總汞	84.11	87.04	96.65	$18.67 \text{ }\mu\text{g/Nm}^3$
	焦油	90.18	93.27	98.55	0.11 mg/Nm^3
6530	戴奧辛	92.57	98.39	98.94	$0.077 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$
	五氯酚	79.53	86.42	97.99	65.04 ng/Nm^3
	總汞	77.73	84.49	93.68	$36.01 \text{ }\mu\text{g/Nm}^3$
	焦油	85.54	90.34	98.32	0.15 mg/Nm^3

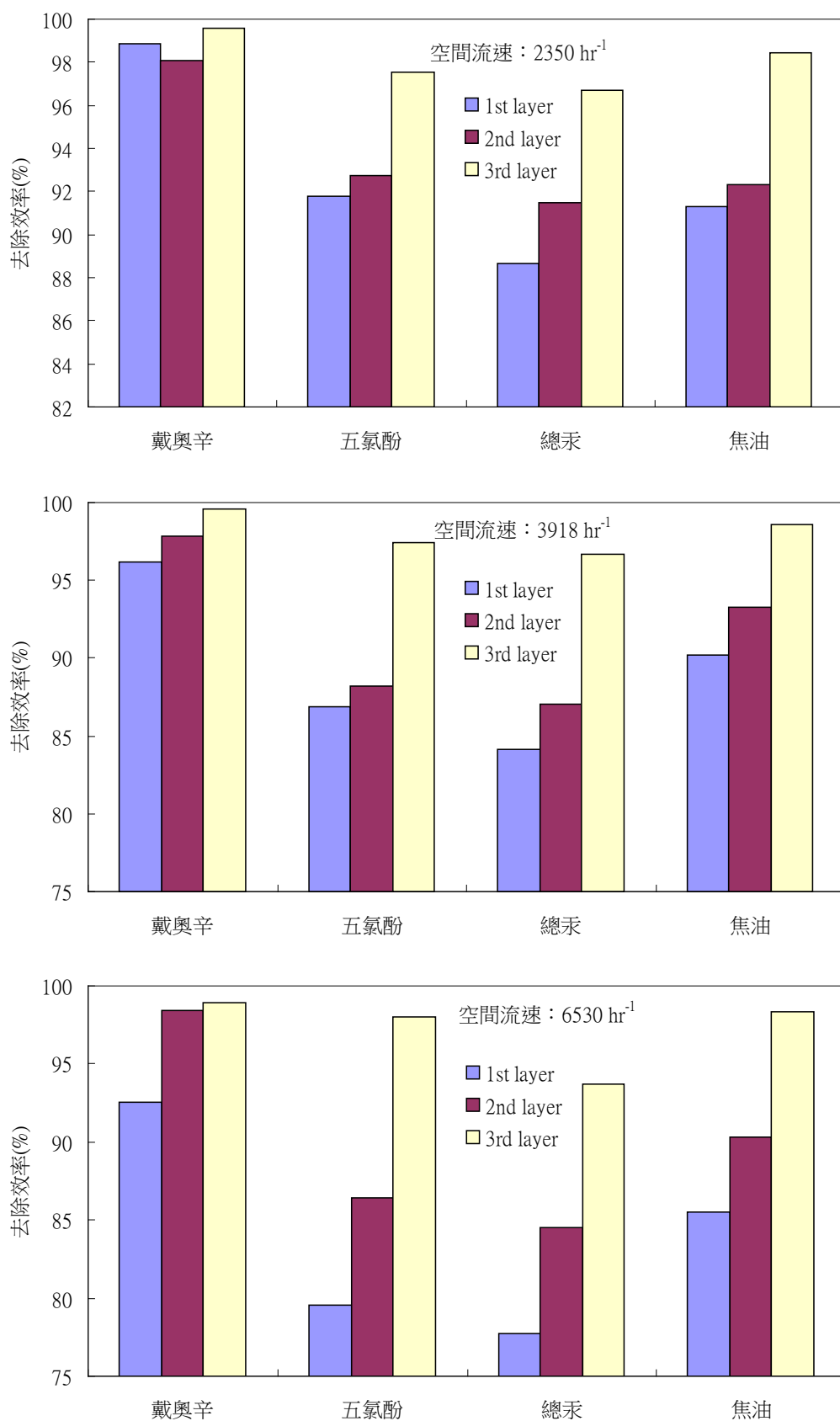


圖4-14 活性碳吸附塔在不同空間流速下對各項污染物之去除效率比較

本計畫使用的球狀活性碳具有高機械強度和優異的吸附能力（高比表面積），不像粒狀或柱狀活性碳具有許多的銳角，在系統內流動及連續再生過程不因活性碳之間的磨擦造成明顯損耗，故一般使用於流體化床中吸附特殊氣體或作為觸媒載體之用(羅偉僑，2007)。在活性碳床更新率的探討方面，[Everaert et al. \(2003\)](#)研究指出實廠正常操作條件下流動床之活性碳日排出量均不超過 1 cm。[Yamaguchi et al. \(1994\)](#)研究指出流動床的更新率為 5 mm/day條件下即可有效去除排氣中戴奧辛濃度，以符合最嚴格之排放標準（0.1 ng-TEQ/Nm³）。本計畫採用 3 層流動式活性碳床，每層球狀活性碳床高度約 2.5 cm，試驗期間活性碳床在不持續更新球狀活性碳條件下連續操作 27.5 小時，以獲取活性碳更新率相關參數。

試驗期間連續熱裂解系統污染土壤進料量為 2 kg/hr，操作溫度 700°C，廢氣通過集塵器及驟冷塔（停留時間為 10 秒）後進入活性碳吸附塔，活性碳吸附塔空間流速設定為 3918 hr⁻¹。活性碳床每層出入口端同步進行採樣，戴奧辛採樣時間為 7~8 小時，汞直讀儀取樣頻率為 10~30 分鐘，視廢氣濃度情況而定。圖 4-15 顯示活性碳吸附塔在連續操作 27.5 小時後，出口排氣中戴奧辛濃度仍低於 0.1 ng-TEQ/Nm³，總汞濃度亦低於 50 µg/Nm³，均符合法規管制標準，然而第二層活性碳吸附床出口排氣在 14 小時的操作後，戴奧辛濃度已超過 0.1 ng-TEQ/Nm³；23 小時的操作後，總汞濃度也超過 50 µg/Nm³。由此試驗結果可推論活性碳床更新率以每天更新一層活性碳吸附床是最為可靠的操作條件，即表示流動床的質床更新率為 2.5 cm/day。此外，由於原土污染物濃度較高且變動性大，因此床高需加上約 20 %安全係數，以避免貫穿發生。

