

行政院環境保護署

「104 年土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗
專案」

同時處理底泥中持久性有機污染物及 汞之整合性技術開發

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立中央大學／環境工程研究所

專案主持人：張木彬 教授

專案執行期間：103 年 12 月 1 日起至

104 年 11 月 30 日

中華民國 104 年 11 月 印製

「104 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書 □期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	104 年度	專案類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫主持人	張木彬	研究類別	□ 調查 □ 整治 □ 評估 ■ 底泥
計畫名稱	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發		
專案連絡人	張家嘉	連絡專線	03-4227151#34695
政策性審查意見		計畫單位回覆	
計畫工法無創新性。		感謝委員意見。本計畫以研究群自主研發的連續熱裂解模組，同時處理含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態土壤及污泥，經連續兩年之試驗已獲初步成果，各項指標污染物經處理後均可達國內土壤污染管制標準。本計畫為延續計畫，主要是驗證連續熱裂解模組的適用範圍並獲取最適化操作參數，研究成果對於國內受污染土壤及底泥之整治工作將有顯著的貢獻。	
經費無違規編列項目。		感謝委員意見。	
技術性審查意見		計畫單位回覆	
1. 本計畫為延續前二年「熱處理中石化安順廠戴奧辛、五氯酚以及汞污染土壤」之計畫，繼續以中石化安順廠污染「底泥」為對象，測試熱處理戴奧辛、五氯酚以及汞污染底泥的整治。前二年已有不錯之成果，本計畫值得繼續進行。 2. 建議應掌握「底泥」和「土壤」之不同特性，調整處理方式。 3. 建議能討論以及比較「底泥」和「土壤」以所建立之處理方式處理成效之差異。		1. 感謝委員對本計畫之肯定。本團隊將致力完成計畫承諾內容，進而提昇我國之土壤整治技術水準。 2. 感謝委員意見。本計畫採集真實污染底泥作為模組測試之用，分別為中石化安順場管制區內海水貯水池底泥及竹筏港溪水域底泥。本計畫將透過文獻收集及各項底泥基本性質，輔佐數據討論及結果分析，以提供後續熱處理系統操作之參考。 3. 感謝委員意見。本計畫將於取得底泥之可行操作參數後，討論系統操作之限制因子，並比較底泥與土壤於處理方式及成效上之差異。	
1. 本計畫為延續計畫，工作內容主要以中石化安順場受高濃度戴奧辛及汞污染之底泥為探討對象，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組適用範圍並獲取最適化操作參數，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/底泥整治工作將有顯著的貢獻。		1. 感謝委員對本計畫之肯定。希冀本計畫之執行有助於提昇我國土壤整治技術之發展，並作為其它相似污染場址整治之參考。	

2. 本計畫具創新性及溢散性，對未來含難分解有機物土壤污染場址提供一整治選項，工作之執行應對本土技術建立有貢獻。	
1. 本研究係延續型計畫，由受污染土壤轉以底泥為主要對象，應有研發之必要。 2. 本案底泥包括海水底泥及河川底泥，其特性與先前以土壤為對象之氯鹽、硫酸鹽等將有所差異，雖在氯氣環境，宜注意其可能產生之影響與因應對策。 3. 本案屬延續，相關模場設備組裝已具，人力與耗材需求可降低。	1. 感謝委員對本計畫之肯定。 2. 感謝委員意見。由於底泥之水分含量較高且含有高濃度的有機質、氯鹽及硫化物等，除了在熱處理過程中應避免戴奧辛的再生成之外，汞、焦油、硫化物（H ₂ S 或 SO _x ）及酸性氣體等勢必生成，需進一步藉由高效能空氣污染防制設備進行處理。 3. 感謝委員意見。本計畫在前兩年計畫執行中，已陸續完成連續熱裂解模組、四套空氣污染防制模組（袋式集塵器、驟冷塔、濕式洗滌塔及流動床式活性碳吸附塔）及活性碳熱解/再生系統的建置及相關測試。第三年計畫執行期間將投入經費及人力專注於系統之整合及操作。
1. 針對中石化污染場址之海水貯水地底泥及竹筏港溪水域底泥之汞與戴奧辛污染進行研究，具解決模場污染之目標。 2. 採樣分析與連續熱裂解處理系統已有成功經驗，因此本研究計畫之成果確實可預期。	1. 感謝委員對本計畫之肯定。將持續進行本計畫後續研究工作，擴展本模組之應用範疇，希冀對國內外相關污染場址提供一有效且全面的整治技術。
1. 研究方法已建立，計畫主持人已執行土污基金類似計畫（及科技部）多年，且已有具體成果，本計畫乃是將之前執行計畫的介質「土壤」改為「底泥」。 2. 專案經費編列宜將之前土污基金計畫已購置的設備列入評估。	1. 感謝審查委員對本計畫之肯定，底泥整治將是本年度的工作重點。 2. 前兩年土基會計畫均未編列設備費，本研究之設備係透過國科會計畫「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」及「以連續熱裂解程序降解飛灰戴奧辛之系統建立與評析」等計畫補助購置。
綜合性審查意見	計畫單位回覆
原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。	感謝委員對本計畫之肯定。
委員複審意見	計畫單位回覆

對底泥特性宜有更完整的評估	感謝委員意見。本計畫以海水底泥及河川底泥為處理對象。海水底泥含有較高的氯鹽，在熱處理過程中必須避免戴奧辛在後段廢氣中再生成；而河川底泥中含有高濃度的有機質及硫化物，熱處理過程中應注意焦油及硫化物（H ₂ S 或 SO _x ）產生。計畫執行期間除針對戴奧辛、五氯酚及其他 POPs 化合物進行檢測外，將針對其他基本物化特性如 C、H、S、O、N 等組成元素、有機質含量、氯鹽、含水率、pH 值等進行分析，以輔佐數據討論及結果分析。
本署複審意見	計畫單位回覆
請補充說明〔貴重儀器使用含維護費〕項下高解析氣相層析質譜儀之用途與研究內容章節對應。	感謝委員意見。高解析氣相層析質譜儀（HRMS）為戴奧辛類化合物之法定檢測儀器。本研究群採用德國 Thermo DFS HRMS，DFS 為目前針對戴奧辛感度最高之 HRMS，能滿足更低檢測要求。本研究已建立的分析項目包括戴奧辛（US EPA 及國內 NIEA 方法）、WHO-PCB（US EPA Method 1668A）、PBDEs（US EPA Method 1614）及斯德哥爾摩公約列管的 23 種持久性有機污染物（POPs）。本研究群以 HRMS 分析儀器檢測的項目列於 104 年度計畫書中第五章研究方法及步驟（表 8）。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期中報告初審意見對照表

計畫年度	104 年度	計畫類型	■ 研究計畫□ 現地試驗
計畫類別	□ 調查 □ 整治復育 □ 評估 ■ 底泥	主持人：張木彬 NO：01	
計畫名稱	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 已達預定之進度和目標。 2. 報告中常將「底泥」之名詞以「土壤」表示之（如 p.58、p.60、p.61），請修正。 3. 期末報告中希望能討論所發展之技術處理污染「土壤」和「底泥」之差異性。 4. 期末報告中希望也能估算此技術之成本。		委員一 1. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 2. 感謝委員意見。已於期中報告修正稿中作修正 3. 感謝委員意見。將於期末報告中針對「土壤」和「底泥」之熱處理技術的差異性進行討論。 4. 感謝委員意見。本項已列為工作項目之一，在期末報告將針對本系統之處理效能及成本效益進行說明。	
委員二 1. 本研究為延續計畫，本研究於前二年度已獲致初步成果，本計畫針對受中石化安順場址污染之底泥為探討對象。期中報告已完成海水貯水池底泥之熱處理，並測試空氣污染防制設備之操作效能。 2. 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，同時去除底泥中之戴奧辛及汞，各項研究成果皆已達計畫書承諾之工作內容。 3. 未來在長期測試方面，可依據試驗成果掌握各種污染底泥及處理單元的最適化操作條件，進行長時間的系統操作試驗，提供未來全方位之土壤/底泥整治技術、數據解析與最適操作策略之建議，以作為實廠操作上之參考依據。		委員二 1. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 2. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 3. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。待獲取最適化參數後，將進行模組長時間的系統操作試驗，可作為實廠操作上之參考依據。	
委員三 1. 研究項目及進度均依計畫書達成期中進度目標。 2. 已完成海水底泥受汞及戴奧辛污染之樣品進		委員三 1. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 2. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 3. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。	

行熱處理，在 600℃ 且停留 46 分鐘，已可順利「底泥品質指標」上限值。 3. 驟冷塔對戴奧辛及汞之去除效率皆隨冷凝溫度降低而提昇。 4. 目前執行順利。	4. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。
委員四 1. 執行現況、流程及方法的說明具體詳盡。 2. 計畫後續執行工作項目及內容已於5.2節簡要說明。 3. 計畫執行進度與預定進度相符。 4. 初步的成果與前期（土污基金）計畫類似，操作與應用宜進一步闡述。 5. 4.2.2節，流動床活性碳部分建議於期末報告時能更具體完整說明（採取此流程的必要條件、重要操作參數與傳統活性碳吸附槽的異同...等等）。也建議說明採用此類活性碳（幾乎均是微孔孔隙）的原因。	委員四 1. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 2. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 3. 感謝委員對本期中報告成果之肯定。 4. 感謝委員意見。102 及 103 年度計畫主要針對污染土壤進行熱處理。104 年度（本年度）則以海水底泥及河川底泥為探討對象，在期末報告中將針對「土壤」和「底泥」之熱處理技術的差異性進行討論。提供未來全方位之土壤/底泥整治技術，以作為實廠操作上之參考。 5. 感謝委員意見。在期中報告中 3.2.2 節及 4.2.2 節已針對流動床式活性碳吸附塔結合再生塔之功能及操作參數等進行相關說明。在期末報告中關於活性碳再生部份會有更詳細的數據輔助說明並比較本技術與傳統活性碳吸附槽的異同。
委員五 1. 請依104年度專案成果績效自評表格式填寫。 2. 請檢附缺失項目自評表。	委員五 1. 遵照委員意見辦理。 2. 遵照委員意見辦理。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗
專案」

期中報告複審意見表

計畫年度	104 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☐ 整治 ☐ 評估 ☒ 底泥	主持人：張木彬 NO：01	
計畫名稱	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發		

評審委員	審查結果	審查意見
委員一	通過	無補充說明。
委員二	通過	無補充說明。
委員四	通過	無補充說明。
委員五	通過	無補充說明。

**行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗
專案」**

期末報告初審意見對照表

計畫年度	104 年度	計畫類型	■ 研究計畫□ 模場試驗
計畫類別	□ 調查 □ 整治 □ 評估 ■ 底泥		主持人：張木彬 NO：01
計畫名稱	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發		
評審委員	委員審查意見	計畫單位回覆	
委員一	1. 已達預定之進度和目標。 2. 期末報告中常將「底泥」之名詞以「土壤」表示之，請修正。 3. 期末報告中希望能討論所發展之技術處理污染「土壤」和「底泥」之差異性。 4. 期末報告中希望也能估算此技術之成本。	1. 感謝委員對本期末報告成果之肯定。 2. 感謝委員意見。已於期末報告修正稿中作修正。 3. 感謝委員意見。已於期末報告 4.1 節中針對「土壤」和「底泥」之基本性質做分析，並於 4.2 節進行熱處理技術探討。 4. 感謝委員意見。由於底泥屬粉質粘土，且含有較高濃度的硫化物及氯鹽。由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則操作溫度在 600°C 條件下停留時間必需達 62 min；在 650°C 條件下停留時間則必需為 46 min。根據第一年計畫成果顯示，操作溫度在 650°C 條件下能源消耗量過大，目前尚無法符合低碳、低成本與低負荷的目標。	
委員二	1. 本研究詳細討論受污染底泥之戴奧辛去除機制及汞去除機制，透過不同實驗參數及破壞/脫附後之污染物特性，清楚討論各項參數對污染物去除之相關性。透過不同的系統整合，打破過去學術研究僅針對單一系統進行探討的限制，完整評估污染物去除、尾氣處理及廢水處理等全方位解決方案。 2. 主要成果符合計畫書之內容，進度並無落後情形。 3. 本報告文獻收集及相關資料收集完整，成果具應用價值。	感謝委員對本期末報告成果之肯定。	

委員三	未參與審查作業。	(略)
委員四	1. 期末報告格式均依規定撰寫，符合規定。 2. 研究項目及進度符合計畫內容，已達到計畫目標。 3. 初步成果已達預期。同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發之細部操作與結果之應用可再加強說明。 4. 未來可依初步成果應用於污染實場之操作試驗之可行性。	1. 感謝委員對本期末報告成果之肯定。 2. 感謝委員對本期末報告成果之肯定。 3. 本計畫雖已完成系統建置，各設備之重要參數(如溫度、流量或處理量等)皆已於報告中逐一討論。然受限於現場工安要求，無法進行長時間連續操作測試，已將此列為建議。應用方面，本團隊歷年研究成果顯示對於同時或單獨受到戴奧辛類化合物及汞污染之土壤與底泥皆可有效進行整治，且後端處理設備亦可有效捕捉氣化之戴奧辛類化合物或回收氣態汞。 4. 感謝委員對本期末報告成果之肯定。未來擬將本計畫初步成果持續應用於計畫研究污染場址，進行更深入之研究探討。
委員五	1. 5.2 節中建議: "...應視個別污染場址之特性，選擇...操作參數..."，是否有一較具體的選擇策略，例如：土壤質地(或底泥)偏砂或偏黏粒時應如何因應? 2. 裂解產生大量焦油，致生尾氣處理困擾，是操作溫度所致? 或是其他因子? 控制之道? 3. 本計畫的執行方式與削減工法與既有的工法的比較，建議討論。 4. 本計畫成果具體。 5. 本研究屬於初期實驗室研究階段，研究內容&討論與建議仍屬初期的討	1. 感謝委員意見。砂質土與粉土之處理差異在於進料的穩定性，因粉土在小型系統中（或進料口漸縮處）易架橋，需輔以振動器以減輕架橋現象。本研究結果指出溫度之提昇有助於提昇污染物的去除能力，但無謂的溫度提昇僅是增加能耗，無助於環境友善或降低操作成本。爰此，本研究團隊仍建議以本計畫成果為基礎，再根據處理結果來進行操作參數之修正。 2. 感謝委員意見。焦油係裂解過程中之有機反應生成物，因本研究屬小規模系統，管線內徑小，故焦油影響較顯著；然而本研究認為在模組放大後，管線尺寸放大，可針對焦油易生成之溫度區間設計垂直管道以避免堵塞現象。 3. 感謝委員意見。於文獻回顧中討論其它物化程序之特性；然多數物化程序僅針對單一污染物，難以同時去除受有機與重金屬污染之基質進行處理。 4. 感謝委員意見。 5. 感謝委員意見。參考評估與操作流程及必要的相關操控檢測參數可參閱

	論，就研究成果的實務應用性而言，本計畫仍未具有實務可行性。但本計畫已有具體的成果，如果實務上要應用本成果，建議提供一可供參考的評估與操作流程，及必要的操控檢測參數。 6. 進度並無落後 7. 執行現況、研究流程及方法說明具體。 8. 計畫執行進度與預定進度相符。	期末報告第三及四章。 6. 感謝委員對本研究之肯定。 7. 感謝委員對本報告之肯定。 8. 感謝委員對本研究團隊之肯定。
本署 審查意見	無意見。	

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☐ 調查 ☐ 整治 ☐ 評估 ☒ 底泥					
申請機構系所		國立中央大學 環境工程研究所					
機構地址		320 中壢市中大路 300 號					
計畫主持人		張木彬		職等／職稱		教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案名稱	中文	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發					
	英文	Integrated Approach for Simultaneous Removal of POPs and Mercury from Contaminated Sediment					
	關鍵字	戴奧辛、汞、五氯酚、底泥、裂解、整治技術					
執行期程		自民國 103 年 12 月 01 日起 至民國 104 年 11 月 30 日止					
計畫主持人		姓名：張木彬		E-mail：mbchang@ncuen.ncu.edu.tw		專線：(03)4227151#34663 手機：0928-102732	
專任助理		姓名：張家嘉		E-mail：chiachia@cc.ncu.edu.tw		專線：(03)4227151#34695 手機：0975-576522	
計畫經費概算	專案預估經費		金額		編列說明		
	1.	人事費用	629,476		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	180,000		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	463,252		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	0		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	127,272		(1~5 項相加之 10%為限)		
	專案計畫申請總金額		1,400,000				

專案主持人 (簽名及蓋章)：_____

日期：_____

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案
104 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：104 年 11 月 22 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☐ 整治 ☐ 評估 ☒ 底泥		
申請機構系所	國立中央大學環境工程研究所	計畫主持人	張木彬
專案名稱	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	-	
		(2)研討會論文	1	0	0	0%	本研究之目標係透過高溫程序去除底泥中之戴奧辛及汞污染物，然因針對高濃度樣品之可行操作參數尚未獲得一可靠之結果，且國內大型會議之投稿截止日期較早，未能順利投稿。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	Hung, P.C., Chang, S.H., Ou-Yang, C.C., Chang, M.B.*, "Simultaneous Removal of PCDD/Fs, Pentachlorophenol and Mercury from Contaminated Soil."