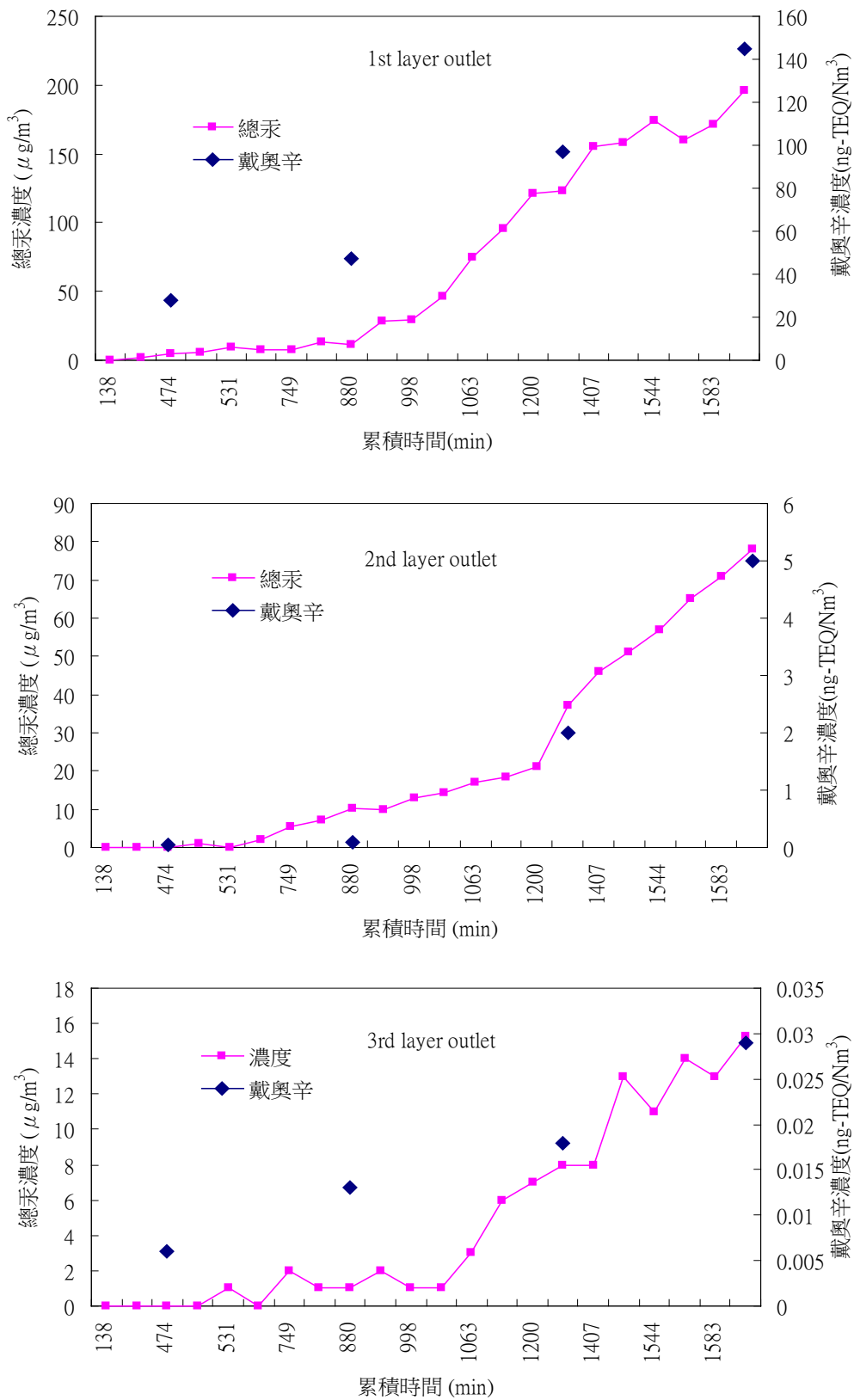


圖4-15 活性碳吸附塔之活性碳質床更新率評估試驗

4. 活性碳再生系統之戴奧辛減量評估試驗

現階段國內廢棄物焚化爐多採活性碳注入技術(ACI)降低戴奧辛之排放量，但此技術僅是『相的轉移』，僅能治標。而本研究群發展的流動式活性碳吸附床技術除可有效去除煙道排氣中之戴奧辛外，若在活性碳排出口串接一套再生系統(regenerator)，在高溫及缺氧條件下，將活性碳表面的戴奧辛予以分解或轉化(相關研究文獻可參考本文第 2.4 節及第 4.1 節所述)，便可再將活性碳返送吸附床中重覆使用，除能有效提升活性碳使用效率外，更能達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛殘留於環境中。本研究建立的活性碳再生系統裝置如圖 3-3 所示，本系統採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳因重力往下移動至再生系統中，並通入高溫 N_2 氣體進行分解或轉化(脫氯)反應，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再利用床質分離器(Media/Ash Separator)，利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，接著再將活性碳返送吸附塔循環使用。

活性碳再生系統操作步驟為(a)從流動床式活性碳吸附塔收集的第一層球狀活性碳置於反應管內，在室溫下通入氮氣(約 1 L/min)直到完全置換反應管中的殘餘空氣；(b)關閉氮氣後反應器開始加熱至設定溫度，反應過程中維持氣密，當反應時間完成後藉由氮氣將反應管內的溫度降至 120°C 以下即可關閉氣體；(c)取出反應管中的活性碳樣品、出口端濾紙及 XAD-2 樣品，進行污染物殘餘量及煙道排氣樣品分析工作。圖 4-16 顯示在無氧條件下隨著反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，且在 450°C、3 小時條件下，破壞效率明顯高於 400°C、5 小時的操作條件，顯示操作溫度對於熱裂解反應效率的影響尤為重要。此結果與國外相關文獻呈現相同趨勢(Taniguchi et al., 1996; Ishida et al., 1998; Misaka et al., 2006)。再生前之活性碳汞濃度高達 4065 mg/kg，各參數條件對吸附於活性碳之總汞均可達到 99% 以上的去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

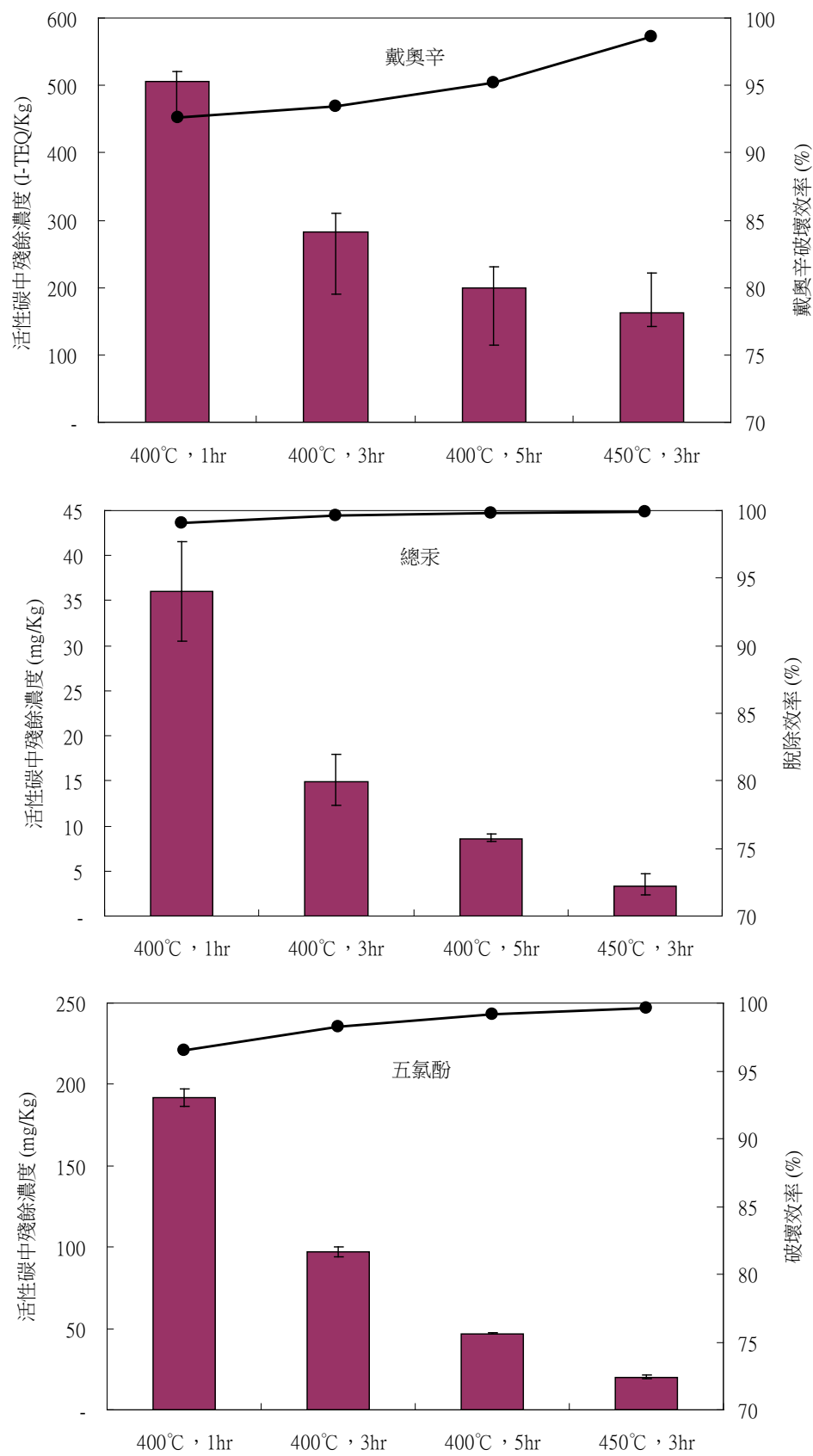


圖4-16 活性碳再生系統對各污染物之去除效率

表 4-9 顯示經熱裂解反應後的活性碳隨著反應溫度愈高，其 BET 比表面積及微孔隙體積（<2 nm）呈現明顯下降趨勢，而巨孔及中孔隙體積（>2 nm）及平均直徑則有明顯增加之趨勢。建議再生塔的操作溫度以 450°C 為限，過高的操作溫度會導致 BET 比表面積大幅減少，導致再生後的活性碳對於污染物的吸附能力明顯降低，使活性碳可重覆使用的次數減少。值得說明的是，破碎或廢棄的活性碳與袋式集塵灰皆可與污染土壤混合後，併同送入連續熱裂解系統中處理，達到污染物減量之目的。

表4-9 球狀活性碳經熱裂再生後其比表面積及孔隙體積之變化情形

活性碳種類	未使用	400°C，5 小時	450°C，3 小時
BET 比表面積 (m ² /g)	1042	939	824
微孔隙體積 (cm ³ /g) <2 nm	0.48	0.42	0.37
中孔隙體積 (cm ³ /g) 2~50 nm	0.08	0.13	0.25
巨孔隙體積 (cm ³ /g) >50 nm	0.01	0.14	0.19
總孔隙體積 (cm ³ /g)	0.057	0.79	0.81
平均直徑 (Å)	19.6	23.8	26.1

5. 廢水處理之活性碳床吸附效能評估試驗

由於中石化安順場址受污染土壤含高濃度汞，為能有效捕集熱裂解系統尾氣出口的氣相汞，本計畫在空氣污染防治方面設置一套驟冷塔，透過冷凝機制，在廢氣停留時間為 5~15 秒的條件下，收集氣流中的水份及大部份的氣相汞。當連續熱裂解系統進料量為 2 kg/hr 時，冷凝液收集量約為 0.3 L/hr 左右，冷凝液

必須藉由水力離心器將液態汞分離出來，驟冷塔的總汞的回收率介於 84~92% 左右（如圖 4-12 所示），元素汞佔總汞的 95% 以上，其他則以硫化汞（HgS）型式存在（黑色膠狀物質）。在冷凝液分析方面，在戴奧辛濃度介於 36~44 ng-TEQ/L；五氯酚濃度介於 35.3~42.4 µg/L 及總汞濃度介於 2.3~3.6 mg/L 之間。本計畫以活性碳床對廢水中各項污染物的吸附效能進行評估，球狀活性碳與冷凝液的液固比為 3:1、7:1、13:1 及 20:1，過濾速度約為 8~10 mL/min 之間。

圖 4-17 顯示戴奧辛、五氯酚及總汞之吸附效除率隨液固比增加而下降，在液固比為 3:1 條件下，放流水戴奧辛及總汞才能符合法規管制標準（5 pg-TEQ/L 及 0.005 mg/L）。球狀活性碳對各項污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及總汞。戴奧辛幾乎不溶於水，其溶點/沸點相對較高，易吸附於活性碳表面上。然而，在冷凝液中大部份的戴奧辛均溶解在焦油內，冷凝液中焦油含量介於 10.3~11.9 mg/L 之間，若球狀活性碳無法有效吸附焦油，則可能導致對有機污染物的吸附效能降低。此外，汞的分子大小約為 4.5 Å，焦油時容易阻塞活性碳表面，使元素汞無法進入到較小的孔隙區域，也導致活性碳床對總汞的去除效率較差。

由活性碳床吸附效能試驗結果顯示，由於冷凝液中含有高濃度的焦油及污染物，在符合法規管制標準前題下必須提高活性碳的使用量（液固比為 3:1）。雖然球狀活性碳可藉由再生系統回收汞珠並能有效破壞戴奧辛等有機污染，但再生過程中，活性碳會有一定的耗損，再生塔的處理容量也必須增加，最重要的是含大量焦油的球狀活性碳在 400~450°C 的熱解過程中，此溫度是無法有效去除焦油，因此將會大幅提高活性碳的耗損。未來在冷凝液的處理及處置將是連續熱裂解系統中一個難解的問題，需進一步評估其他更有效且更經濟的解法方法。

4.4 系統質量平衡探討

本章節進一步探討本研究各污染物於連續系統之質量平衡，在 2 kg/hr 的污染土壤整治速度下，計算各污染物於系統入、出口流率，並進一步探討汞的質量平衡。

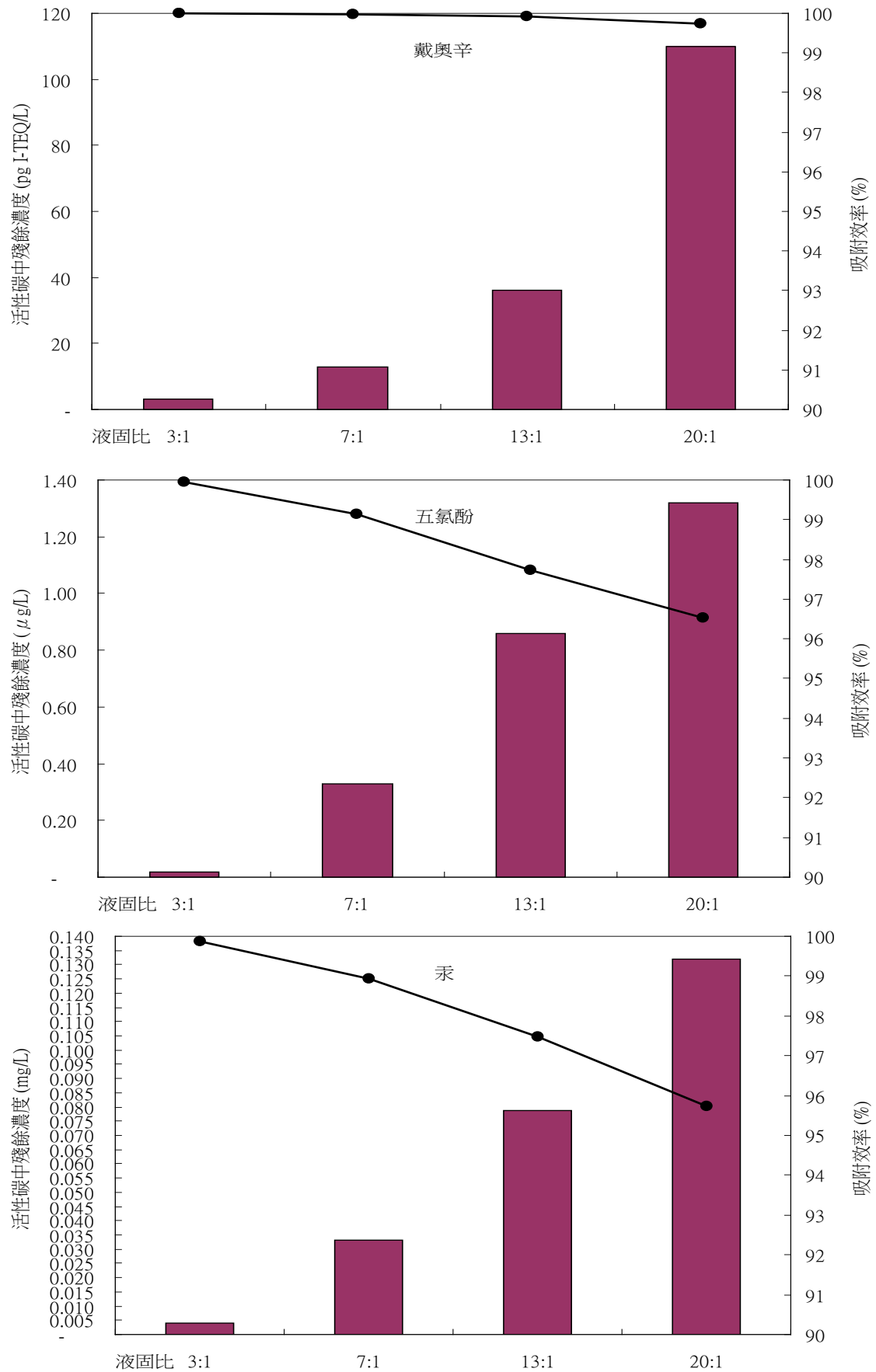


圖4-17 活性碳床在不同液固條件下對各項污染物之吸附效能

4.4.2 PCDD/Fs 毒性流率

圖 4-18 繪出本研究系統PCDD/Fs之毒性流率分佈及其分佈百分比，PCDD/Fs輸入速率為 229,000 ng-TEQ/hr，經過連續熱裂解模組的有效破壞後，整治後之土壤PCDD/Fs毒性流率已低於入口流率的 0.32%，此亦顯示土壤中之PCDD/Fs去除效率高於 99.6%。此外，根據前述之研究成果得知PCDD/Fs去除率隨溫度提昇而增加，故由出口土壤之毒性流率亦發現隨著溫度的提昇，PCDD/Fs毒性流率亦隨之降低。而未被破壞之PCDD/Fs則隨氣流脫附至尾氣中，經過袋式集塵器、冷凝器及活性碳吸附床等設備後，相較於系統輸入之PCDD/Fs毒性流率，排出之PCDD/Fs毒性流率百分比已趨近於 0。除了排氣外，系統輸出點尚包含袋式集塵器集塵灰及冷凝系統之放流水，然由結果得知其比率遠低於PCDD/Fs毒性輸入量，在無氧熱裂解之情形下，因載流氣體流量小，土壤比重相對較大且不易揚起，故飛灰產生量亦較小，再加上連續熱裂解系統的有效破壞，致使袋式集塵灰之排灰造成之PCDD/Fs毒性流率並不顯著；再者，於未來實廠化應用上，集塵灰仍可收集並混於污染土壤中，共同透過熱裂解技術進行處理，因此並不會造成環境衝擊。在放流水方面，因PCDD/Fs屬親脂性化合物，於水中的溶解度極低，2,3,7,8-TeCDD之溶解度僅 0.2 µg/L@25°C (Shiu et al., 1988)，故在放流水中之毒性流率分佈百分比趨近於 0。

4.4.3 PCP 質量流

圖 4-19 繪出本研究系統PCP之質量流率分佈及其分佈百分比，PCP輸入速率為 1.87×10^6 ng/hr，經過連續熱裂解模組的有效破壞後，整治後之土壤PCP質量流率已低於入口流率的 0.16%，顯示土壤中之PCP去除效率高達 99.8%以上。因PCP屬PCDD/Fs之前驅物，兩者有相似的物化特性，故結果亦十分相似。隨著溫度的提昇、破壞效率的增加，整治後的土壤PCP質量流率亦隨之降低。經過空氣污染防制設備的有效控制後，排放至大氣的PCP質量流率百分比已趨近於 0。袋式集塵灰的部份，PCP質量流率僅佔系統PCP輸入量的 1.86%以下。同樣的，受到PCP低溶解度的影響（20 mg/L@30°C），相較於輸入的PCP質量流率，經放流水排出之PCP質量流率百分比亦趨近於 0。