項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
							Chemosphere, 144, 50-58 (2016/2). 【Impact Factor : 3.499】
		(2)研討會論文	1	0	0	0%	除上述說明研究計畫尚未獲得一可靠之結論外，國際研討會(Dioxin conference)今年舉辦地點偏遠，其與會費用估計需 20 萬餘元，經評估後，決定不參與今年會議。
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	-	
		(2)研究報告	1	0	1	100%	
	4.專著 (本數)		0	0	0	-	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	-	
		(2)成果發表會	1	0	1	100%	張木彬，「同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發」，104 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗成果發表會，臺北臺大醫院國際會議中心，2015/11/26-27。
		(3)論壇	0	0	0	-	
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	1	0	2	200%	爐體及空污防制設備。
		(2)技術平台	0	0	0	-	
B 人才 培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3	0	3	100%	
		(2)博士	0	0	0	-	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0	-	
		(2)跨國團隊	0	0	0	-	
		(3)跨機構團隊	0	0	0	-	
		(4)形成研究中心	0	0	0	-	
		(5)形成實驗室	0	0	0	-	

目標達成程度 項目		申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已核准	發明	0	0	0	-	
			新型/設計	0	0	0	-	
			合計	0	0	0	-	
		申請中	發明	0	0	0	-	
			新型/設計	0	0	0	-	
			合計	0	0	0	-	
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍 生 利 益 金 (仟 元)		0	0	0	-	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金 (仟元)		0	0	0	-	
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍 生 利 益 金 (仟 元)		0	0	0	-	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		1	0	2	200%	爐體及空污防制設 備可進行產業技術 移轉。
		(2)品種/系(件數)		0	0	0	-	
	6.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(三) 政策面

目標達成程度 項目			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A	1.技術服務	次數	0	0	0	-	

服務便民		收入(仟元)	0	0	0	-	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	-	
		收入(仟元)	0	0	0	-	
B 支 援 合 作	3.協助政府 制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	-	
		(2)法規	0	0	0	-	
		(3)規範	0	0	0	-	
		(4)標準	0	0	0	-	
4.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。(簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限)

學術成就

本研究詳細討論受污染底泥之戴奧辛去除機制及汞去除機制，透過不同實驗參數及破壞/脫附後之污染物特性，清楚討論各項參數對污染物去除之相關性。透過不同的系統整合，打破過去學術研究僅針對單一系統進行探討的限制，完整評估污染物去除、尾氣處理及廢水處理等全方位解決方案。

技術創新

改良舊有系統，整合多種技術單元，以期提出一全方位解決方案，並根據測試結果提出專利申請乙件。另有一專利撰寫中。

經濟效益與社會影響

土壤及地下水之整治工作往往費時費工，且受污染區域之土地價值低落，不易發展。本計畫針對之中石化安順場為全球知名的戴奧辛及汞之污染場址，周邊緊臨重要的候鳥保護區、住宅區及潮間帶，若無法盡快完成整治作業，將提高周邊環境的危害程度。本技術之開發有助於提供一完整解決方案，能有效處理包括土壤、底泥及汞污泥等污染物，提供該場址及全球其它地區類似場址整治之參考。對外，有助於提昇國家整治技術層級；對內，有助於快速恢復土地價值、減輕環境負擔、降低健康危害風險。

專案成果中英文摘要

- 一、 中文計畫名稱：同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發
- 二、 英文計畫名稱：Integrated Approach for Simultaneous Removal of POPs and Mercury from Contaminated Sediment
- 三、 執行單位：國立中央大學 / 環境工程研究所
- 四、 計畫期程：103/12/01 – 104/11/30
- 五、 使用語言：中文／英文
- 六、 中文摘要關鍵詞：戴奧辛、汞、五氯酚、底泥、裂解、整治技術
- 七、 英文摘要關鍵詞： PCDD/Fs, Mercury, PCP, Sediment, Pyrolysis, Recovery
- 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，是最難處理的污染整治場址。本研究於 102~103 年度已獲致初步成果，在第三年研究計畫中，本計畫分別以受中石化安順場址污染之海水池底泥及河川底泥為探討對象。結果指出處理海水池底泥時若操作溫度 600°C 且停留時間在 46 分鐘，可確保處理後底泥中戴奧辛/汞濃度可低於我國戴奧辛及汞之「底泥品質指標」之上限值（戴奧辛： 68.2 ng-TEQ/kg ；汞： 0.87 mg/kg ）。由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則旋轉窯溫度在 600°C 條件下停留時間必需達 62 分鐘。

排氣控制方面，高效袋式集塵器可有效去除粒狀物，集塵器出口粒狀物濃度可穩定保持在 3 mg/Nm^3 以下；驟冷塔對戴奧辛及汞之去除效率皆隨冷凝溫度降低而提昇；流動床式活性炭吸附塔於 0.5 cm/day 之活性炭置換率下即可有效維持排放濃度符合法規標準，但因實際操作上，土壤濃度變動性高，故建議以 1 cm/day 為最佳之活性炭置換率。經過高效袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性炭吸附塔處理後，排氣中戴奧辛及汞濃度皆可低於我國最嚴格之排放標準（戴奧辛： 0.1 ng-TEQ/Nm^3 ；汞： $50\text{ }\mu\text{g/Nm}^3$ ； $\text{SO}_2 < 100\text{ ppm}$ ）。本研究建立活性炭再生系統，採流動床式理念設計，活性炭吸附床中的球狀活性炭因重力往下移動至再生系統中，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，對吸附於活性炭之戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達 98% 以上，對於總汞可達 99% 以上的脫除效率，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含汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

九、英文摘要

In this case study, contaminated sediment containing extremely high concentrations of PCP, PCDD/F and mercury in An-shun site is selected for remediation test. Different characteristics of these contaminants have caused the difficulty of its effective remediation. For better remediation of contaminated sediment in An-shun site, a continuous pyrolysis system (CPS) is designed and applied in this study. In 2013~2014, CPS had been proved for effective removal of PCDD/Fs and mercury from contaminated soil. In this stage of the project, contaminated sediments collected from sea-water ponds or channels of An-shun site are remediated with self-developed CPS. Regarding the sediment in sea-water ponds, PCDD/F and mercury in the sediment is efficiently removed with the operating temperature of 600°C and the retention time of 46 min., and the concentrations are lower than the limits of sediment quality index (PCDD/Fs: 68.2 ng-TEQ/kg; mercury: 0.87 mg/kg). As for the sediment in the river, the operating parameters with 600°C and 62 min. are needed to meet the limits set for sediment because PCDD/F concentration in the sediment of river is two times of that in the sediment of sea-water pond.

Moreover, air pollution control devices (APCDs) including bag filter, quench tower and multi-layer adsorption system are tested simultaneously. Bag filter can effectively remove particulate matter (PM) and keep the PM concentration lower than 3 mg/Nm³ at bag filter outlet. Furthermore, removal efficiencies of PCDD/Fs and mercury achieved with the quench tower increase with decreasing operating temperature and multi-layer adsorption system (MAS) highly efficient to ensure that emission concentrations of PCDD/Fs and mercury are lower than the emission standards with AC replacing rate of 1 cm/day. However, SO₂ is significantly found in the exhaust of CPS with the remediation of sediment. WS with NaOH as absorbent can efficiently remove more than 90% SO₂ in the exhaust of the MAS.

For continuous operation of MAS, a system for BACs' regeneration is built with moving bed system. At oxygen-free condition (N₂ as carrier gas), increasing retention time is beneficial to enhance destruction efficiencies of PCDD/Fs and PCP adsorbed on BACs (>98%) and removal efficiency of mercury adsorbed on BACs (>99%). Although vaporized mercury is discharged from the regeneration stream of BACs, exhaust of regeneration system is introduced into the flue gas before the quench tower and gaseous mercury can be efficiently recovered. Finally, the CPS applied in this

study is demonstrated to efficiently remove PCDD/Fs, PCP and mercury from contaminated soil and APCDs applied can also effectively reduce the pollutant emission to meet the Standards. Furthermore, secondary pollutants including waste BACs and condensate from quench tower are not discharged from CPS+APCDs. Experimental results indicate that the CPS+APCDs developed in this study is a powerful and environment-friendly remediation technology for removing PCDD/Fs and mercury from contaminated soil and sediment.

目錄

專案成果中英文摘要	
目錄.....	I
圖目錄.....	III
表目錄.....	V
報告大綱.....	VII
第一章 計畫緣起與目的	1
1.0 章節摘要	1
1.1 計畫緣起	1
1.2 計畫目的	2
1.3 計畫相關資訊	4
第二章 文獻回顧	5
2.0 章節摘要	5
2.1 氯鹼工廠汞及戴奧辛污染來源與傳輸	5
2.2 中石化安順廠址及鄰近地區受污染底泥之來源	10
2.3 物化處理法應用於含汞及戴奧辛污染土壤之處理	12
2.3.1 固化及穩定化法	12
2.3.2 土壤淋洗及酸萃取法	15
2.3.3 溶劑抽出處理法	17
2.3.4 濕式氧化游離法	17
2.3.5 金屬鈉脫鹵化技術	18
2.3.6 Base Catalyzed Decomposition (BCD)	19
2.4 高溫處理程序	20
2.4.1 玻璃化處理法	20
2.4.2 熱脫附處理法	21
2.5 熱裂解技術的發展與應用	33
2.5.1 低溫熱解技術應用於飛灰處理	34
2.5.2 低溫熱解技術於空氣污染控制設備的應用	34
2.5.3 低溫熱解技術於土壤污染整治工程	38
第三章 研究方法	40
3.0 章節摘要	40
3.1 實驗設計與流程	40
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	40
3.2.1 連續熱裂解模組	40
3.2.2 驟冷塔模組	42
3.2.3 流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統	43
3.2.4 濕式洗滌塔模組	44
3.3 戴奧辛採樣及分析工作	44
3.3.1 排放管道戴奧辛及五氯酚採樣工作	44

3.3.2	煙道戴奧辛及五氯酚樣品萃取程序	44
3.3.3	灰渣及土壤戴奧辛樣品萃取及淨化程序	47
3.3.4	灰渣及土壤五氯酚樣品萃取及淨化程序	48
3.3.5	HRMS 分析程序	49
3.4	汞及其化合物採樣及分析工作	50
3.4.1	排放管道重金屬採樣工作	50
3.4.2	煙道氣樣品前處理與分析	53
3.4.3	灰渣及土壤總汞樣品前處理與分析	56
3.4.4	汞自動監測設備	56
3.5	工作進度甘特圖	57
第四章	結果與討論	58
4.0	章節摘要	58
4.1	土壤採樣與基本性質分析	59
4.2	熱裂解模組效能測試	62
4.3	空氣污染防制設備效能測試	72
4.4	活性碳再生系統之戴奧辛減量評估試驗	80
4.5	含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗	83
第五章	結論與建議	86
5.0	章節摘要	86
5.1	結論	86
5.2	建議	89
5.3	計畫進度對照表	90
參考文獻		91

圖目錄

圖 2-1	農藥殘留物分析	7
圖 2-2	CNP 製程中生成戴奧辛不純物之反應方程式	7
圖 2-3	PCP 製程中生成戴奧辛不純物之反應方程式	8
圖 2-4	傳統固化和穩定化工法之處理流程	13
圖 2-5	BNL 公司 SPSS 處理流程	13
圖 2-6	Model of a soil washing system	15
圖 2-7	溶劑抽出處理流程	18
圖 2-8	濕式氧化游離法處理流程	18
圖 2-9	金屬鈉脫鹵化技術處理流程	19
圖 2-10	BCD 處理技術流程	20
圖 2-11	Model of a vitrification system.....	21
圖 2-12	Typical <i>ex situ</i> vitrification system.....	21
圖 2-13	Model of a thermal desorption or retort system	24
圖 2-14	實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖	24
圖 2-15	簡易蒸餾模組示意圖	25
圖 2-16	SepraDyne-Raduce 真空旋轉蒸餾處理流程	26
圖 2-17	Harbauer 真空旋轉蒸餾處理流程	27
圖 2-18	現場處理汞污染土壤熱脫附系統	28
圖 2-19	間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程	29
圖 2-20	間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理流程	30
圖 2-21	IPTD testing setup and principle	31
圖 2-22	IPTD process schematic	32
圖 2-23	Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil.	32
圖 2-24	飛灰連續熱裂解處理系統	35
圖 2-25	飛灰連續熱裂解反應器和淬冷設備之結構	35
圖 2-26	熱解反應對集塵灰戴奧辛去除效率與操作溫度之關係	36
圖 2-27	MBAC 之處理程序及相關設備	37
圖 2-28	熱解反應之操作溫度與 PCDD/Fs 去除效率之關係	37
圖 2-29	還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程	38
圖 2-30	TATT 工法之處理流程	39
圖 2-31	MOTSOC 工法之處理流程	39
圖 3-1	研究設計流程	41
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	42
圖 3-3	流動式活性碳吸附床結合再生系統之系統配置	43
圖 3-4	煙道戴奧辛採樣系統配置	45
圖 3-5	煙道戴奧辛樣品回收流程	46
圖 3-6	煙道重金屬採樣配置圖	50

圖 3-7	煙道重金屬樣品回收流程圖	51
圖 3-8	煙道重金屬樣品準備及分析架構圖	54
圖 4-1	海水池底泥及河川底泥中之戴奧辛物種分布	61
圖 4-2	在不同溫度及停留時間條件下海水池底泥中各項污染物之殘餘濃度 ...	65
圖 4-3	在不同溫度及停留時間條件下河川底泥中各項污染物之殘餘濃度	67
圖 4-4	處理海水池及河川底泥之熱裂解模組出口排氣污染物之氣固相分布 ...	68
圖 4-5	處理海水池底泥在不同操作溫度條件下戴奧辛物種分布趨勢	70
圖 4-6	處理河川底泥在不同操作溫度條件下戴奧辛物種分布趨勢	71
圖 4-7	驟冷塔對各項污染物之去除效率	74
圖 4-8	驟冷塔在不同冷凝溫度下對各戴奧辛物種之去除效能	75
圖 4-9	活性碳再生系統之操作條件對各污染物之去除效率	82
圖 4-10	鈹觸媒加氫脫氯程序對各項污染物之破壞效率	85

表目錄

表 2-1	固定和穩定化法整治汞污染案例整理	14
表 2-2	土壤淋洗及酸萃取法整治汞污染案例整理	16
表 2-3	玻璃化處理法整治汞污染案例整理	21
表 2-4	熱脫附處理法整治汞污染案例整理	23
表 2-5	Summary of IPTD treatability study results (TEQ; ppt) for Da Nang airport sediment and soil	33
表 4-1	底泥基本性質分析	60
表 4-2	海水池底泥及河川底泥之熱裂解模組操作條件	62
表 4-3	連續熱裂解模組處理海水池底泥效能試驗結果	64
表 4-4	連續熱裂解模組處理河川底泥效能試驗結果	66
表 4-5	連續熱裂解模組之空氣污染防制設備操作條件	72
表 4-6	驟冷塔在不同停留時間下對各污染物之去除效率	74
表 4-7	球狀活性碳之比表面積及孔體積	76
表 4-8	海水池底泥實驗組之流動床式活性碳吸附塔效能試驗	78
表 4-9	河川底泥實驗組之流動床式活性碳吸附塔效能試驗	78
表 4-10	海水池底泥實驗組之濕式洗滌塔對 SO ₂ 及 HCl 之去除效率	79
表 4-11	河川底泥實驗組之濕式洗滌塔對 SO ₂ 及 HCl 之去除效率	79
表 4-12	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	81
表 5-1	計畫進度對照表	90

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/底泥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底泥經處理後所獲致之成果與空氣污染防制設備操作參數評析。

第五章為結論與建議，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。

第一章 計畫緣起與目的

1.0 章節摘要

本章詳述臺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及底泥，本計畫嘗試運用本團隊自行研發之連續熱裂解模組、流動式活性碳吸附床、驟冷塔及濕式洗滌塔，探討其於不同操作參數下對含高濃度戴奧辛及汞之底泥整治效率，以期開發與建立本土化整治技術。

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（1,000 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。面對一連串之污染公害事件，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 線非法棄置案及臺南中石化安順廠週邊土壤/底泥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少見，受污染土壤/底泥之戴奧辛（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。