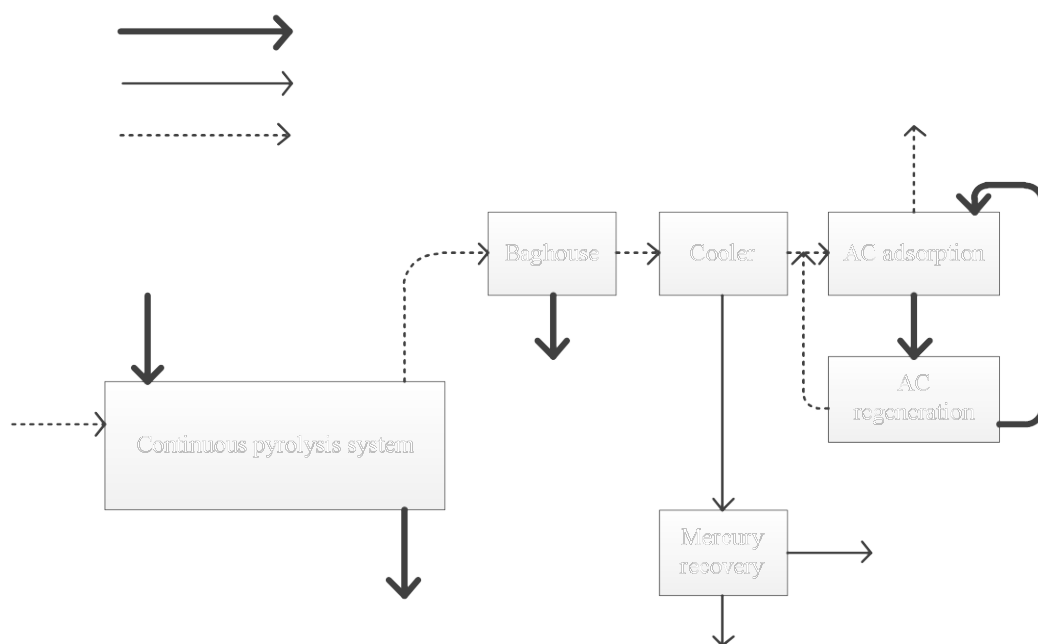


圖4-18 PCDD/Fs 毒性流率分佈圖

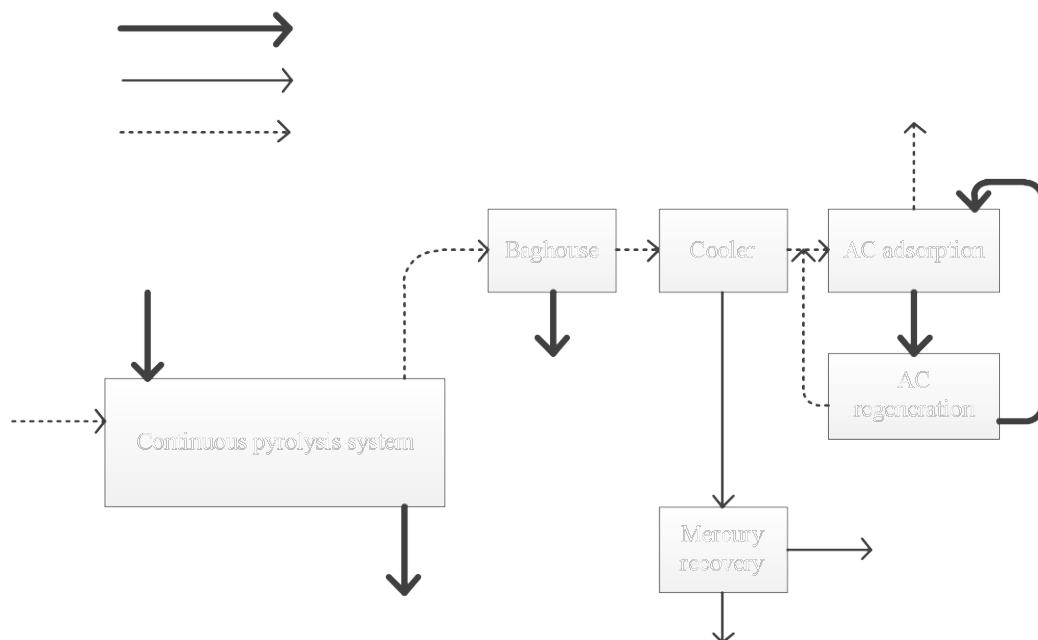


圖4-19 PCP 質量流率分佈圖

4.4.4 Mercury 質量流及質量平衡

圖 4-20 繪出本研究系統汞之質量流率分佈及其分佈百分比，汞輸入速率為 $8.71 \times 10^5 \mu\text{g/hr}$ ，經過連續熱裂解模組的有效破壞後，整治後之土壤汞質量流率低於入口流率的 2.3%，顯示連續熱裂解系統對土壤中之汞脫除效率達 97.5% 以上，並隨著熱裂解溫度的增加而提昇。經空氣污染防治設備的有效控制後，汞排放至大氣的質量流率低於 $1.74 \mu\text{g/hr}$ 。袋式集塵灰方面，汞質量流率與熱裂解溫度之變化並無顯著趨勢，其主因在於連續熱裂解系統處理量較大，故原始土壤僅經過粗略之篩分，以去除礫石或草木等雜質，並未針對不同粒徑進行分類探討。因此原始土壤中之污染物濃度難以百分之百均勻；再者，汞並不會因高溫而被破壞，僅是由土壤中脫附至氣相中，因此逸散之粒狀物總量、輸入之汞總量及脫附程度皆會影響尾氣中之汞濃度，進而使集塵灰中之汞質量流率與熱裂解溫度未呈現顯著的相關性。集塵灰排放之汞質量流率介於 $20,600 \sim 24,800 \mu\text{g/hr}$ ，看似較高，但實際排放比率僅佔總汞輸入量的 2.36%~3.00% 之間，且實廠應用上，集塵灰仍可混於污染土壤中，與污染土壤同時使用熱裂解技術處理之，因此對環境衝擊性低。值得注意的是土壤中汞不會因高溫被破壞，將導致尾氣汞濃度偏高，為有效控制其排放，由防制設備的操作成果指出本研究團隊自行研發之冷凝器可有效捕集/冷凝氣流中之氣相汞，且因高溫無氧裂解之環境下，汞化合物會行還原途徑，並產生高濃度的元素汞蒸氣，經冷凝器收集後，與凝結水共同被收集，但因元素汞不易溶於水且內聚力強，隨著收集時間的增加，冷凝液中的元素汞逐漸聚成汞珠，其存在可透過肉眼即可清楚觀察，亦突顯污染土壤中汞污染之嚴重性及本團隊自行研發之冷凝系統的高效汞回收能力。再者，因元素汞會自行聚集並沈於水中，故極易與凝結水進行分離，最後的出流水中汞質量流率百分比已趨近於 0，而大部份的汞皆以元素態 (Elemental mercury) 被分離與收集，由圖 4-20 顯示汞回收率可達到 71.4% 以上。進一步將輸入的汞質量流率定義為 100%，則將整治後土壤、袋式集塵灰、放流水、回收汞及排氣之汞質量流率加總後，即得本研究系統之汞質量平衡介於 73.0%~81.1%。理論上，因汞不會因高溫被破壞，故汞質量平衡應為 100%。然實際上受限於分析誤差、不同汞物種型態之影響、系統內部殘留等因素，致使一般質量平衡皆難以達到 100% 之目標，推測此亦為本研究低估汞質量平衡之原因。

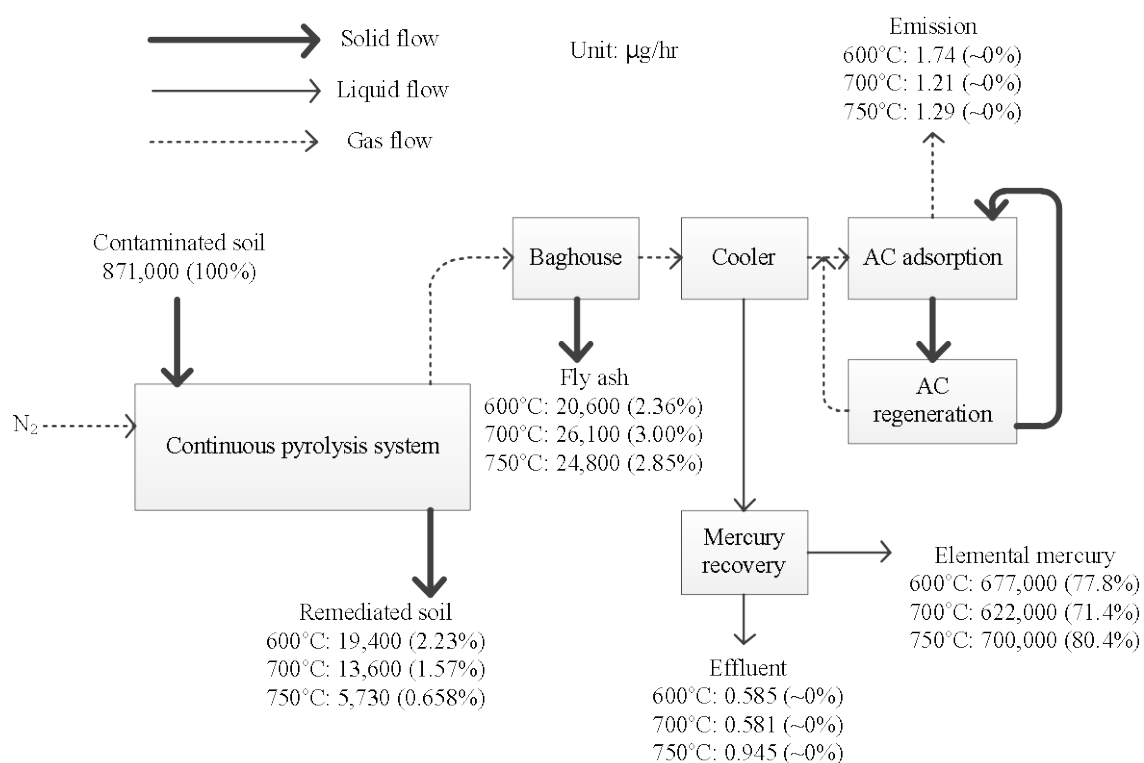


圖4-20 汞質量流率分佈圖

4.5 經濟效益評估

為進一步了解本研究採用之模組對土壤整治之效能，於本節中分別探討土壤整治之耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。

4.5.1 能源效益及碳排放係數

本研究之實驗系統由二個子系統組成，包含連續熱裂解系統及空氣污染防制設備，其設計係考量實廠規模之小型測試系統，處理量隨模組尺寸、停留時間及污染土壤中之污染物濃度而有所不同。本研究設計之連續熱裂解模組之土壤容量約為 600 cm^3 ，土壤之停留時間介於 $20 \sim 30 \text{ min.}$ ，測試得到之最大可行處理量約 2 kg/hr ，並在此條件下測試不同操作溫度對去除土壤中污染物之能力。

連續熱裂解系統之加熱方式為電熱，亦是本系統最主要的能耗單元，使用

220 V 之額定電壓，最大電流為 25 A，最大消耗功率為 5500 W。

空氣防制設備包含過濾單元、冷凝單元及活性碳吸附單元。其中過濾單元為避免水氣凝結，故使用加熱系統維持過濾單元之操作溫度（~150°C），使用 110 V 之電壓，最大電流為 4 A，最大消耗功率為 440 W；冷凝單元使用冷卻水煙氣降溫之方式，冷卻水溫度由冷凝機控制，冷凝機使用 220 V 之電壓，最大電流為 15 A，最大消耗功率為 3300 W。

但各設備之最高功率僅出現在模組啟動後的 30 分鐘以內，達到穩定操作後，系統耗能即顯著降低。表 4-10 列出各設備之最大功率與平均功率之量測結果。在正式操作方面，建議以周為單位，每周操作 5 個工作日，於首日啟爐 30 分鐘後，開始輸入污染土壤，並以每日 24 小時連續操作 5 天。因此每週啟爐 0.5 小時，穩定操作 120 小時，依此計算每周之能耗，並列於表 4-11 中。除了裂解爐、冷凝機及過濾單元等三個主要的能耗來源外，尚有裂解攪拌器、質流控制器及抽氣馬達等低能耗工具，其耗能約佔總能耗的 30%，推估整個系統之耗能約 538 kWh/week。

以本研究設計之模組最大處理量 2 kg/hr 計算，每周約可處理 240 kg 之污染土壤，故處理單位污染土壤所需之能耗約 2241.5 kWh/ton。

環保署於 2011 年統計國內電力碳排放係數為 0.536 kg-CO₂/kWh，依此係數計算本研究模組處理每公噸污染土壤產生之碳排放量約 1201.5 kg-CO₂。

表4-10 連續熱裂解模組暨空氣污染控制設備之用電資料

設備	電壓(V)	最大電流 (A)	最大功率 (W)	平均電流 (A)	平均功率 (W)
連續熱裂解 模組加熱器	220	25	5500	8	1760
過濾系統加 熱器	110	4	440	3	330
冷凝機	220	15	3300	6	1320

表4-11 連續熱裂解模組暨空氣污染控制設備之能耗計算

設備	連續熱裂解模組加熱器	過濾系統加熱器	冷凝機
最大功率(W)	5500	400	3300
操作時間(hr)	0.5	0.5	0.5
能耗小計(kWh)	2.75	0.22	1.65
平均功率(W)	1760	330	1320
操作時間(hr)	120	120	120
能耗小計(kWh)	211.2	39.6	158.4
能耗總計	高能耗設備	413.82	
(kWh/week)	系統總能耗	537.97	

4.5.2 成本分析

於前一節中已計算本研究模組之能耗，在此則進一步計算本模組之成本效益。國內現行電費計算係根據每月之用電度數計算，且隨著用電量的增加，每度電價格亦隨之上昇，並分為夏季及非夏季用電、營業及非營業用電等項目，計算相對複雜。第 4.5.1 節已計算出本模組之能耗約為 534.97 kWh/week，以每月 4 週來看，單月用電量一定超過 1501 度之電費單價上限，考量到尖峰及離峰用電與季節差異等因素，為簡化計算，本研究之電價以 4.5 元/kWh 進行計算。

假設以系統每年操作 50 週，每週操作 5 天（120 小時）進行計算，並考量系統折舊後，可進一步計算獲得年操作成本約為 NT 178,185 元/year（表 4-12）。但此結果並未考量設備維護保養及載流氣體消耗等項目，為使推估結果較接近真實情形，故假設有 25%之寬限值，進一步計算年操作成本約 NT 222,731 元/year。

在每年 50 週，每週操作 120 小時之條件下，模組每年操作時間為 6,000 小時。處理量以 2 kg/hr 計算，每年約可處理 12 ton 之污染土壤，因年操作成本為 NT 222,731 元/year，相除後便可得到單位土壤整治成本約 NT 18,561 元/ton（~USD 619 元/ton）。

表 4-13 列出不同整治技術對土壤中半揮發性有機污染物之整治成本分析，

在各技術中，熱脫附及現地玻璃化技術因能耗高，故單位整治成本亦較其它技術要高，但熱脫附及現地玻璃化技術處理時間短，對於急迫性污染場址，可較快速達到整治目的。本研究所採用之熱裂解技術係屬熱脫附（Thermal desorption）的一種，但本模組之土壤整治成本（~USD 619 元/ton）仍高於表中之熱脫附技術之相關研究，其原因在於表中所列皆為大型實廠，單位處理量大，故可有效降低單位成本；再者，一般土壤污染場址多是單一化合物或型態相似之污染物污染所造成，但在本研究之污染土壤同時被物化性質穩定的 PCDD/Fs 及揮發性高之汞所污染，為求將 PCDD/Fs 與汞於短時間內有效地分別予以破壞與脫附，本研究使用之熱裂解操作溫度亦較一般文獻為高，進而顯著提高耗能之成本。若能將本研究所使用之模組放大至實廠規模，並維持其穩定操作，應可進一步降低污染土壤之單位處理成本。本節之計算結果僅供參考。

表4-12 連續熱裂解系統及其防制設備成本分析表

初設成本				
設備		單價(NT)	折舊(year)	折舊率(NT/year)
連續熱裂解系統		250,000	7	35,714
空氣污染控制系統		150,000	7	21,429
操作成本				
項目	能耗 (kWh/week)	電價 (NT/kWh)	年操作時間 (week)	操作成本 (NT/year)
設備能耗	537.966	4.5	50	121,042
合計成本(NT/year)			小計	178,185
			加計 25%寬限值	222,731

表4-13 實場土壤整治成本比較

Technologies	Cost (USD)	Contaminant
Landfarming	92/m ³ or 81/ton	PAH
Soil vapor extraction with subsequent treatment	122/m ³ 533/ton	Cl-aliphatic
Thermal desorption	230-340/ton	Cl-aliphatic, PAH, PCBs
Soil washing	75/ton	Cl-aliphatic, PAH
In situ vitrification	355/m ³	Pesticide, metal, PAHs
Bioslurry system	90/ton	Cl-aliphatic, PAH

(USEPA, 1995; NRMRL, 1995; Bass et al., 2000; Kirtland and Aelion, 2000; Lin et al., 2001; Johnston et al., 2002; Anderson and Mitchell, 2003)

第五章 重要結論與執行建議

5.0 章節摘要

本章彙整本研究成果之重要結論與後續執行建議。

5.1 研究重要結論

本研究以中石化安順場之污染場址中同時含高濃度戴奧辛、五氯酚及汞化合物之污染土壤為處理對象，透過自主研發之連續熱裂解模組破壞污染土壤中之有機污染物（戴奧辛及五氯酚），並將汞自污染土壤中脫除；隨後以自行設計與研發之空氣污染防制設備捕集氣流中之污染物。建立與測試後獲得豐富之研究成果，茲摘錄本研究重點結論如下。

1. 土壤整治技術可粗分為生物法、物化法及熱處理等方法，並隨著不同的污染特性而有不同適用方法。熱處理法因適用範圍廣，處理量大且處理時間短，適合本計畫所針對之具急迫性中石化安順場址，並選擇熱裂解技術作為本研究之主要土壤整治技術。
2. 透過實驗室批次熱裂解試驗掌握污染土壤之污染物去除特性，並作為連續熱裂解系統操作參數之參考。試驗成果指出污染土壤中之污染物去除效率隨操作溫度的提升而上升。當操作溫度高於 600°C 時，污染土壤中之污染物可被有效去除，處理後土壤中污染物皆低於我國土壤中污染物濃度限值（戴奧辛 <1000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。
3. 連續熱裂解模組操作溫度設定在 500~750°C 之間。在污染土壤處理量 2 kg/hr 及 2.5 kg/hr 之條件下，土壤於連續熱裂解系統之停留時間分別為 33 及 26 分鐘，操作於 600°C，處理後土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度分別為 721 ng-TEQ/kg、21.3 µg/kg 及 15.3 mg/kg，並隨操作溫度的提高而降低。
4. 連續熱裂解模組在不同進料量及操作溫度之測試結果指出在 2 及 2.5 kg/hr 下，高於 600°C 之操作溫度可確保處理後土壤污染物濃度符合我國土壤污染物法規限值。但在 3 kg/hr 之入料條件下（停留時間 22 分鐘），則需操作在 700°C 以上始可確保土壤中之污染物被有效去除。
5. 空氣污染防制設備流程為袋式集塵器、驟冷塔及流動式活性碳吸附床。袋式集塵器主司粒狀物去除，控制排氣中粒狀物濃度低於 3 mg/Nm³；驟冷塔為自

主研發設備，其目的為捕集氣相汞蒸氣及其化合物；流動式活性碳吸附床主司污染物吸附，透過活性碳的強物理吸附，有效控制污染物排放。經測試可知本流程可有效降低污染物（戴奧辛、五氯酚及汞）之排放濃度，並使其排氣中污染物濃度低於我國嚴格之污染物排放標準。