「底泥」係水體中因重力作用而沉降堆積於水域底部，由砂礫、黏土、粉土及其它物質混合而成的軟質混合物；由於具污染複雜性與長期累積性、與水中生物直接接觸、易透過生態系及食物鏈傳布、整治工作難度高不易周全，因此過去整治或濬渫都缺乏可判準之依據。依據土壤及地下水污染整治法，環保署已於民國 101 年 1 月 4 日發布「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，底泥品質指標主要作為底泥品質優劣的初步篩選工具，並非作為底泥整治行動的唯一決策，而是進一步透過現場分析數據及資訊並藉由風險評估以確認底泥污染程度與範圍。對於經判定為具有潛在危害性之污染底泥，應立即深入調查分析該區域底泥之化學特性與生物毒性（底泥毒性試驗、底棲生物體污染分析等），並進一步進行生態環境與人體健康之風險評估，分析污染物在時空之分布趨勢，追溯污染來源並加以控管，以避免對生態與人體健康造成的危害。另一方面，也將著手訂定「底泥之環境影響與健康風險、技術與經濟效益評估方法」及「審查原則」，冀以周全的管理法制與技術，確保底泥的環境安全性，保障國人健康及環境品質不受危害。

1.2 計畫目的

第一年研究計畫中所採用污染土壤在中石化安順場址內尚屬中度污染濃度，處理前土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度分別為 86,700 ng-TEQ/kg、8,800 µg/kg 及 548 mg/kg。當連續熱裂解模組的處理量為 2.0 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 <1,000 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。冷凝液中可發現元素汞及硫化汞聚集。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 2,241.5 kWh，二氧化碳排放 1,201.5 kg-CO₂，整治成本約 NT 18,561 元/ton-soil。

第二年研究計畫則針對超高濃度戴奧辛污染土壤 (249,000 ng-TEQ/kg)、超高濃度汞污染土壤 (1,860 mg/kg) 及含汞污泥 (2,220 mg/kg) 等三種不同基質進行熱處理試驗。在熱處理效能方面，土壤及汞污泥中戴奧辛及總汞去除效率隨著熱裂解模組操作溫度及停留時間的提升而上升，戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達 98% 以上，總汞的脫除效率達 99%。在為期 12 天的長時間系統操作試驗中，750°C 之操作溫度且停留時間在 60 分鐘以上時，可確保處理後土壤及汞污泥中戴奧辛/總汞濃度符合我國土壤污染管制標準 (戴奧辛: 1,000 ng-TEQ/kg; 汞: 20 mg/kg)。經過高效袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附塔處理後，排氣中戴奧辛及汞濃度皆低於我國最嚴格之排放標準 (五氯酚 500 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/ Nm^3 、汞 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)。由於汞污泥在熱處理過程中會產生高濃度的 SO_2 ，而濕式洗滌塔採用 NaOH 及 Na_2CO_3 吸附液均可對於 SO_2 達到 96% 以上的去除效率，並符合固定污染源最嚴格之排放標準 ($\text{SO}_2 < 100 \text{ ppm}$)。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，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，對吸附於活性碳之戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達 98% 以上，對於總汞可達 99% 以上的脫除效率，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含汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

本計畫第三年研究計畫中，針對受中石化安順場址污染之底泥為探討對象，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組適用範圍並獲取最適化操作參數，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，研究成果對於國內受污染土壤/底泥整治工作將有顯著的貢獻。根據歷年調查結果顯示中石化安順場址附近有部份魚塢坵塊及竹筏港溪之底泥中的總汞及戴奧辛超過底泥品質指標上限值，目前竹筏港溪受污染的底泥清除至安順場址內暫存，底泥量達 2,649 m^3 ，安順場址內海水池受污染之底泥總量則高達 182,933 m^3 。環保署已於民國 101 年 1 月 4 日發布「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，各項污染物之品質指標均顯著低於土壤污染管制標準，可見底泥中相同污染物在較低濃度即已經具有相對較高之人體暴露與生態系損害之風險。因此，如何有效整治污染底泥實為刻不容緩之工作。本計畫目的與範疇包括：

1. 本計畫採用底泥分為兩類，分別為海水底泥及河川底泥，分述如下。

A. 管制區內海水貯水池底泥：目前中石化安順場進行海水貯水池高污染底泥整治，中石化公司特向國外取經，引進國外底泥濕式挖除技術及海水池底泥整治船「安順媽祖號」，正式啟動安順場址底泥整治工程。依照中石化公司移除計畫書，海水池 A 區及 B 區估計污染底泥移除量分別為

144,983 m³ 及 37,950 m³。該區底泥汞濃度最高為 1,410 mg/kg，戴奧辛濃度最高為 6,560 ng-TEQ/kg，第三年度規劃以大於 100 mg/kg 及 5000 ng-TEQ/kg 之受污染海水池底泥為目標。由於海水底泥含有較高的氯鹽，熱處理過程中必須避免戴奧辛在後段廢氣中的生成。

B. 竹筏港溪水域底泥：為早期舊台碱安順廠排放之廢水及廢污泥所致，且因溪水遭水閘門阻斷，以致污泥向東放流堆積而形成今日狀況。該污泥經檢測發現多數之汞及戴奧辛含量已超過管制標準，其中戴奧辛檢測值最高為 101,000 ng-TEQ/kg；而汞之濃度則為 50.5 mg/kg，目前竹筏港溪受污染的底泥已清除至安順場區內暫存，暫存廠內底泥量為 2,649 m³。第三年度計畫亦將河川底泥作為試驗樣品來源，由於河川底泥中含有高濃度的有機質及硫化物，在熱處理過程中應注意焦油及硫化物（H₂S 或 SO_x）產生。

2. 連續熱裂解模組試驗方面，主要探討操作溫度及停留時間等參數對含高濃度戴奧辛底泥中污染物之去除特性。
3. 驟冷塔模組試驗方面，由於石化安順場址受污染底泥含有高濃度的汞，為能有效捕集熱解系統尾氣出口的氣相汞，本系統採用驟冷塔，透過冷凝機制，收集煙氣中的水份及大部的氣相汞。廢氣在驟冷塔的停留時間為 5~20 秒。
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，並據此評析可行之活性碳置換速率。
5. 濕式洗滌塔模組方面，一般底泥中含有較高濃度的硫化物，廢氣中可能有高濃度的硫氧化物（SO_x）產生，故計畫執行期間將增設一套濕式洗滌塔設備，探討不同吸收劑及操作條件下對廢氣中硫氧化物及氯化氫（HCl）去除效率之影響因子。
6. 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。
7. 系統整合以建立全方位之底泥整治技術、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 1,400,000
2. 計畫期程：2014/12/01 ~ 2015/11/30

第二章 文獻回顧

2.0 章節摘要

本章彙整土壤/底泥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/底泥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/底泥中的低移動性，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/底泥整治技術之特性與發展現況，協助了解國內外土壤/底泥整治技術之演進，並擇取適於處理同時含有戴奧辛及汞污染之底泥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底泥，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；熱處理技術係直接以高溫將污染物自土壤/底泥中脫除，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。

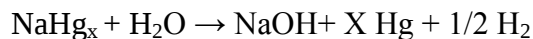
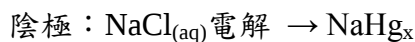
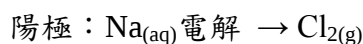
2.1 氯鹼工廠汞及戴奧辛污染來源與傳輸

早期日本地區發現湖泊和海灣底泥受到 PCDD/Fs 的污染，其中部分 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 $140 \sim 5.4 \times 10^3 \text{ ng WHO-TEQ/g active ingredient}$ ($30 \sim 26,000 \text{ ng I-TEQ/g}$)，優勢物種為 O_8CDD 、 $1,2,3,4,6,7,8\text{-H}_7\text{CDD}$ 、 O_8CDF 、 $1,2,3,4,6,8,9\text{-H}_7\text{CDF}$ 。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 $2.6 \sim 1.0 \times 10^4 \text{ ng WHO-TEQ/g active ingredient}$ ($2.0 \sim 6 \times 10^3 \text{ ng I-TEQ/g}$)。其優勢物種為 $1,3,6,8\text{-T}_4\text{CDD}$ 、 $1,3,7,9\text{-T}_4\text{CDD}$ 與 $1,2,3,6,8\text{-P}_5\text{CDD}$ 。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)。

在國內農用化學品中所引發的持久性有機污染物事件方面，以中石化場址最受關注。中石化安順廠位於臺南市，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 (臺南市環保局，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，臺灣於 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：



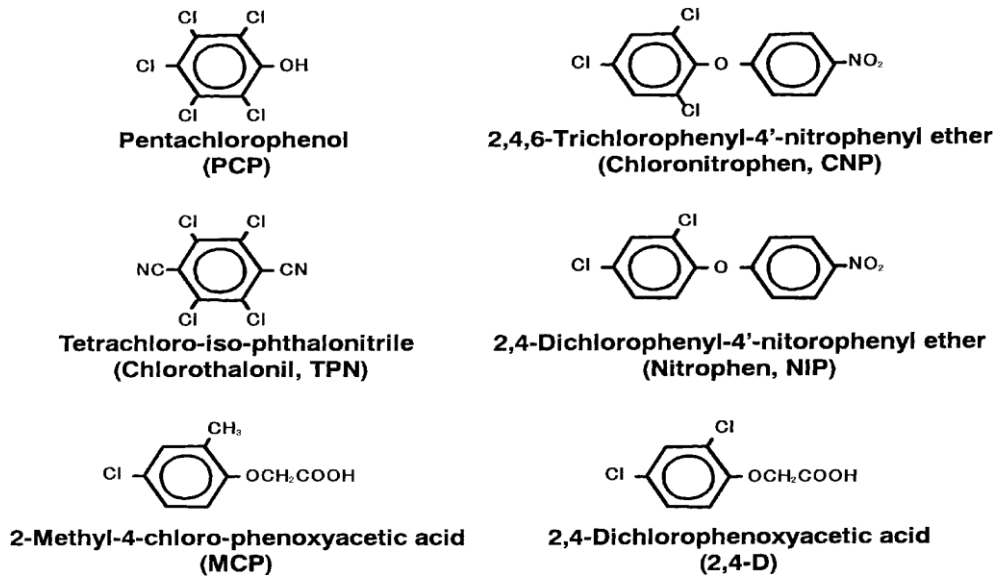


圖2-1 農藥殘留物分析(Masunaga et al., 2000)

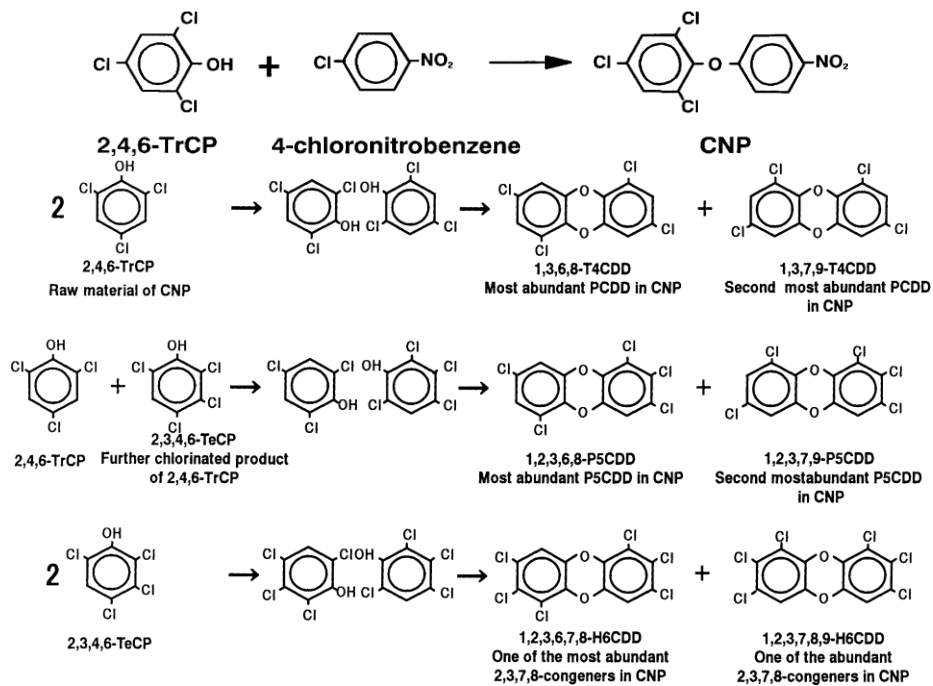


圖2-2 CNP 製程中生成戴奧辛不純物之反應方程式(Masunaga et al., 2000)

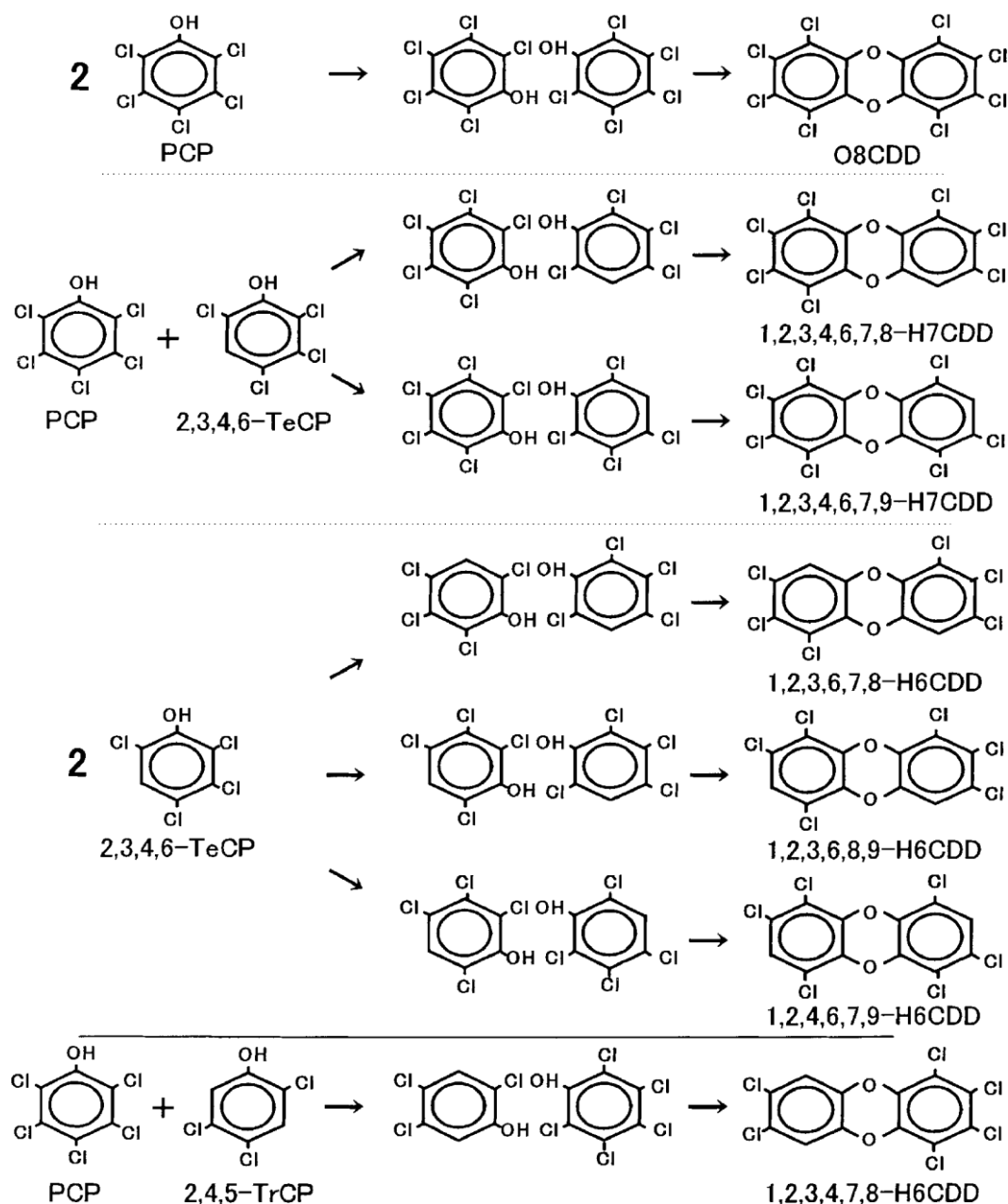


圖2-3 PCP 製程中生成戴奧辛不純物之反應方程式(Masunaga et al., 2000)

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氣，參考臺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(臺南市環保局，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 中石化安順廠址及鄰近地區受污染底泥之來源