6. 驟冷塔係針對本計畫執行目標所建立之自主研發設備，循環冷凝水溫度控制在 $0\sim 3^{\circ}\text{C}$ 。測試結果顯示本設備可有效冷凝連續熱裂解系統排氣中之汞蒸氣及其化合物，捕集效率介於 $80\%\sim 90\%$ ，隨著操作時間的增加，驟冷塔排出之冷凝液中可發現元素汞聚集。
7. 流動式活性碳吸附床於本研究採用 3 層吸附設計，使用硬度較高之球狀活性碳，因為此種活性碳適合再生後重覆使用，且硬度相較於一般活性碳要高，不易破碎，故再生後可再回送至吸附床中重覆使用。測試結果指出經活性碳的吸附後，排放至大氣中之氣流中污染物濃度皆低於固定污染源之排放標準。
8. 本計畫使用的球狀活性碳具有高機械強度和優異的吸附能力(高比表面積)，不像粒狀或柱狀活性碳具有許多的銳角，在系統內流動及連續再生過程不因活性碳之間的磨擦造成明顯損耗。由此試驗結果可推論活性碳床更新率以每天更新一層活性碳吸附床是最為可靠的操作條件，即表示流動床的質床更新率為 2.5 cm/day 。此外，由於原土污染物濃度較高且變動性大，因此床高需加上約 20% 安全係數，以避免貫穿發生。
9. 本研究建立活性碳再生系統，採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳因重力往下移動至再生系統中，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再將活性碳返送吸附塔循環使用。再生前之活性碳汞濃度高達 4065 mg/kg ，各參數條件對吸附於活性碳之總汞均可達到 99% 以上的去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。
10. 冷凝液必須藉由水力離心器將液態汞分離出來，驟冷塔的總汞的回收率介於 $84\sim 92\%$ 左右，元素汞佔總汞的 95% 以上，其他則以硫化汞型式存在。在冷凝液分析方面，在戴奧辛濃度介於 $36\sim 44\text{ ng-TEQ/L}$ ；五氯酚濃度介於 $35.3\sim 42.4\text{ }\mu\text{g/L}$ 及總汞濃度介於 $2.3\sim 3.6\text{ mg/L}$ 之間。

11. 為了解污染物的質量平衡，本研究使用之連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備各進、出口之污染物質質量流率被逐一計算，並將連續熱裂解系統入口之污染物進入量定義為 100%。計算結果指出戴奧辛及五氯酚由處理後土壤、集塵灰、放流水及排氣等途徑排放至環境之總排放比率分別低於 3.19%及 1.96%，顯示熱裂解系統確實可將有機污染物破壞。在汞方面，經高溫環境自污染土壤中脫附至氣流後，透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達到 71.4%以上，系統之汞質量平衡介於 76%~84%。
12. 為進一步提昇本研究之應用價值，連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備經完整之測試後，同時計算設備之能耗、碳排放及土壤整治成本。計算結果指出本研究設備處理每公噸污染土壤約消耗電力 2241.5 kWh，並產生 1201.5 kg-CO₂之碳排放。以年處理 12 噸污染土壤計算得到整治成本約NT 18,561 元/ton。

5.2 建議

本研究採用之系統經測試證實可同時去除污染土壤中之戴奧辛、五氯酚及汞等污染物，有助於急迫性污染場址整治參考之用。針對本技術之未來發展提出數點建議如下：

1. 本研究初步針對中石化安順場址含有中高濃度戴奧辛、五氯酚及汞之污染土壤進行測試。然於現場尚有部份超高濃度（但不一定同時具有複數污染物）之污染土壤，應於未來將該類土壤納入評估，以擴展本研究開發之整治系統之應用範疇。
2. 本研究針對中石化安順場址之中高濃度污染土壤進行處理並研提可行操作參數，但過程中亦發現去除效率受土壤性質、污染物濃度、處理量及操作溫度等參數之顯著影響，未來模組之應用仍應視個別污染場址之特性，測試適用之操作參數。
3. 裂解系統尾氣中易產生大量焦油黏附在管道或設備中，長期操作將可能導致壓降增加與管道阻塞等問題。但焦油組成複雜，難以透過單一化合物或單一計畫進行完整評估。建議未來應收集相關研究成果作為未來系統規模放大後之操作參考。
4. 中石化污染土壤中含有高濃度硫酸鹽，缺氧條件下可能生成H₂S等臭味物質，

雖然活性碳亦可吸附 H_2S ，但相較於高沸點的戴奧辛及五氯酚而言， H_2S 相對較易自吸附床貫穿，建議未來應將 H_2S 之去除技術納入評估。

5. 活性碳床吸附效能試驗結果顯示，由於冷凝液中含有高濃度的焦油及污染物，在符合法規管制標準前題下必須提高活性碳的使用量（液固比為 3:1）。雖然球狀活性碳可藉由再生系統回收汞並有效破壞戴奧辛等有機污染，但再生過程中，活性碳會有一定的耗損，再生塔的處理容量也必須增加，最重要的是含大量焦油的球狀活性碳在 400~450°C 的熱解過程中，此溫度是無法有效去除焦油，因此將會大幅提高活性碳的耗損。未來在冷凝液的處理及處置將是連續熱裂解系統中一個難解的問題，需進一步評估其他更有效且更經濟的解法方法。

5.3 計畫進度對照表

本計畫透過自主開發之連續熱裂解系統串聯空氣污染防制設備，同時去除土壤中之戴奧辛，各項研究成果皆已達計畫書承諾之工作內容，計畫書各項工作內容暨實際執行情形列於表 5-1 中。

表5-1 計畫進度對照表

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	實際執行情形
相關文獻收集及彙整	■	■	■	■	■	■							已收集彙整並探討戴奧辛與汞之特性及相關整治技術。
污染土壤之基本物化特性分析	■												完成土壤中原始污染物濃度檢測
系統建立及組裝	■												已建立完成，並順利完成計畫預期工作內容。
連續熱裂解模組試驗		■	■	■	■	■	■						已建立完成，並順利完成計畫預期工作內容。
驟冷塔模組試驗				■	■	■	■	■	■				已連結驟冷塔與其它控制設備，並實際進行汞去除測試。結果指出汞去除率高於 92%。
流動床式活性碳吸附/熱解/再生模組試驗				■	■	■	■	■	■				已連結驟冷塔，並實際進行污染物去除測試。結果指出經三層吸附床後，各污染物之排放濃度皆符合我國固定污染物之排放標準，故排氣並無污染環境之虞。
系統長期測試計畫									■	■	■		已完成每日連續 8 小時之操作測試。
期中報告撰寫					※								已完成並通過審查。
期末報告撰寫												※	已完成修正稿撰寫。
工作進度估計百分比（累積數）	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	67 %	77 %	85 %	95 %	100 %	

第六章 參考文獻

- Acikgoz, C., Onay, O. and Kockar, O.M., “Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 71, pp.417-429 (2004).
- Anderson, A. and Mitchell, P., “Treatment of mercury-contaminated soil, mine waste and sludge using silica micro-encapsulation”, *TMS Annual Meeting*, Extraction and Processing Division, San Diego, CA, pp. 265–274 (2003).
- Addink, R., Olie, K., “Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, pp. 1586-1590 (1995)
- Addink, R., Paulus, R., Olie, K., “Prevention of PCDD/F formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, pp. 2350-2354 (1996).
- Bethlehem Apparatus Company, Inc., <http://www.bethlehemapparatus.com>, Accessed, January 2006.
- Bölsing, F., “In remediation engineerg of contaminated soil”, Mercel Dekker Inc., (2000)
- Bowerman, B., Adams, J., Kalb, P., Wan, R.Y. and LeVier, M., “Using the sulfur polymer stabilization/solidification process to treat residual mercury wastes from gold mining operations”, pp. 24-26 (2003).
- Bricka, R.M., Williford, C.W. and Jones, L.W., “Heavy metal soil contaminatedat U.S. army installations: Proposed research and strategy for technology development”, *U.S. Army Corps of Engineers*, Technical Report IRRP-94-1 (1994).
- Buekens, A. and Huang H., “Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineraiton”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 62, pp. 1-33 (1998).
- Chang, T.C. and Yen, J.H., “On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 128, pp. 208-217 (2006).
- Choi, S.D., Hong, H.B. and Chang, Y.S., “Adsorption of halogenated aromatic

- pollutants by a protein released from *Bacillus pumilus*”, *Water Research*, Vol. 37, pp. 4004–4010 (2003).
- CMPS&F, “Appropriate technologies for the treatment of scheduled wastes, review”, Report Number 4 (1997).
- Coll, R., Salvado, J., Farriol, X. and Montand, D., “Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation”, *Fuel Process Technology*, Vol. 74, pp.19-31 (2004).
- Collina, E., Lasagni, M. and Pitea, D., “Degradation of octachlorodibenzofuran and octachlorodibenzo-*p*-dioxin spiked on fly ash: kinetics and mechanism”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, pp. 577-585 (1995).
- DeDen, M., Johnson, K., Stevens, C., Amiran, M. and Wilde, C., “Ex-situ remediation of Hong Kong marine sediments using BioGenesisSM washing technology”. *Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Contaminated Sediments*, Venice, Italy, (2003).
- Du, X.Y., Zhu, N.K., Xia, X.J., Bao, Z.C. and Xu, X.B., “Enhancement of biodegradability of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins”, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substance Environmental Engineering*, Vol. 36, pp. 1589–1595 (2001).
- EPA REACH IT, “SeptraDyne corporation - vacuum desorption”, <http://www.epareachit.org> (2006).
- Everaert, K., Baeyens, J. and Creemers, C., “Adsorption of dioxins and furans from flue gases in an entrained flow or fixed/moving bed reactor”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 78, pp. 213-219 (2003).
- Field, J.A. and Sierra-Alvarez, R., “Microbial degradation of chlorinated dioxins”, *Chemosphere*, Vol. 71, pp. 1005-1018 (2008).
- FRTR, “Guide to documenting and managing cost and performance information for remediation projects”, (1998).
- FRTR, “Technology cost and performance – soil washing at the king of prussia technical corporation superfund site”, (1995).

- FRTR, “Soil washing. federal remediation technologies reference guide and screening, manual”, <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-19.html> (2001).
- Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H. and Haag, R., “Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 21, pp. 1080-1084 (1987).
- Heron G., Baker, R.S., Galligan, J.P., Tawara, K. and Braatz, H., “In-Pile thermal desorption for treatment of dioxin-contaminated soil in Japan”, *Proceedings of the Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (2010).
- Hong, H.B., Hwang, S.H. and Chang, Y.S., “Biosorption of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofurans by bacillus pumilus”, *Water Research*, Vol. 34, pp. 349–354 (2000).
- Hoshina, S., Ohtsuka, Y. and Goda, H., “Examination of dioxin degradation conditions for geobacillus midousuji SH2B-J2”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 66, pp. 1233-1236 (2004).
- Hulet, G.A., Miao, V.C., Morris, M.I., Lewis, J., Randall, P. and Rieser, L., “Demonstrations to support change to the >260 ppm mercury treatment regulations”, *The annual Waste Management Conference*, (2001).
- Hutzinger, O., Blumich, M.J., Vanderberg, M. and Olie, K., “Sources and fate of PCDDs and PCDFs – An overview”, *Chemosphere*, Vol. 14, pp. 581–600 (1985).
- Hutzinger, O. and Fiedler, H., “Sources and emissions of PCDD/PCDF”, *Chemosphere*, Vol. 18, pp. 23-32 (1989).
- Innovative Technology Summary Report, “Stabilize High Salt Content Waste Using Polysiloxane Stabilization”, (1999).
- Ishida M., Shiji R., Nie P. and Nakamura N. “Full-scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash”, *Chemosphere*, Vol. 37, pp. 2299-2308 (1998).
- Ishii, K., Furuichi, T. and Masahiko, S., “Development of a bioreactor system for treatment of dioxins-contaminated soils and incinerated residue”, *Organohalogen*

- Compounds*, Vol. 66, pp. 1257-1261 (2004).
- ITRC, “Technical guidelines for on-site thermal desorption of solid media and low level mixed waste contaminated with mercury and/or hazardous chlorinated organics”, (1998).
- Johnston, C.D., Fisher, S. and Rayner, J.L., “Removal of petroleum hydrocarbons from the vadose zone during multi-phase extraction at a contaminated industrial site”, *IAHS-AISH Publication*, No. 275 (2002).
- Jones, K.W., Feng, H., Stern, E.A., Lodge, J. and Clesceri N.L., “Dredged material decontamination demonstration for the port of New York/New Jersey”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.85, pp.127-143 (2001).
- Kalb, P.D., Adams, J.W. and Milian, L.W., “Sulfur polymer stabilization/solidification (SPSS) treatment of mixed-waste mercury recovered from environmental restoration activities at BNL”, *Brookhaven National Laboratory* (2001).
- Karasek, F.W. and Dickson, L.C., “Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins produced on municipal incinerator flyash from reactions of chlorinated phenols”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 389, pp. 127-137 (1987).
- Kawakami, I., Kanamura, M., Sakai, S. I. and Yagi, Y., “Dioxin removal and decomposition with moving bed activated carbon adsorption tower and regenerator”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 40, pp. 511-514 (1999).
- Kiguchi, O., Kobayashi, T., Wada, Y., Saitoh, K. and Ogawa, N., “Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in paddy soils and river sediments in akita, Japan” *Chemosphere*, Vol.67, pp.557–573 (2007).
- Kim, Y.S., Eun, H., Cho, H.S., Kim, K.S., Watanabe, E., Baba, K. and Katase, T., “The characterization of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs during the past 50 years in Gwangyang Bay, South Korea”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.154, pp.756–765 (2008b).
- Kim, Y.S., Eun, H., and Katase, T., “Historical distribution of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in sediment core of ariake bay, Japan”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.54, pp.395-405(2008a).

- Kinoshita, K. and Kim, K., "Carbon: electrochemical and physicochemical properties," *John Wiley and Sons* (1987).
- Kirtland, B.C. and Aelion, C.M., "Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation", *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 41, pp. 367–383 (2000).
- Kucharski, R., Zielonka, U., Sas-Nowosielska, A., Kuperberg, J.M., Worsztynowicz, A. and Szdzuj, J., "A method of mercury removal from topsoil using low-thermal application", *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 104, pp. 341-351 (2005).
- Lange, N.A., "Handbook of chemistry", *McGraw-Hill*, New York, pp. 288-290 (1976).
- Lin, H.K., Man, X.D. and Walsh, D.E., "Lead removal via soil washing and leaching", *JOM*, Vol. 53, pp. 22–25 (2001).
- Loganathan, B.G., Kumar, K.S., Masunaga, S. and Kenneth, S.S., "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment and mussel samples from Kentucky Lake, USA", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.54, pp.20-30 (2008).
- Lundin, L. and Marklund, S., "Thermal degradation of PCDD/F in municipal solid waste ashes in sealed glass ampules", *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp. 3872-3877 (2005).
- Loganathan, B.G., Kumar, K.S., Masunaga, S. and Kenneth, S.S., "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment and mussel samples from Kentucky Lake, USA", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.54, pp.20-30 (2008).
- Masunaga, S., Sakurai, T., Ogura, I. and Nakanishi, J., "Mass balance of dioxins in Tokyo Bay and Kasumigaura Lake Basin in Japan", *Organohalogen Compounds*, Vol.39, pp.81-84 (1998).
- Masunaga, S., Takasuga, T. and Nakanishi, J., "Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations", *Chemosphere*, Vol. 44, pp. 843-885 (2000).
- Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J.,

- “Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in Lake Shinji Basin, Japan”, *Environmental Science & Technology*, Vol.35, pp.1967-1973 (2001).
- Misaka, Y., Yamanaka, K., Takeuchi, K., Sawabe, K. and Shobatake, K., “Removal of PCDDs/DFs and dl-PCBs in MWI fly ash by heating under vacuum”, *Chemosphere*, Vol. 64, pp. 619-627 (2006).
- Matsumura, F. and Benezet, H.J., “Studies on the bioaccumulation and microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 5, pp. 253–258 (1973).
- Milligan, M.S. and Altwicker, E., “Formation of dioxins: competing rates between chemical similar precursors and de novo reaction”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, pp. 1595-1601 (1993).
- Misaka, Y., Yamanaka, K., Takeuchi, K., Sawabe, K. and Shobatake, K., “Removal of PCDDs/DFs and dl-PCBs in MWI fly ash by heating under vacuum”, *Chemosphere*, Vol. 64, pp. 619-627 (2006).
- Morris, M.I., Osborne-Lee, I.W., and Hulet, G.A., “Demonstration of new technologies Required for the treatment of mixed waste contaminated with ≥ 260 ppm mercury”, ORNL/TM-2011/147 (2002).
- Nakashima, T., Takamatsu, J., Inoue, M., Matsuike, T., Koyama, T. and Matsuo, T., “Remediation project report of dioxins contaminated soil in Nose Town, Osaka Japan”, *Organohalogen Compounds*, Vol 69, pp. 869-872 (2007).
- Nam, I.H., Kim, Y.M., Schmidt, S. and Chang, Y.S., “Biotransformation of 1,2,3-tri-and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin by *Sphingomonas wittichii* strain RW1”, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 72, pp. 112–116 (2006).
- Nam, I.H., Hong, H.B., Kim, Y.M., Kim, B.H., Murugesan, K. and Chang, Y.S., “Biological removal of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins from incinerator fly ash by *Sphingomonas wittichii* RW1”, *Water Research*, Vol. 39, pp. 4651–4660 (2005).
- Nam, I.H., Kim, Y.M., Murugesan, K., Jeon, J.R., Chang, Y.Y., Chang, Y.S., “Bioremediation of PCDD/Fs-contaminated municipal solid waste incinerator fly

- ash by a potent microbial biocatalyst”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 157, pp. 114-121 (2008).
- Navarro, A., Cañadas, I., Martinez, D., Rodriguez, J. and Mendoza, J.L., “Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils”, *Solar Energy*, Vol. 83, pp. 1405-1414 (2009).
- NRMRL, “Superfund innovative technology evaluation program, technology profiles”, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH (1995).
- NFS (Demonstration of the Nuclear Fuel Services, Inc.), “DeHgO stabilization process for treatment of radioactively contaminated wastes containing >260 ppm mercury (MER03)”, *Erwin, Tennessee* (2000).
- Ok, G., Hanai, Y. and Katou, T., “Dechlorination techniques of PCDDs and PCDFs in fly ash from municipal refuse incineration plants-continuous dechlorination techniques by screw conveyer (1)”, *Chemosphere*, Vol. 23, pp. 1287-1294 (1991).
- Peters R.W., “Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 66, pp. 151-210 (1999).
- Ramirez, D., Sullivan P.D., Rood, M.J. and Hay, J.K., “Equilibrium adsorption of phenol-, tire-, and coal-derived activated carbons for organic vapors”, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 130, pp. 231-241 (2004).
- Reinmann, J., Kuch, B. and Weber, R., “Continuous monitoring of unintentionally formed POPs listed under the Stockholm Convention (PCDDs/PCDFs, PCBs, HCB) using AMESA[®] long term sampling system”, *Organhalogen Compounds*, Vol. 68, pp. 852-855 (2006).
- Reinmann, J., Haag, R., Löthgren, C.J. and Weber, R., “Temperature range for continuous monitoring of unintentionally produced POPs (PCDDs/PCDFs, PCBs, HCB) using AMESA[®] long term sampling system”, *Organhalogen Compounds*, Vol. 70, pp. 2074-2077 (2008).
- Rubey, W.A., Dellinger, B., Hall, D.L. and Mazer S.L., “High-temperature gas-phase formation and destruction of polychlorinated dibenzofurans”, *Chemosphere*, Vol. 14, pp. 1483-1494 (1985).