國內底泥品質指標污染物係參考國內現況及國際間較受重視的污染物，目前國內公告之品質指標項目包括無機污染物（砷、鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛及鋅等）及有機污染物如戴奧辛、多氯聯苯、塑化劑、有機氯農藥及多環芳香烴等合計 41 項。歷年調查結果顯示中石化安順場址附近有部份魚塭坵塊、海水池底泥及竹筏港溪之底泥中的戴奧辛及汞超過底泥品質指標上限值（土基會，2005），而戴奧辛及汞之底泥品質指標上、下限分別為 68.2、6.82 ng-TEQ/kg 及 0.87、0.23 mg/kg。中石化安順廠址及鄰近地區過去曾進行多項調查工作，包括公告污染管制區內、外圍之底泥調查，分別彙整如下：

（1）公告污染管制區內

管制區內海水貯水池至少有 5 處自廠區的排水溝而來，顯見海水貯水池為早期廠區廢水排放之受體，且汞濃度大致和這些排放口成正相關，海水貯水池底泥之污染程度不論是戴奧辛或汞，均以 B 區（將海水貯水池分為 A 及 B 區）最為嚴重，尤其位於廢水沈積池之排放口附近，底泥汞濃度最高為 1,410 mg/kg，戴奧辛濃度最高為 6,560 ng-TEQ/kg。汞濃度高於管制標準之面積遠大於戴奧辛濃度高於管制標準者，故汞污染無論在污染程度或分布範圍均高於戴奧辛，可將汞視為海水貯水池之指標污染物。而五氯酚工廠西側排水溝（目前已回填）附近底泥之戴奧辛濃度不但為海水貯池最高區域，且與汞污染不同，表層反較裡層為高，而五氯酚工廠之土壤經檢測大都受到嚴重戴奧辛污染，故推測雨水逕流為海水貯水池底泥受戴奧辛污染之主要原因之一（環保署，2004）。

此外，為釐清海水池污染深度，其調查之深度於 A4 區至 90 公分，A1～A3 區則至 60 公分。結果發現在 30 公分以下污染並無明顯規律，呈現不均質之現象，污染情況仍以 A4 區最為嚴重，其鄰近廢水排放口處之底泥至 90 公分汞濃度仍超過 20 mg/kg，戴奧辛濃度亦達 457 ng-TEQ/kg。惟除 A4 區外，A1～A3 區在 30 公分以下污染已明顯降低，汞濃度大多低於 20 mg/kg，但多數仍高於 1mg/kg（環保署，2005a）。102 年海水池 A 區之補充調查結果顯示排放口附近之採樣點深度至 120 公分時仍有部份汞濃度超過 1 mg/kg，戴奧辛測值則以東側排放口之濃度較高，最高為 2,620 ng-TEQ/kg，深度至 90 公分時，僅東測及中部底

泥濃度超過 150 ng-TEQ/kg。目前中石化安順場進行海水貯水池高污染底泥整治，中石化公司特向國外取經，引進國外底泥濕式挖除技術及海水池底泥整治船「安順媽祖號」，正式啟動安順場址底泥整治工程。依照中石化公司移除計畫書內容，海水池 A 區及 B 區估計污染底泥移除量分別為 144,983 m³ 及 37,950 m³（中石化公司，2013）。

（2）公告污染管制區外

A.停養魚塭：經調查有部分坵塊之魚塭底泥有受污染之虞，約有 10 個坵塊之魚塭底泥汞濃度偏高，15 個坵塊之魚塭底泥之汞及戴奧辛濃度偏高，高於底泥品質指標下限值（0.23 mg/kg 及 6.82 ng-TEQ/kg），其中又以兩處水閘門之排水道污染較為嚴重，汞及戴奧辛濃度分別為 6.13 mg/kg 及 136 ng-TEQ/kg（環保署，2005b）。臺南市環保局於 94 年起至 96 年亦持續針對場址周圍之漁塭進行底泥戴奧辛含量調查，共計完成 142 組漁塭底泥的採樣調查，調查面積達 68 公頃，142 組表層底泥樣品之戴奧辛總平均濃度則為 12.6 ng-TEQ/kg（臺南市環保局，2005、2006、2008）。

B.竹筏港溪水域：彙整歷年竹筏港溪之調查計畫，筏港溪位於鹿耳門橋東側採樣點之表層及深層戴奧辛濃度均超過土壤污染管制標準。除此之外，所有檢測點濃度值較高，且高於公告管制區外其他水域底泥之檢測值，其中汞濃度最高為 8.73 mg/kg，戴奧辛濃度最高為 491 ng-TEQ/kg（環保署，2005b）。另外，在超過土壤污染管制標準之檢測點處，曾發現有疑似淤積原工廠運作排放之污泥，而在鹿耳門橋以東之河段，發現堆積有大量灰白色廢棄污泥，此處灰白色污泥可能為早期舊台碱安順廠排放廢水及廢污泥所致，且因溪水遭水閘門阻斷，以致污泥向東放流堆積而形成今日狀況。該污泥經檢測發現多數之汞及戴奧辛含量已超過「土壤污染管制標準」，其中戴奧辛檢測值最高為 101,000 ng-TEQ/kg；而汞之濃度則為 50.5 mg/kg（臺南市環保局，2006）。臺南市環保局已於 97 年委辦執行「中石化安順廠污染整治場址竹筏港溪匯入鹿耳門溪至鹽工宿舍河段污染移除安置暨河岸邊坡穩定及紅樹林復育工程」計畫，將竹筏港溪受污染的底泥清除至安順場區內暫存，目前暫存廠內底泥量為 2,649 m³（中石化公司，2013）。

國內行政院環保署土壤污染監測和管制標準規定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、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、廢棄物型態及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。在戴奧辛方面，目前有很多種處理技術可用，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。以下各節針對不同技術於含汞及戴奧辛污染處理之應用情形，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 物化處理法應用於含汞及戴奧辛污染土壤之處理

2.3.1 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 過濾及活性碳捕集處理，而固定化後的結果通常需搭配封裝避免其中的汞齊揮發。

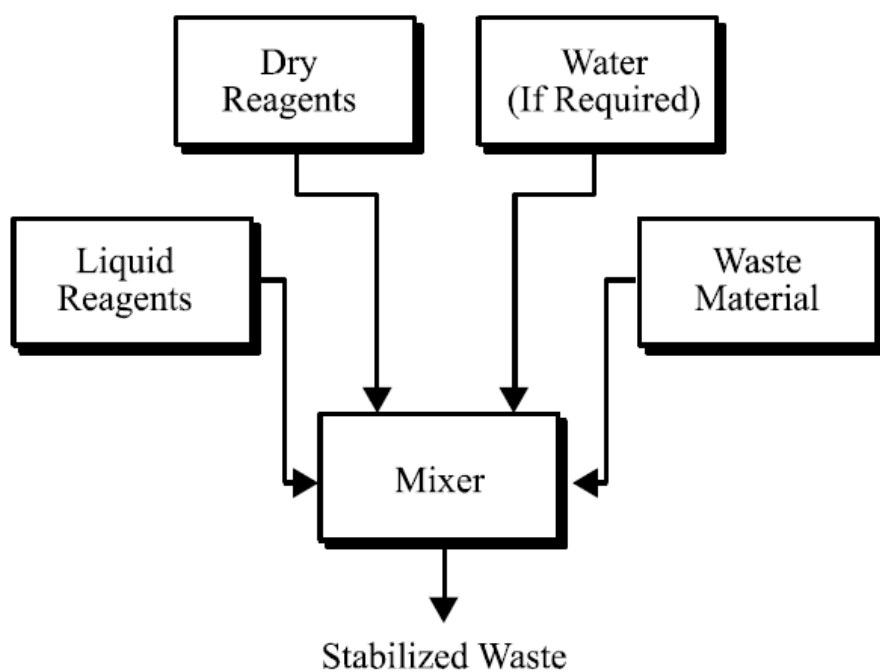


圖2-4 傳統固化和穩定化工法之處理流程(FRTR, 1998)

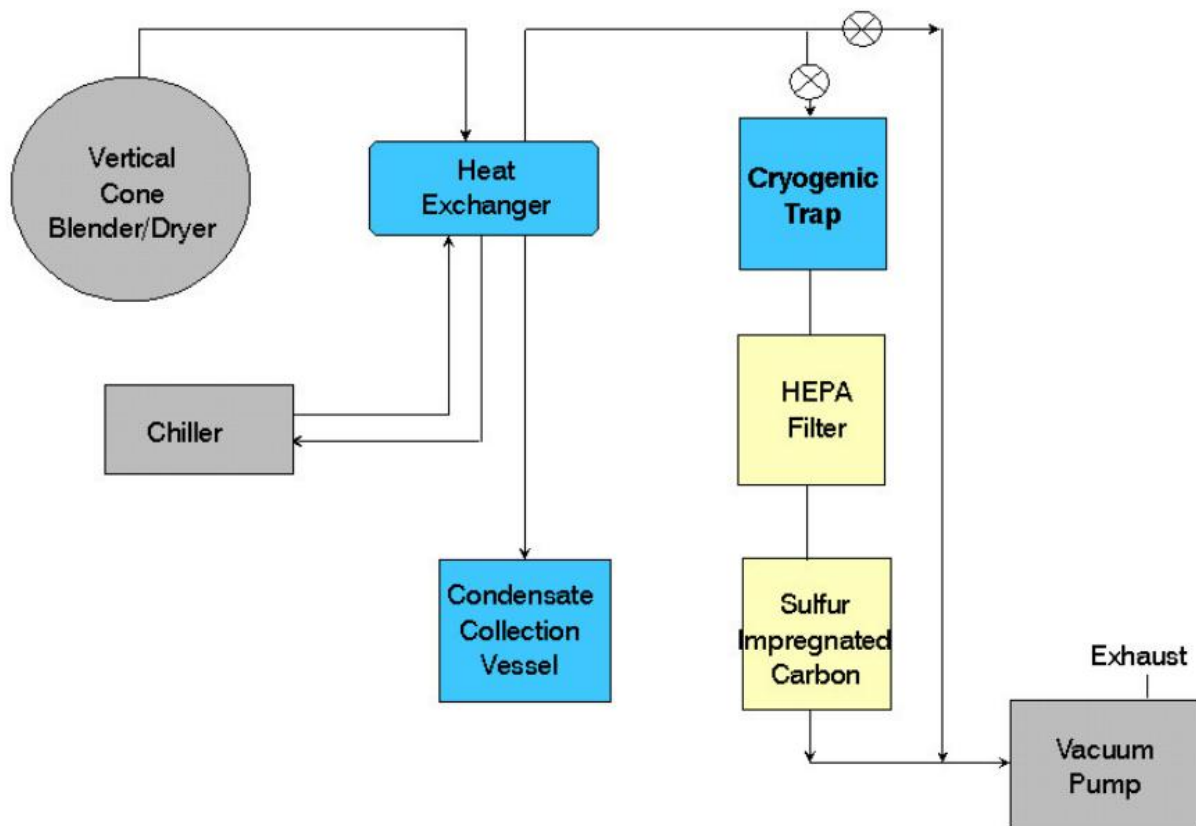


圖2-5 BNL 公司 SPSS 處理流程(Kalb et al., 2001)

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	17,140 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Davie Landfill, Florida	Full	82,100 yd ³	Not Available	Not Available	水泥	U.S. EPA. (2004)
Gulf Coast Vacuum Services, Louisiana	Full	20,000 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	4,667 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)

2.3.2 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)。

在易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)。

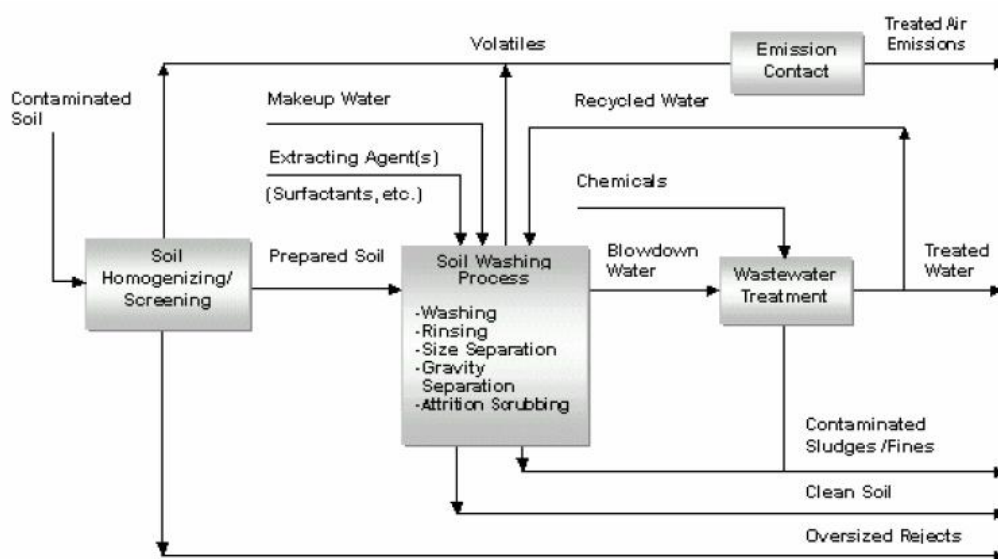


圖2-6 Model of a soil washing system (FRTR, 2001)

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)

2.3.3 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 2-7 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 5.0~1,600 pg TEQ/g，去除率為 98.4~99.8%(榮藤徹等，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)。

2.3.4 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 2-8 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)。

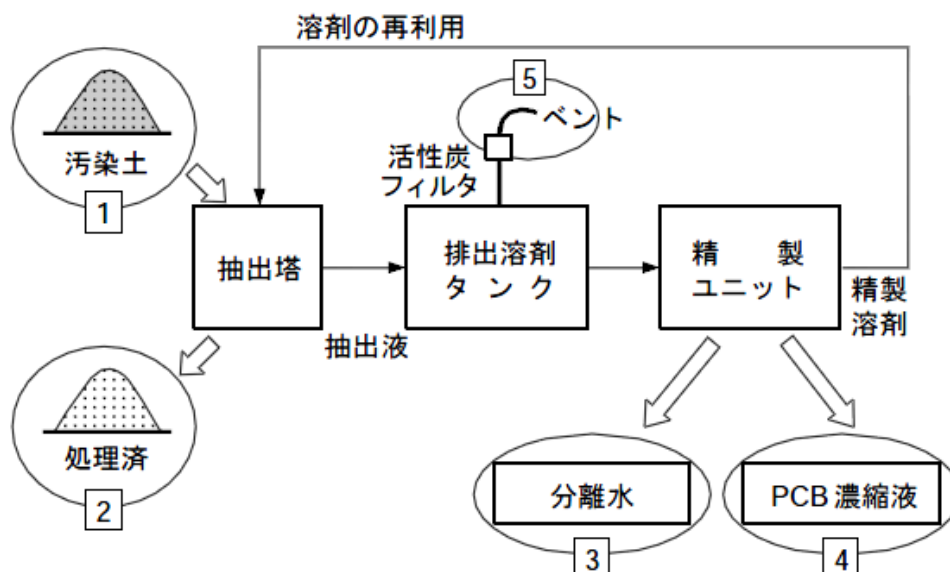


圖2-7 溶劑抽出處理流程(栄藤徹等，2003)

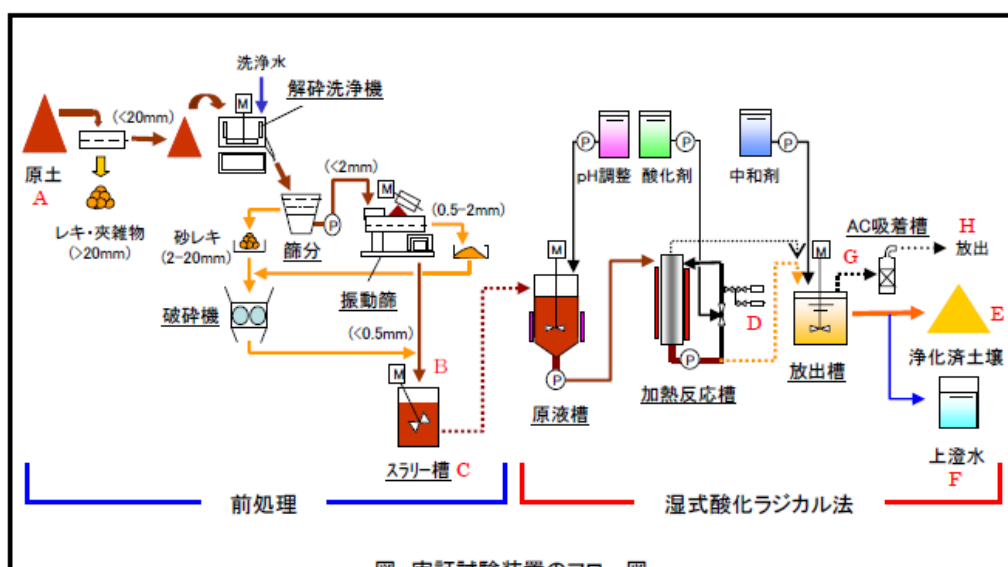


図 実証試験装置のフロー図

A: 原土 B: 解砕後土壌 C: 解砕後土壌排水 D: 途中経過土壌 E: 処理済土壌 F: 処理後上澄水 G: 吸着槽入口ガス H: 吸着槽出

圖2-8 濕式氧化游離法處理流程(日本環境省，2007)

2.3.5 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 2-9 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)。

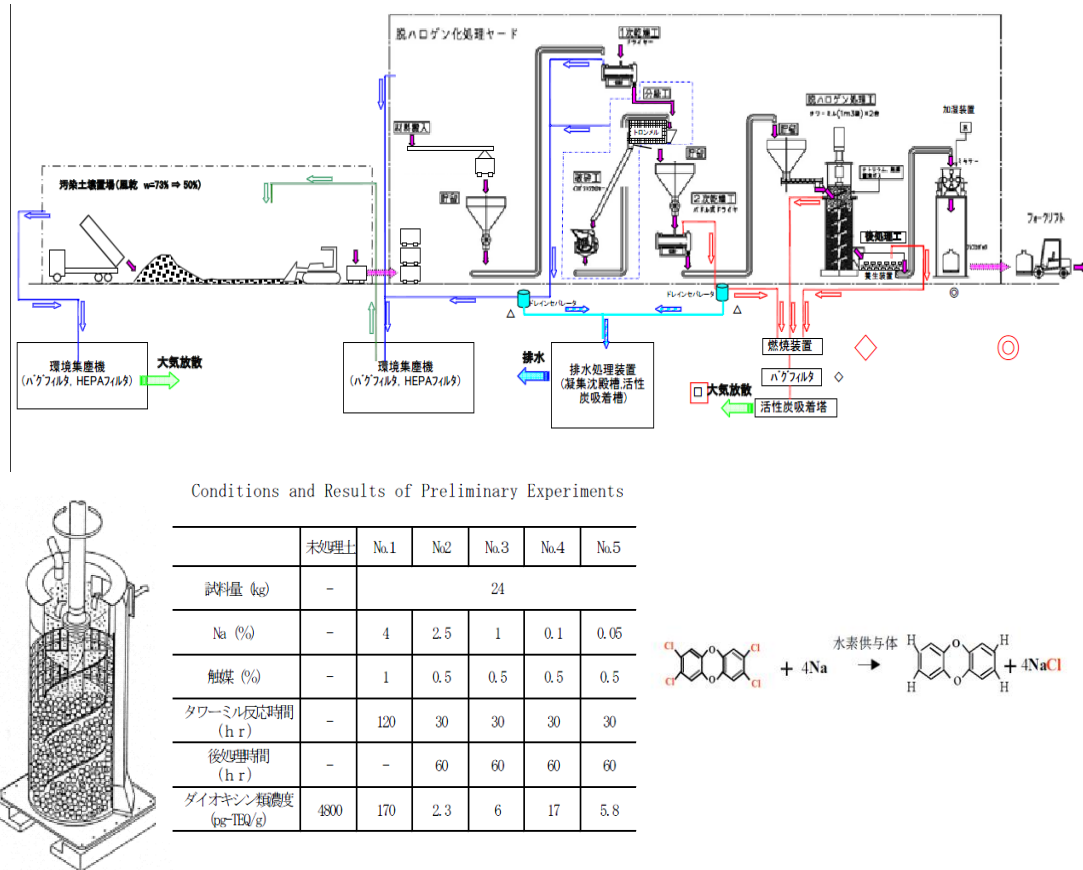


圖2-9 金屬鈉脫鹵化技術處理流程(岡田俊也等，2003)

2.3.6 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 2-10 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。

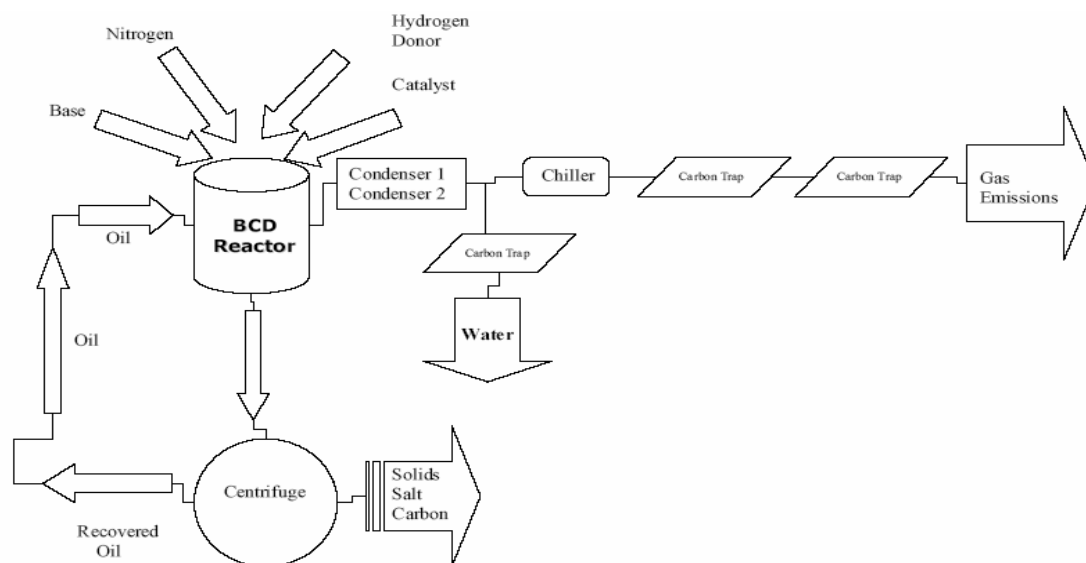


圖2-10 BCD 處理技術流程(UNEP, 2004)

2.4 高溫處理程序

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。

2.4.1 玻璃化處理法

玻璃化處理法是一種高溫處理技術（1,600~2,000°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 2-11 及圖 2-12 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 1,000 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)。

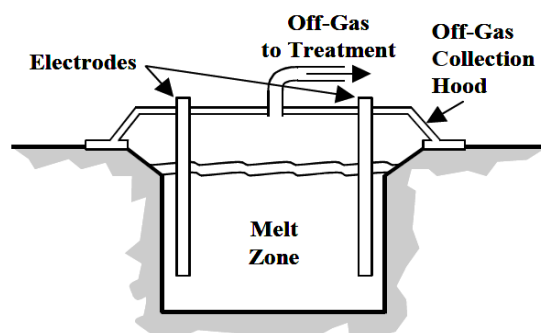


圖2-11 Model of a vitrification system (USEPA, 2002)

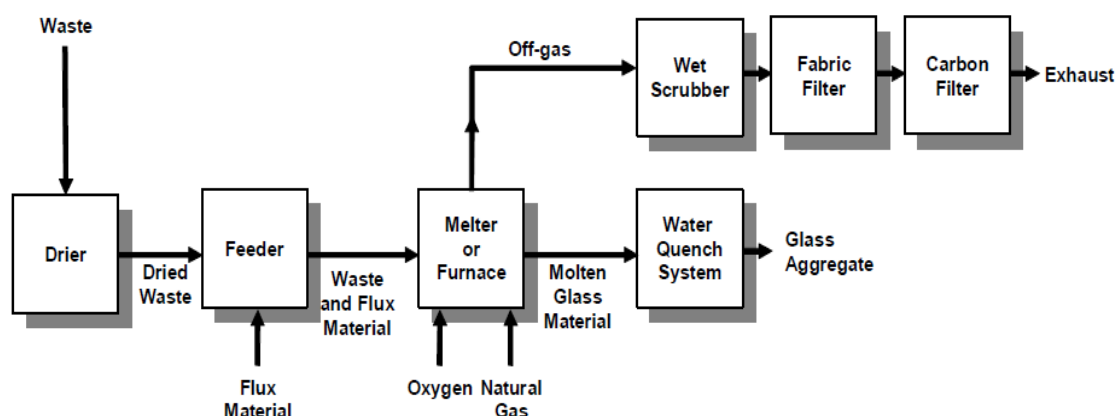
圖2-12 Typical *ex situ* vitrification system (USEPA, 2004)

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	< 0.001 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)

2.4.2 熱脫附處理法

(一) 熱脫附技術應用於汞污染方面

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。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

性碳吸附後進行後續處理。因此熱脫附屬於物理處理程序，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，適用熱處理，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 2-13 及圖 2-14 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)。

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，尾氣再經冷凝收集液態汞，剩餘的尾氣通過後續的空氣污染防制設備，例如活性碳吸附塔，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 2-15 為典型汞蒸餾系統，主要組成包括蒸餾反應爐、冷凝器、活性碳吸附劑及真空馬達，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，殘留的汞蒸氣則以疏含浸活性碳吸附塔進行處理(Washburn et al., 2003)。

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)過濾器和活性炭吸附塔	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)

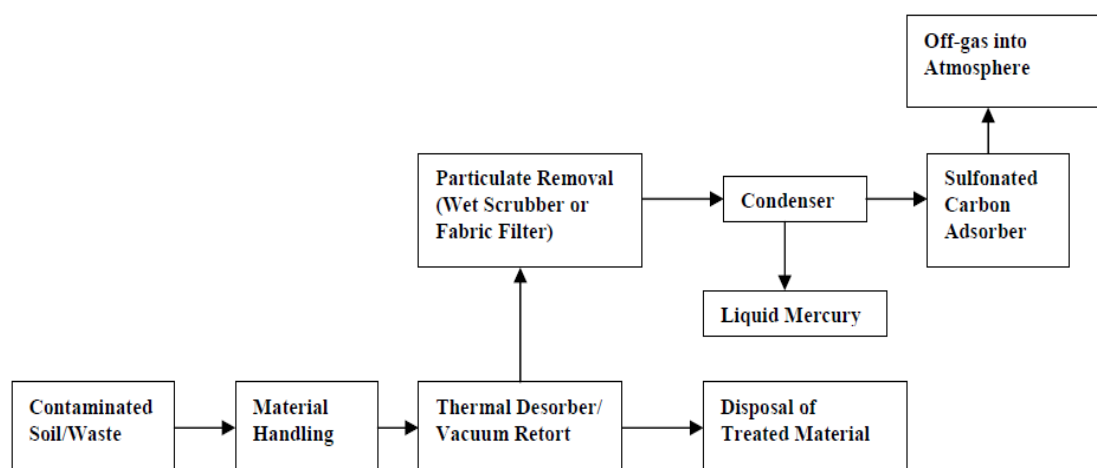


圖2-13 Model of a thermal desorption or retort system (USEPA, 2004)

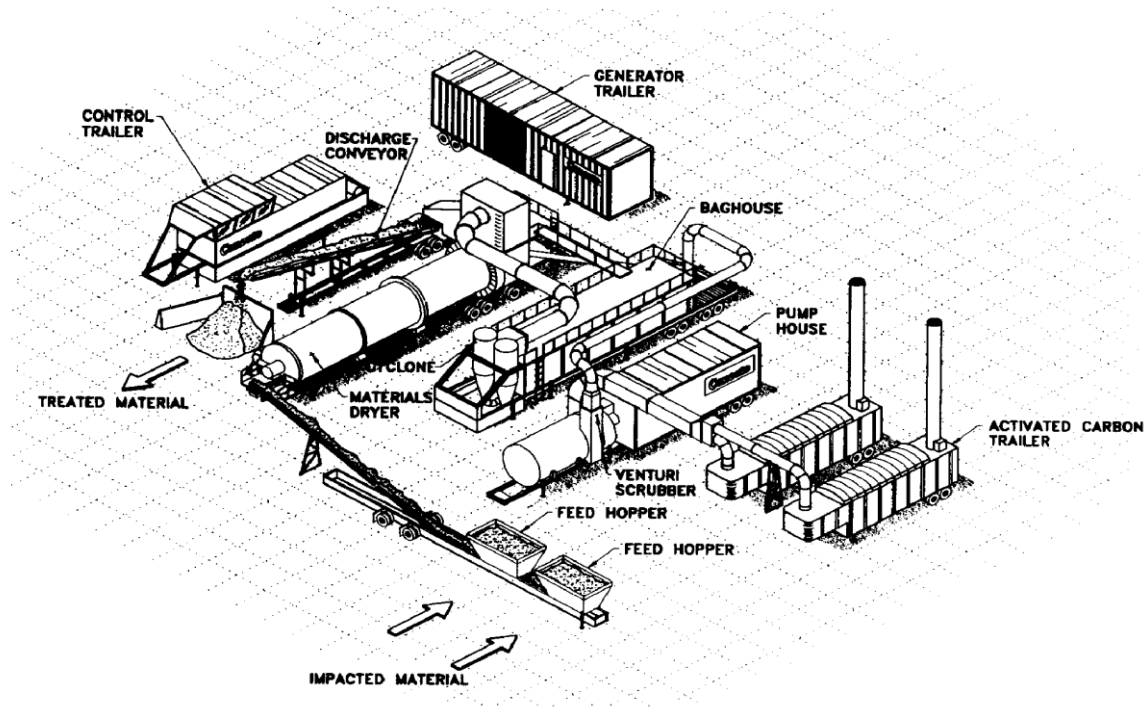


圖2-14 實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖(USEPA, 1997)

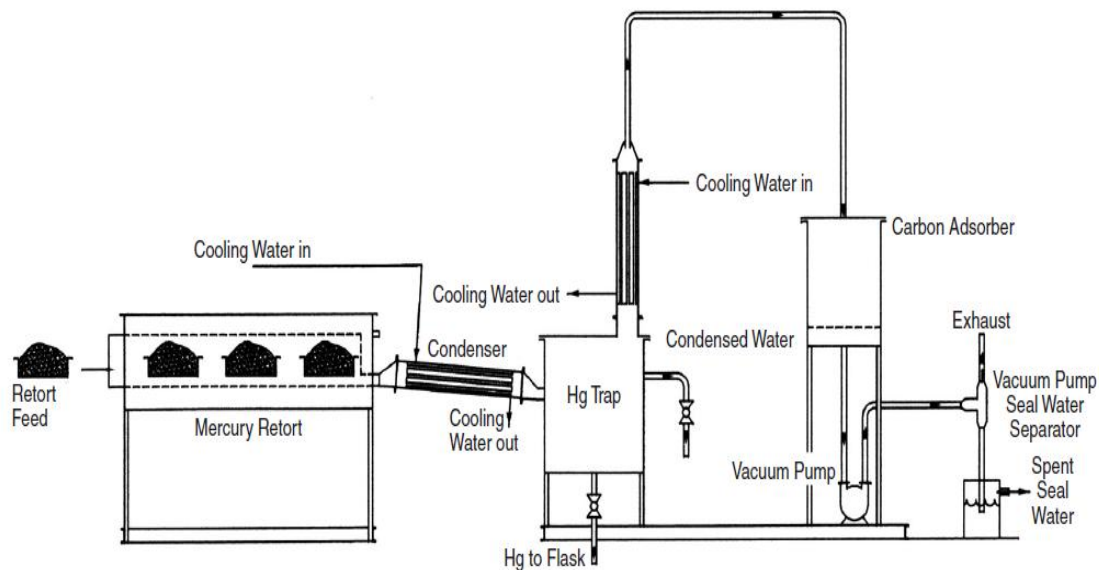


圖2-15 簡易蒸餾模組示意圖(Washburn et al., 2003)

目前商業化的真空蒸餾熱處理系統包括 SepraDyne-Raduce 及 Harbauer 處理技術（如圖 2-16 及圖 2-17），兩者均採用間接加熱式之真空旋轉窯處理設備，在 SepraDyne-Raduce 技術方面，操作溫度的範圍介於 $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ 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（ $>260\text{ ppm}$ ）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。空氣污染防制設備包含冷凝裝置、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。空氣污染防制設備包括冷凝裝置、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)。

Chang et al. (2006)現場以熱脫附處理高濃度污染土壤（如圖 2-18 所示），操作條件為溫度 $650\sim 750^{\circ}\text{C}$ 停留時間 1~3 個小時，經 750°C 停留時間 2 個小時殘餘濃度可達管制標準，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 $244\sim 259^{\circ}\text{C}$ 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。