- Ryu, J.Y. and Mulholland, J.A., “Metal-mediated chlorinated dibenzo-*p*-dioxin (CDD) and dibenzofuran (CDF) formation from phenols”, *Chemosphere*, Vol. 58, pp. 977-988 (2005).
- Sakai, M., Hiroaki, M., Hideo, K. and Yukio, T., “Temporal trends for dioxins-related agrochemicals in sediments in a large-scale rice-producing Area, Niigata, Japan” *Organohalogen Compounds*, Vol.66, pp.1475-1478 (2004).
- Schetter, G., Horch, K., Stuetzle, R., Brunner, H. and Hagenmaier, H., “Low temperature thermal treatment of filter ash from municipal waste incinerators for dioxin decomposition on a technical scale”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 3, pp. 165-168 (1990).
- Schoonenboom, M.H., Zoetemeijer, H.E. and Oile, K., “Dechlorination of octachlorodibenzo-*p*-dioxin and octachlorodibenzofuran on an alumina support”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 6, pp.11-20 (1995).
- Selby, J. and Twidwell, L.G., “The recovery and recycle of Hg from chlor-alkali plant wastewater sludge”, *Waste Treatment & Minimization*, (2004).
- Shiu, W.Y., Doucette, W., Gobes, F.A.P.C., Andren, A. and Mackey, D., “Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 22, pp. 651-658 (1988)
- Stieglitz, L. and Vogg, H., “On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators”, *Chemosphere*, Vol. 16, pp. 1917-1922 (1987).
- Sorenson, K.S., Chichakli, R.E., Chenevey, P.M., Montera, J.G., Diep, T.M., McNamee, P.J., Boivin, T.G., Baker, R.S., Donovan, F. and Handler, H., “Technology selection and conceptual design for cleanup of dioxin contamination at the danang airport hot spot”, VIETNAM (2011).
- Takasuka, G., Itaya, M. and Kojima, S., “Thermal decomposition of PCDDs/PCDFs in MSW incineration fly ash”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 19, pp. 491-494 (1994).
- Takeuchi, M., “Reduction and destruction technologies of combustion derived dioxins” , 戴奧辛生成抑制與破壞去除控制技術研討會，台北，2002。
- Taniguchi, S., Hoaomi, M., Murakami, A., Iimura, S., Usukura, K. and Ozawa, S.,

- “Chemical decomposition of toxic organic chlorine compounds”, *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 199-202 (1996).
- UNEP, “Review of the emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries”, (2004).
- Universal Dynamics, “The “REMERC” process for treatment of K106 mercury mud”, (1994).
- Universal Dynamics, “The REMERCTM process”, (2004).
- U.S. EPA, “Harbauer soil washing/vacuum distillation system”, (1996).
- US EPA, “Mercury study report to congress, Volume I : Executive summary” EPA-425R/R, 97, 003 (1997).
- US EPA, “Mercury study report to congress, Volume II : An inventory of anthropogenic mercury in the United States”, EPA-425R, 97, 004, December (1997).
- US EPA, “Mercury study report to congress, Volume III: Fate and transport of mercury in the environment”, EPA-425R, 97, 005, December (1997).
- US EPA, “Mercury study report to congress, Volume VI: An ecological assessment for anthropogenic mercury emission in the United States”, EPA-425R, 97, 008, December (1997).
- US EPA, “Abstracts of remediation case studies. Office of solid waste and emergency response”, EPA-542-R-95-001, Washington, DC (1995).
- US EPA, “S/S of mercury at the Rocky Mountain Arsenal site”, (2004).
- US EPA, “Minergy corporation glass furnace technology evaluation report”, EPA/540/R-03/500, (2004).
- U.S. EPA, “Cost and performance summary report: thermal desorption at site B, Western United States”, (2003).
- U.S. EPA, “Harbauer soil washing/vacuum distillation system”, (1996).
- U.S. EPA, “Cost and performance summary report: thermal desorption at the Lipari Landfill, Operable Unit 3, Pitman, New Jersey”, (2002).
- U.S. Department of Energy, “Innovative technology summary report: the

- SepraDyne™-raduce system for recovery of mercury from mixed waste”, (2002).
- U.S. Department of Energy, “Innovative technology summary report: Plasma hearth process at the Science and Technology Research (STAR) Center, Idaho Falls, Idaho”, (1998).
- Vogg, H. and Stieglitz, L., “Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators”, *Chemosphere*, Vol. 15, pp. 1373–1378 (1986).
- Washburn, C. and Hill, E., “Mercury retorts for the processing of precious metals and hazardous wastes”, *Journal of the Minerals*, Vol. 55, pp. 45-50 (2003).
- Weber, R., Hagenmaier, H. and Schrenk, D., “Elimination kinetics and toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, a thio analogue of 2,3,7,8-TCDD”, *Chemosphere*, Vol. 36, pp. 2635-2641 (1998).
- Weber, R., Takasuga, T., Nagai, K., Shiraishi, H., Sakurai, T., Matuda, T. and Hiraoka, M., “Dechlorination and destruction of PCDD, PCDF and PCB on selected fly ash from municipal waste incineration”, *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 1255-1262 (2002a).
- Yamaguchi, H., Ogaki, Y., Nakamura, S., Okuyama, K., Shibuya, E. and Nomura, T., “Adsorption characteristics of dioxins and hg in MSWI flue gas on activated coke”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 19, pp. 411-414 (1994).
- 阮國棟,「汞之污染特性級處理技術」,工業之污染防治,第四卷,第三期,第 161-186 頁,1985。
- 劉鎮宗,「土壤中有毒重金屬的清道夫」,環境工程會刊,第七卷,第一期,1995。
- 張嘉芳,「汞污染場址之地下水文與化學特性及健康風險評估」,碩士論文,國立台灣大學環境工程學研究所,台北市,2001。
- 陳谷汎、高志明,「土壤及地下水物理/化學復育技術」,台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊,第五期,第 6-11 頁,2002。
- 顏佳慧,「污染場址整治復育與監督管理之實證研究」,碩士論文,國立台北科技大學環境規劃與管理研究所,台北市,2003。
- 環保署—環境衛生及毒物管理處,「毒理資料庫-編號:HSN-894」。
- 環保署,「台南市中石化安順廠整治場址土壤及地下水污染範圍調查及整治工作建議計畫」公告污染管制區外查證報告,EPA-93-GA12-03-A203,2004。

- 侯丞、何啟功，「淺談汞對健康的危害」，高醫醫訊，第 18 卷，1999。
- 古晏菁，「土壤污染整治技術介紹」，工業污染防治報導，第 104 期，1999。
- 中石化安順廠污染防治手冊，台南市環境保護局。
- 黃煥彰，「失落的記憶～台鹼安順廠」，看守台灣，第 4 卷，第 2 期，第 80-88，2002。
- 駱尚廉、闕裴德，「受重金屬汙染土壤的整治復育技術及復育方案評估」，第五屆土壤污染防治研討會論文集，第 19-25 頁，1997。
- 簡永幸，「以萃取配合序列沉降法復育受汞污染土壤」，碩士論文，國立屏東科技大學，2000。
- 廖振淵，「熱裂解降解飛灰中戴奧辛之研究」，碩士論文，國立中央大學，2010。
- 陳清輝，「以連續熱裂解程序降解飛灰中戴奧辛之系統建立與評析」，碩士論文，國立中央大學，2011。
- 羅偉僑，「以分層式 流體化活性碳床吸附戴奧辛之初步研究」，碩士論文，國立中央大學，2007。
- 米藤徹、藤田謹也、寺倉誠一、荒井利明、荒岡衛、上島直幸，「土壤淨化技術の開発状況」，三菱重工技報，Vol.39，No.5，2002。
- 日本東京都環境局，「大田ダイオキシンー関連プレス発表と土壤浄化事業」，2006。
- 日本環境省，「平成 15 年度ダイオキシン類汚染土壤浄化技術実証調査」，2003。
- 日本環境省，「平成 18 年度低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査及びダイオキシン類汚染土壤浄化技術等確立調査」，2007。
- 岡田俊也、井出一貴、福田智之、辻博和，「金属ナリウムを用いたダイオキシン汚染土壤の無害化」，第 9 回地下水・土壤汚染とその対策に関する研究集会，pp. 338-339，2003。
- 国土交通省，「鶴見川多目的遊水地土壤無害化処理技術確認実験」，2006。