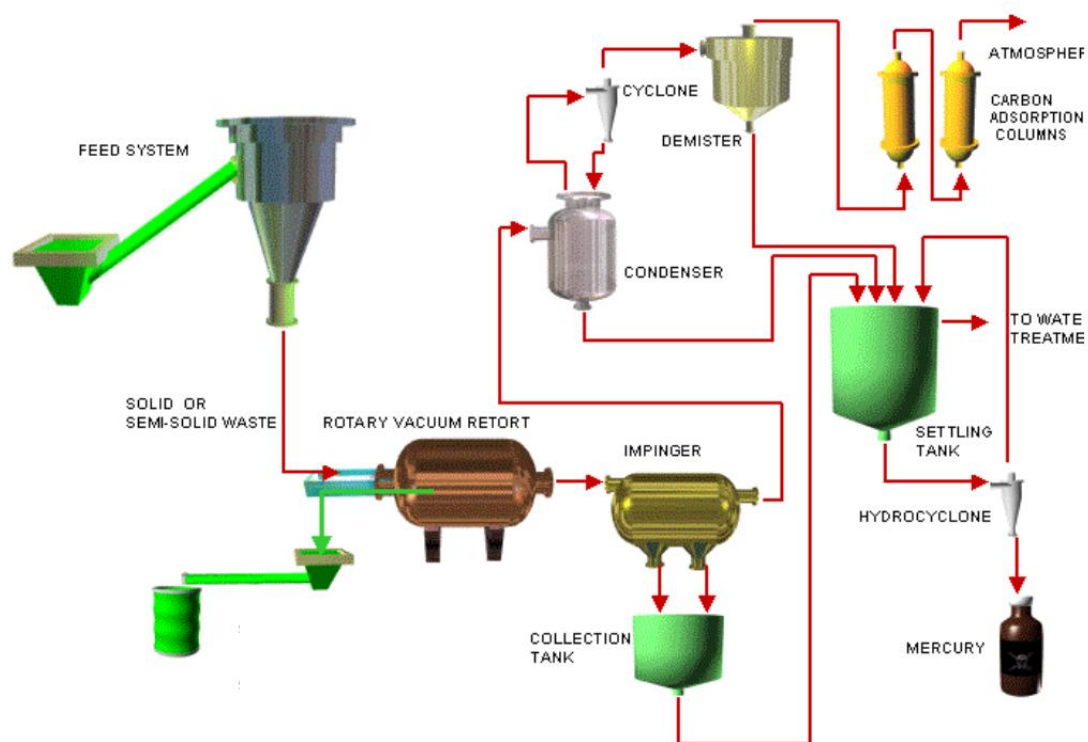


圖2-16 SepraDyne-Raduce 真空旋轉蒸餾處理流程(USEPA, 1996)

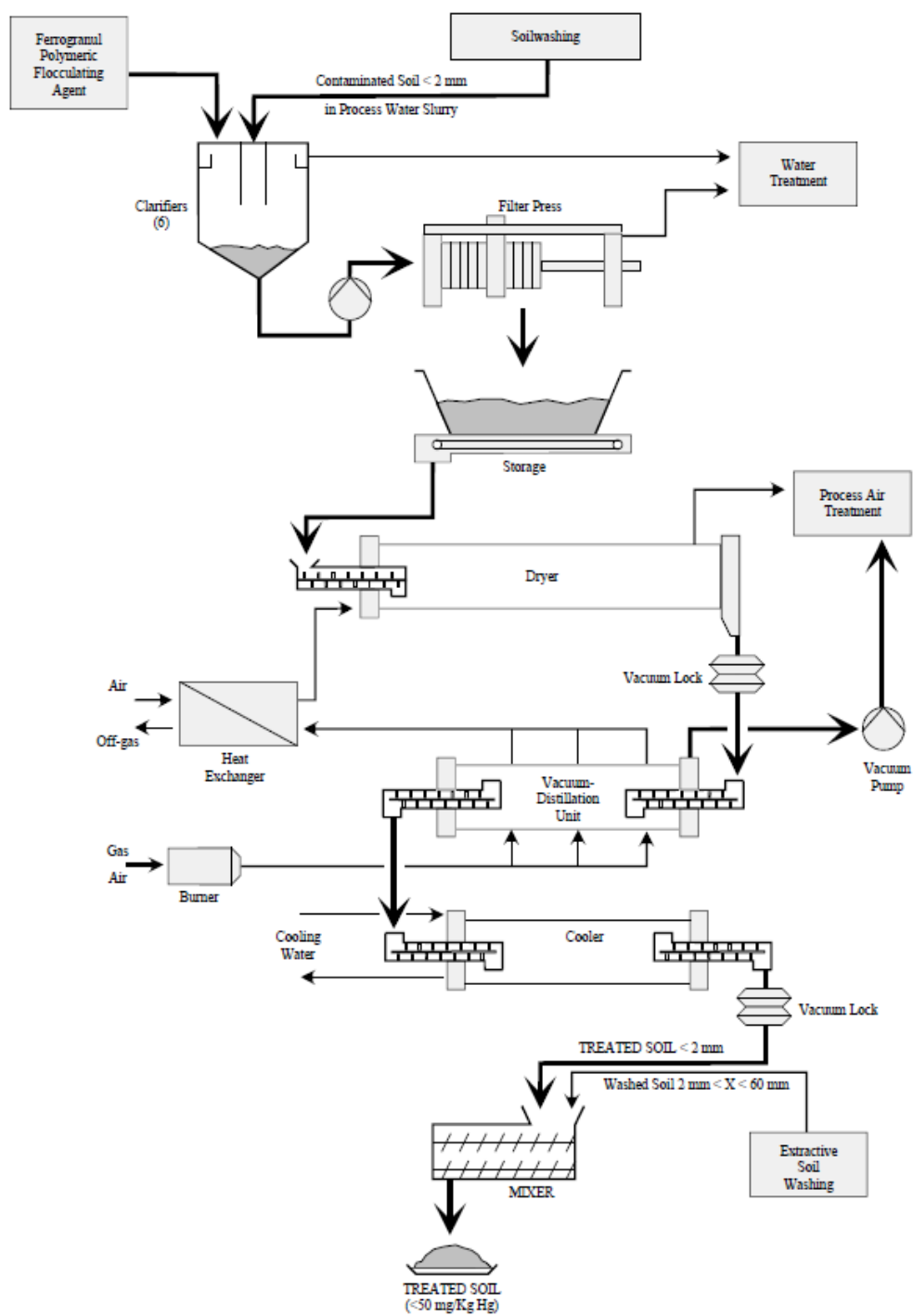


圖2-17 Harbauer 真空旋轉蒸餾處理流程(USEPA, 1996)

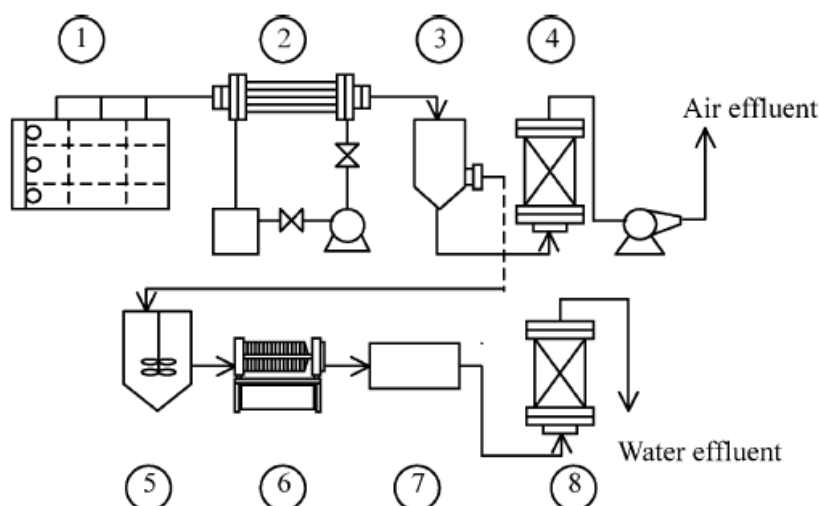


圖2-18 現場處理汞污染土壤熱脫附系統 (Chang et al., 2006)

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 356°C ，一般反應器操作溫度範圍從 $320\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，若在 $100\sim 200\text{ kPa}$ 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)。

(二) 熱脫附技術應用於戴奧辛污染方面

除前述之熱脫附技術去除土壤中汞化合物之外，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 $1,000^{\circ}\text{C}$ （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 2-19 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)。

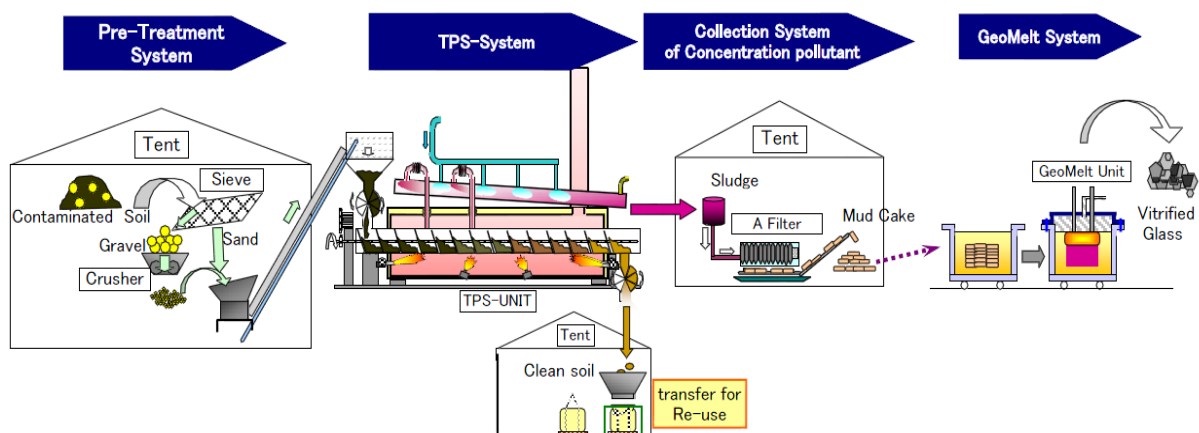


圖2-19 間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程(Nakashima et al., 2007)

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 2-20 所示，污染土壤以 400~700°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°C、10~19 kg/hr 之處理速度條件下，戴奧辛類污染物原濃度 1,500~350,000 pg-TEQ/g 之污染土壤樣品，處理後濃度降為 2.0~35 pg-TEQ/g。而抽出之氣體再以 1,100°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 0.017~1.1 ng-TEQ/Nm³，再經濕式洗滌塔及活性炭處理後則可降至 0.0040~0.045 ng-TEQ/Nm³ (日本環境省，2003)。

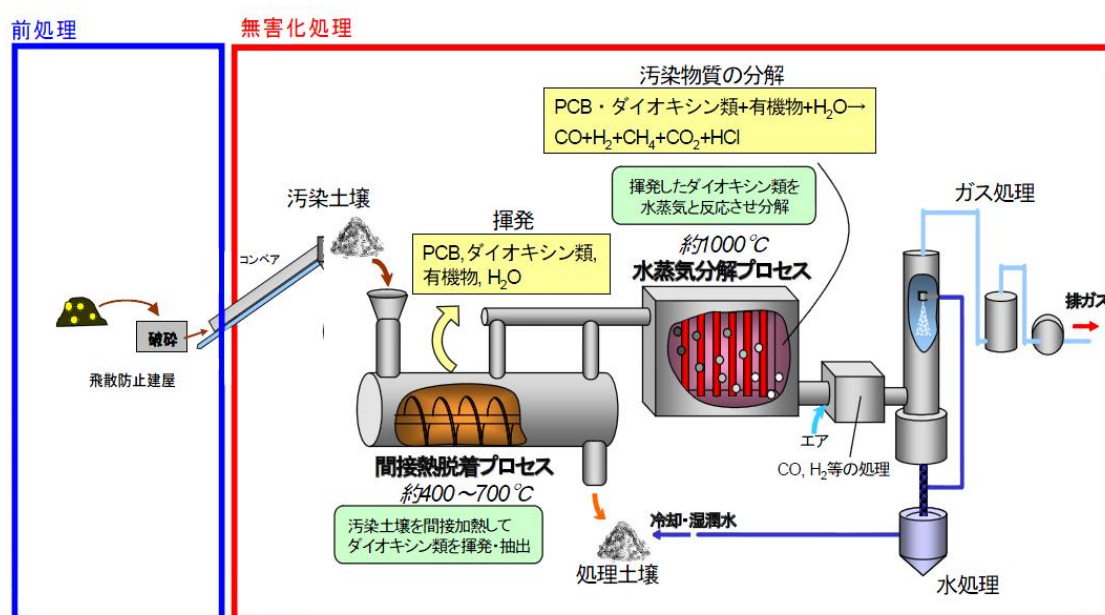
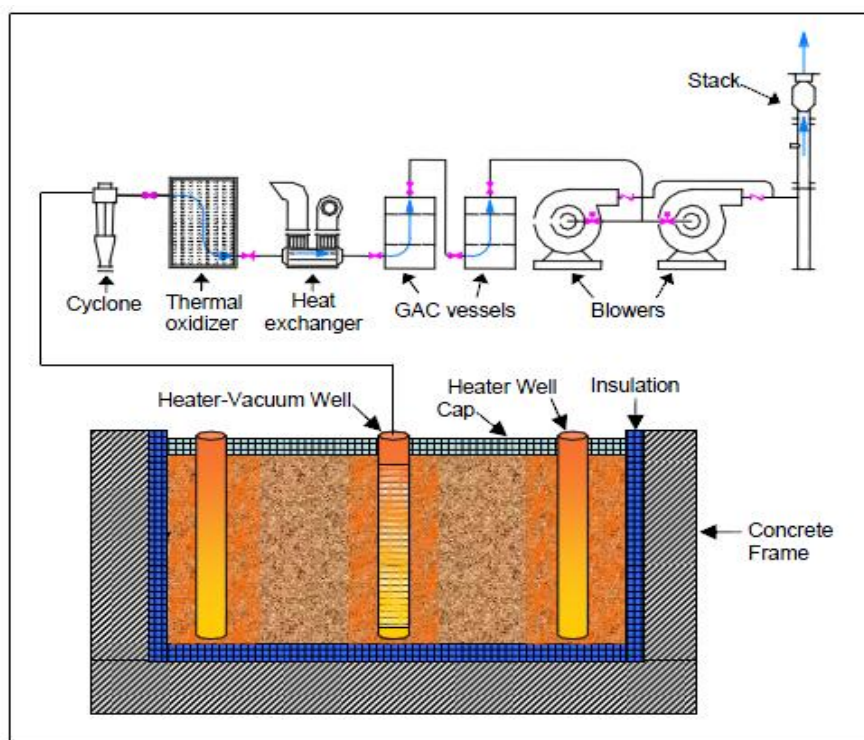


圖 2-20 間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理流程(日本環境省，2003)

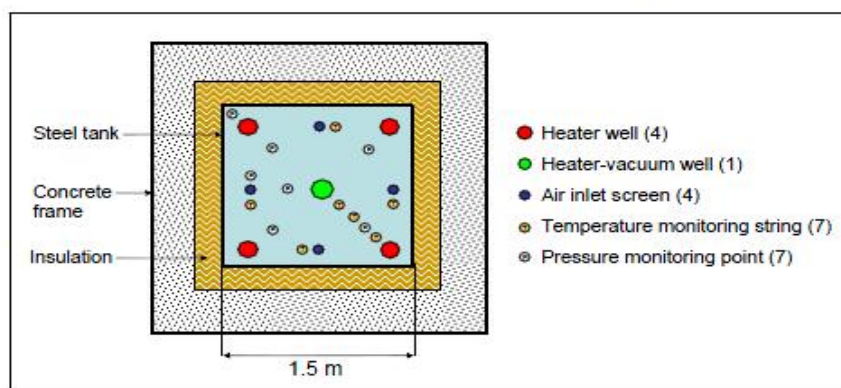
3. In-Pile Thermal Desorption & In Situ Thermal Desorption：

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 2-21 及圖 2-22 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，廢熱可再回收使用，降低電力成本。由圖 2-23 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至廢氣處理系統。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 2-5 所示）。



IPTD Testing Setup and Principle.



IPTD Cell Plan View.

圖2-21 IPTD testing setup and principle (Heron et al., 2010)

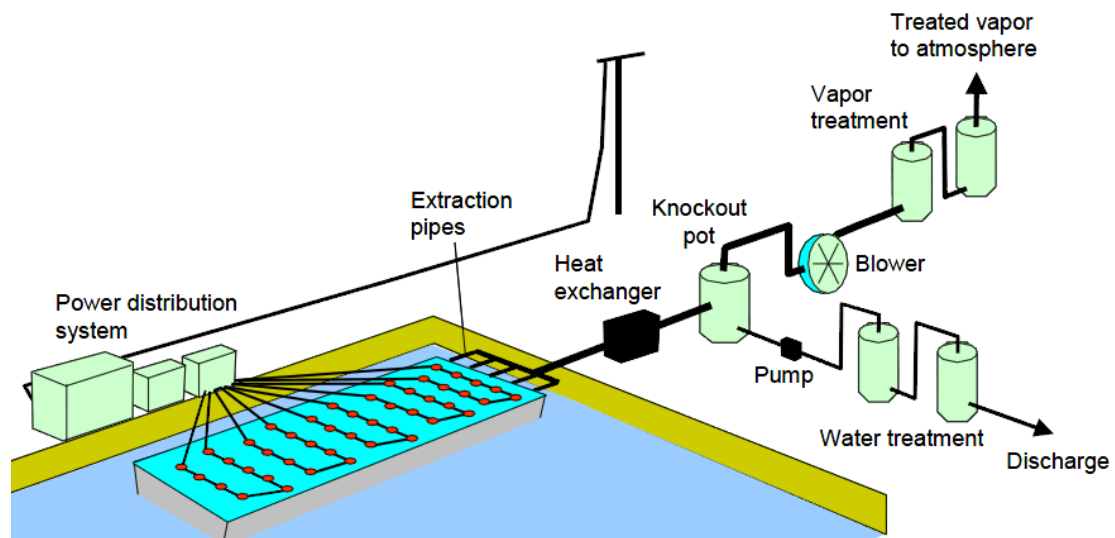


圖2-22 IPTD process schematic (Heron et al., 2010)

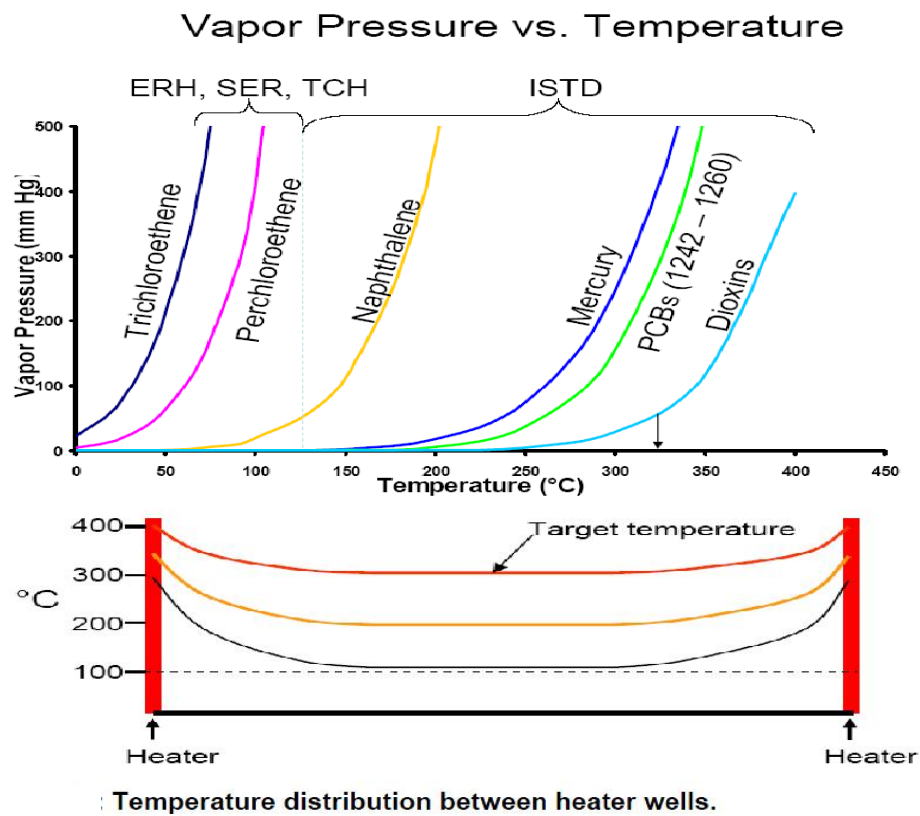


圖2-23 Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil. (Heron et al., 2010)

表2-5 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	367
21 days	-	-	-	81.1	113	134

2.5 熱裂解技術的發展與應用

熱裂解技術係屬高溫處理程序之一，亦是本計畫所採用之處理技術，故在此詳加討論。

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。

2.5.1 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 2-24 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 2-25 所示），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（如圖 2-26 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)。

2.5.2 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 2-27 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，吸附於活性碳中的戴奧辛濃度可由 7.0 ng-TEQ/g 降為 0.021 ng-TEQ/g。

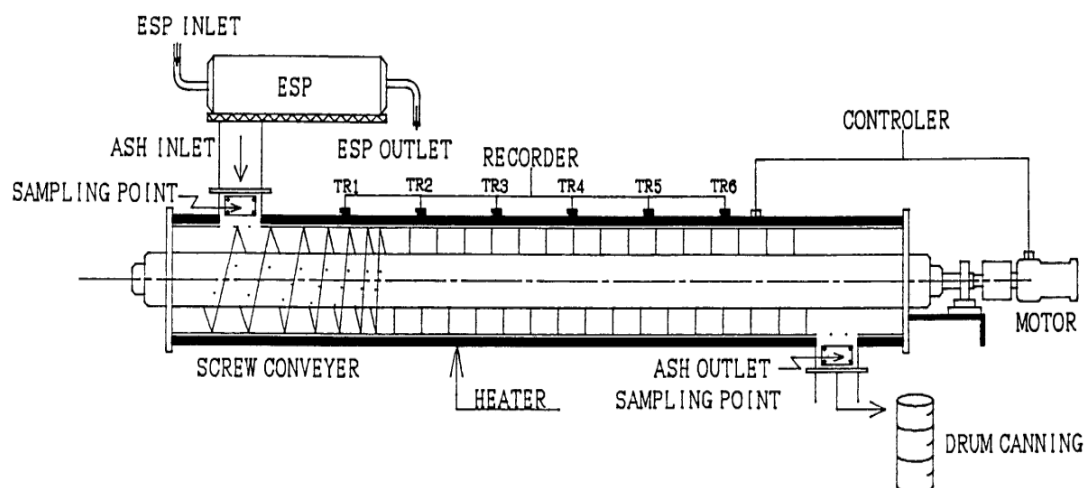


圖2-24 飛灰連續熱裂解處理系統(Ok et al., 1991)

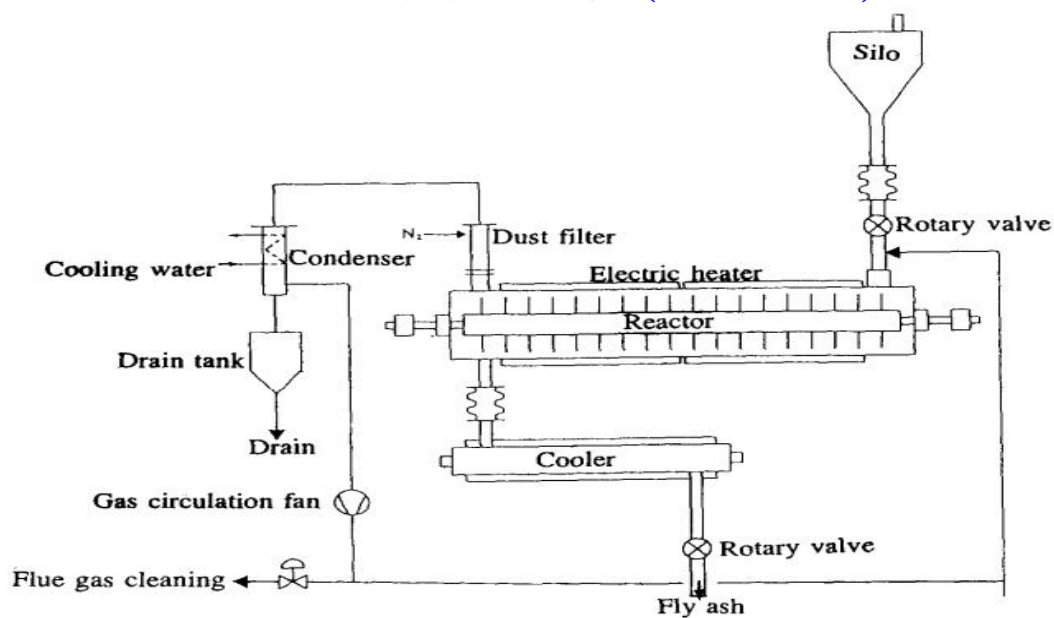


圖2-25 飛灰連續熱裂解反應器和淬冷設備之結構(Ishida et al., 1998)

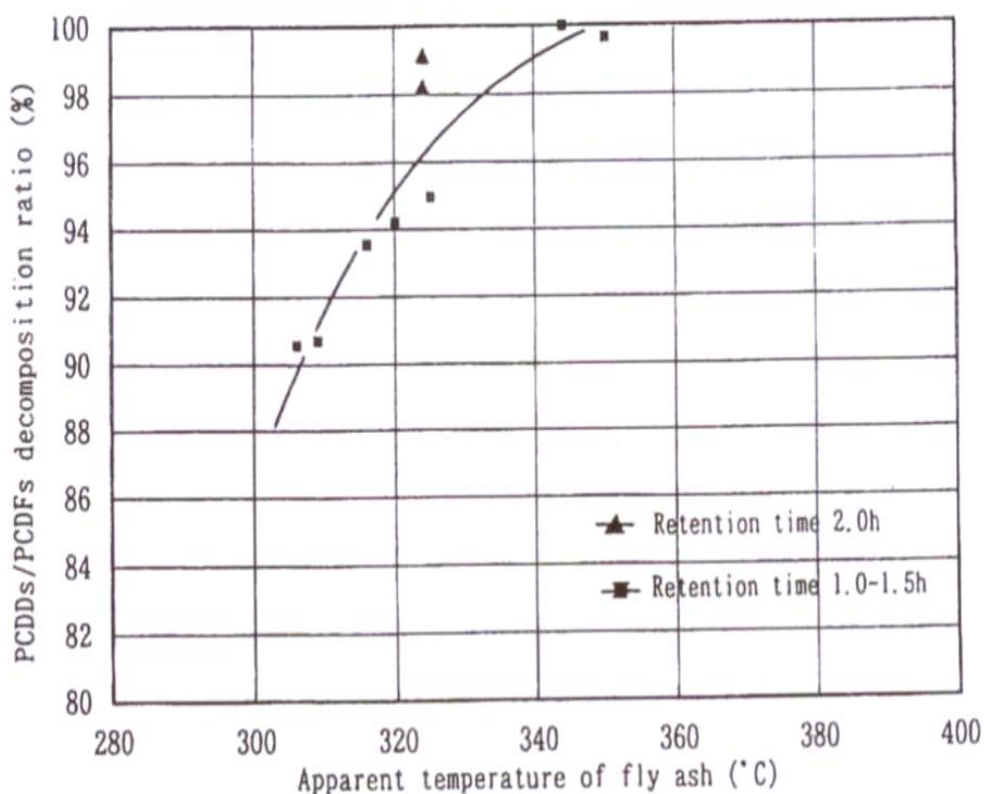


圖2-26 熱解反應對集塵灰戴奧辛去除效率與操作溫度之關係(Ishida et al.,1998)

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/Nm^3 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 2-28 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， Na_2O 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

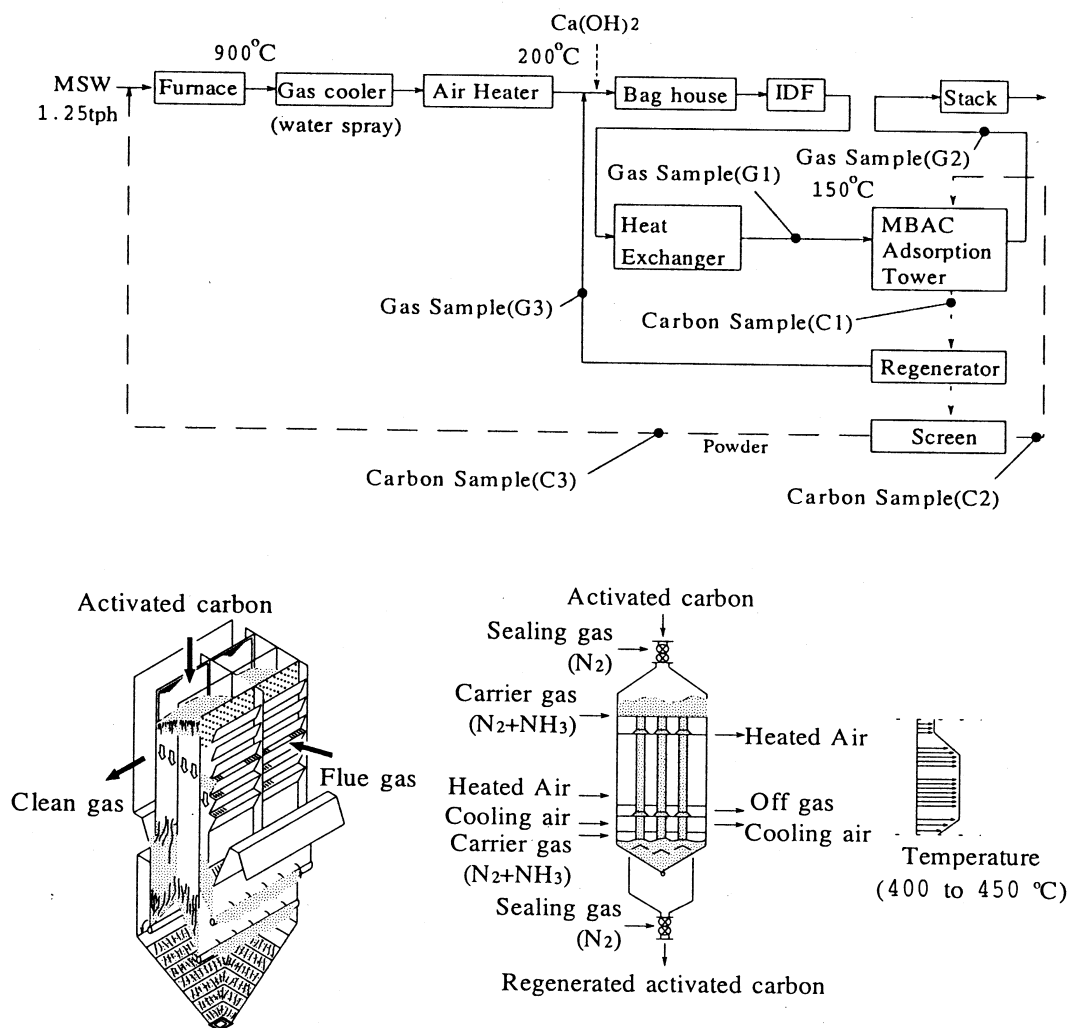


圖2-27 MBAC 之處理程序及相關設備(Kawakami et al.,1999)

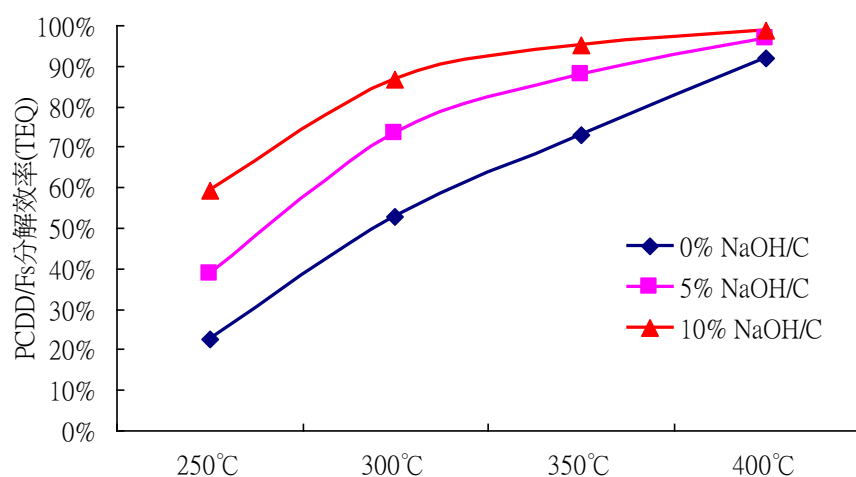


圖2-28 熱解反應之操作溫度與 PCDD/Fs 去除效率之關係(張木彬等, 2009)

2.5.3 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 2-29 所示）：污染土壤在填充氮氣之還原狀態下，以 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 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 $3,100\text{ pg-TEQ/g}$ 之土壤污染物濃度降至 $0\sim 0.022\text{ pg-TEQ/g}$ 。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)。
- B. TATT 工法（圖 2-30）：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)。

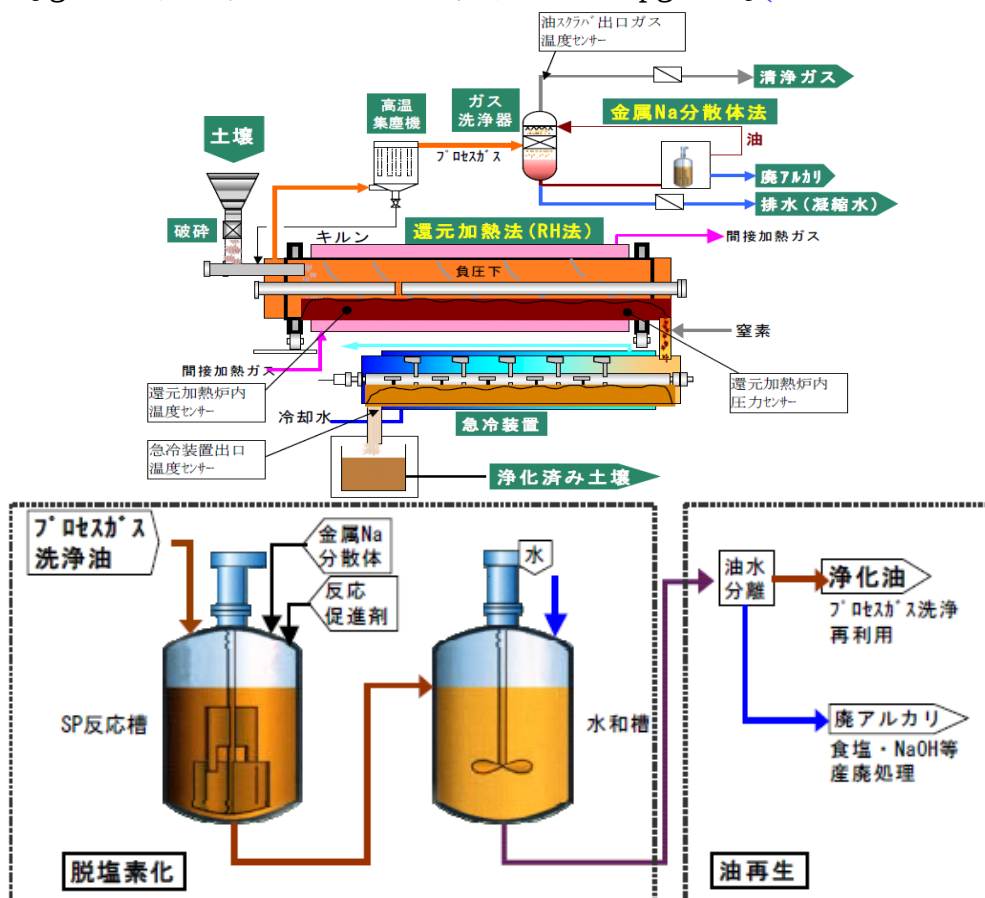


圖2-29 還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程(日本環境省，2003)

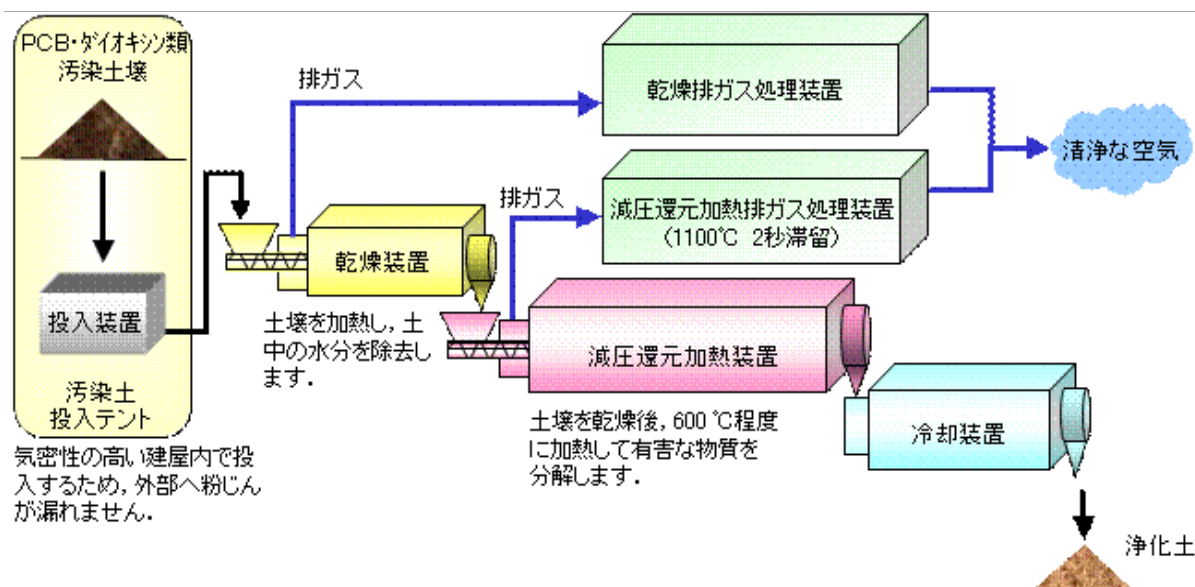


圖2-30 TATT 工法之處理流程流程(国土交通省，2006)

C. MOTSOC 工法 (圖 2-31): 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 100~150 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 0.0053~0.62 pg-TEQ/g (日本環境省, 2003)。

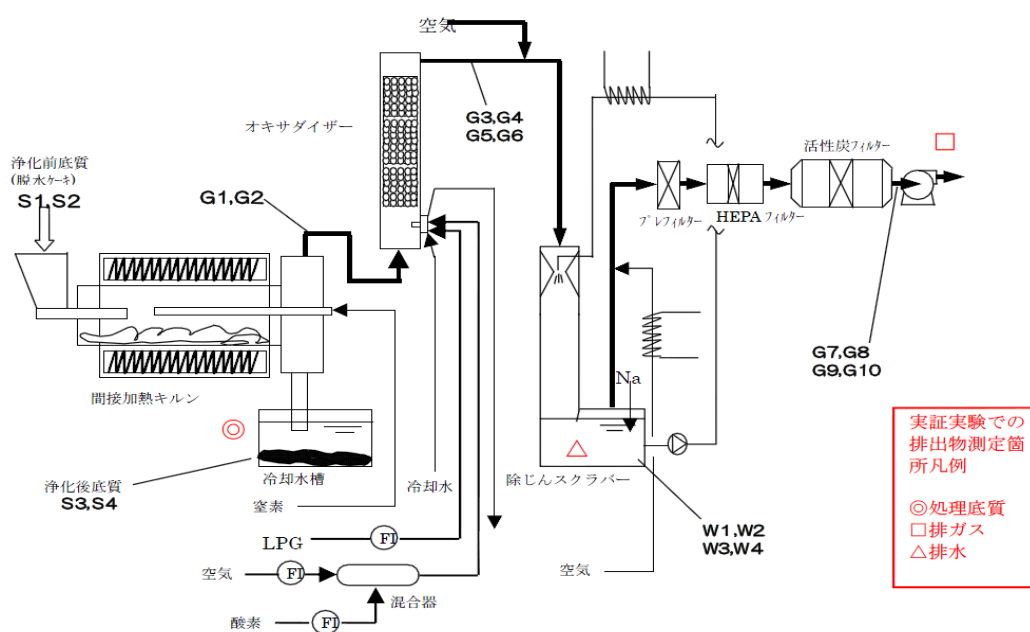


圖2-31 MOTSOC 工法之處理流程流程(日本環境省，2003)

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。最後章節為本計畫之工作進度甘特圖。

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

本計畫針對受中石化安順場址污染之海水池及河水底泥為探討對象，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組適用範圍並獲取最適化操作參數，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/底泥整治工作將有顯著的貢獻，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炭吸附/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 2012~2014 年執行土基會「同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發」期間已建立連續式熱裂解處理系統，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：

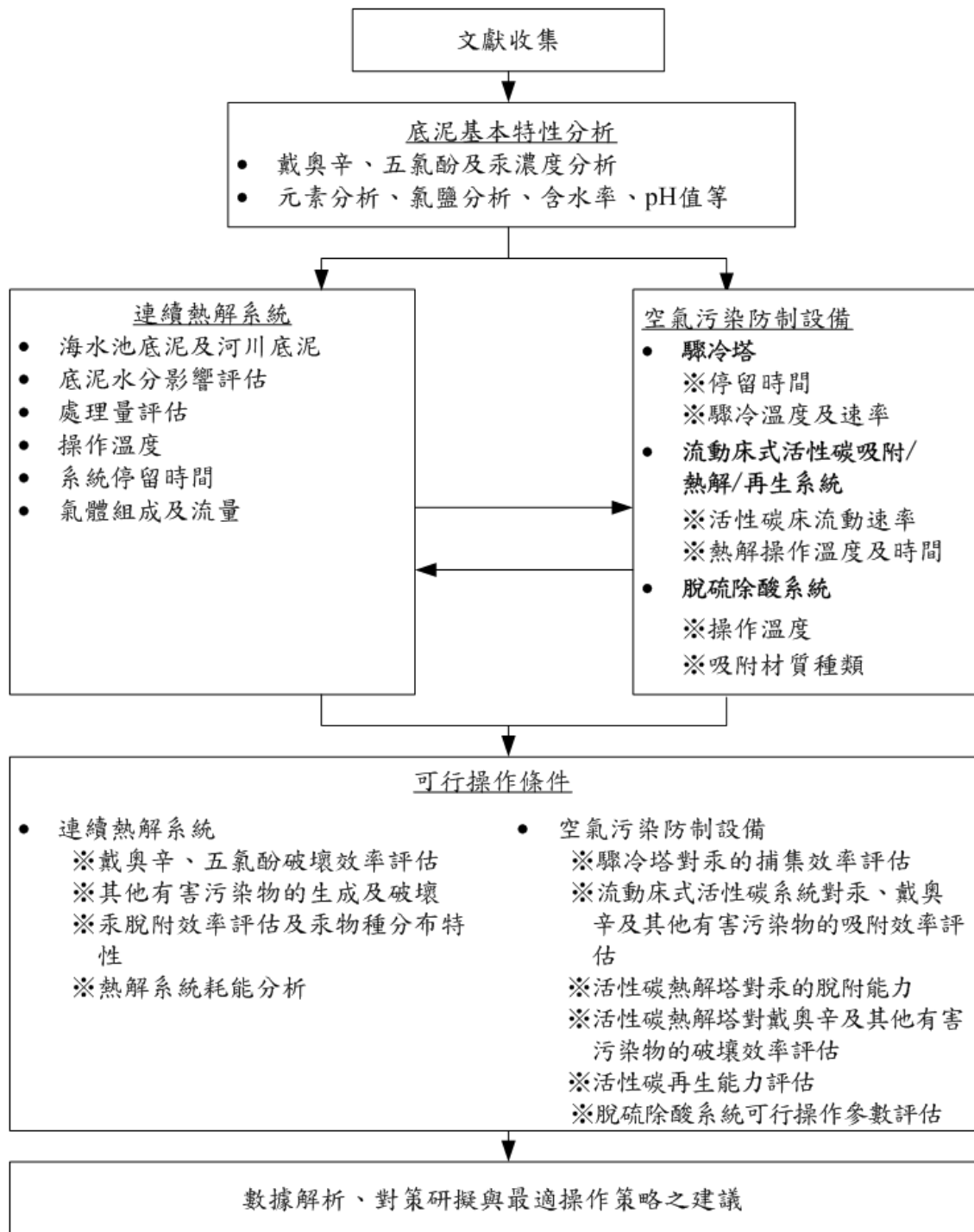


圖3-1 研究設計流程

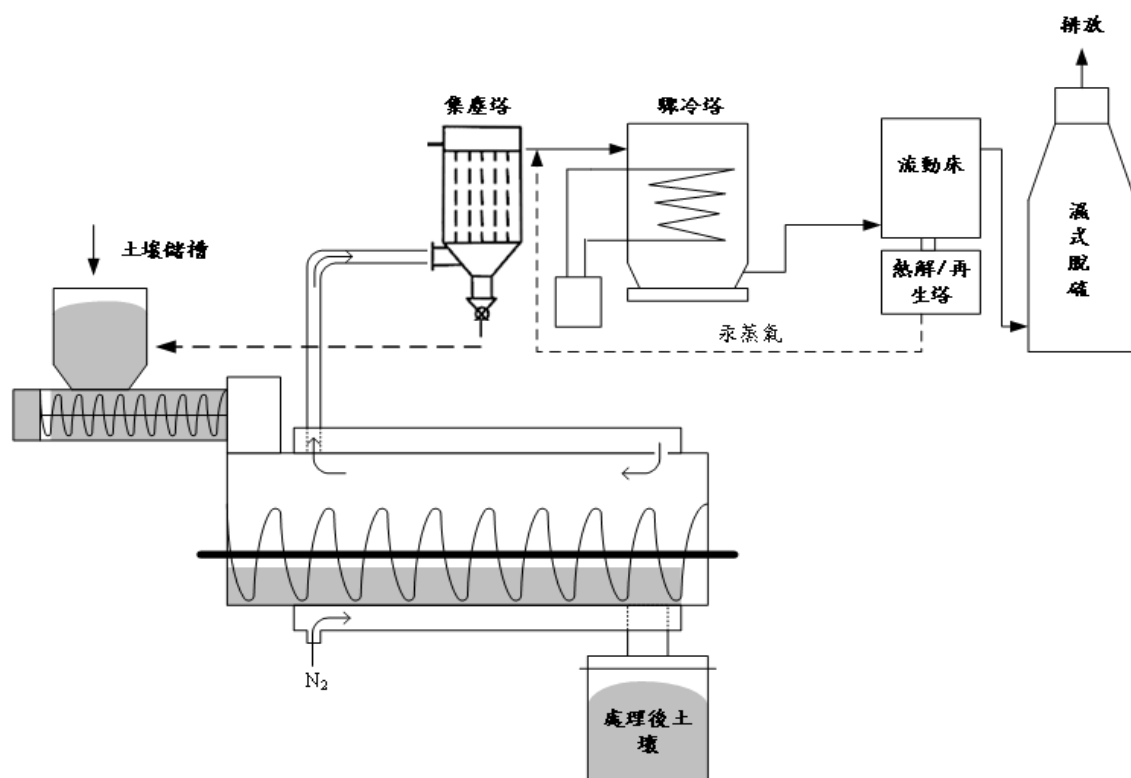


圖3-2 連續熱裂解結合流動床式活性炭吸附/熱解/再生系統之處理流程

- 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。
- 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，收集後再返送至土壤進料系統。

3.2.2 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。

3.2.3 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-shaped 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。

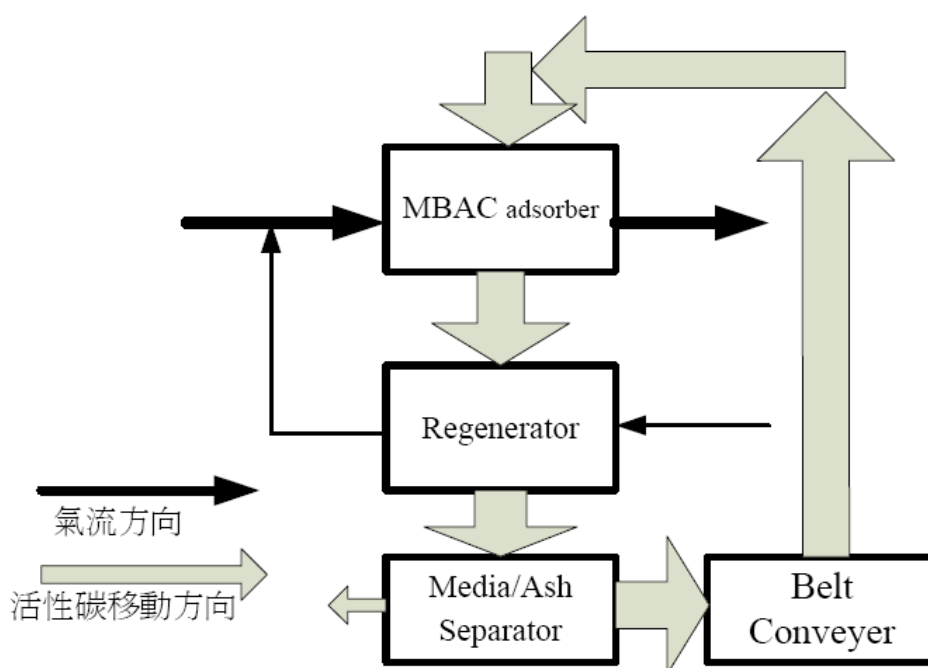


圖3-3 流動式活性碳吸附床結合再生系統之系統配置

3.2.4 濕式洗滌塔模組

由於本年度規劃以海水底泥及河川底泥為處理對象，廢氣中可能含有氯化氫（HCl）及硫氧化物（SO_x），故增設一套濕式洗滌塔設備，探討不同吸收劑及操作條件下對廢氣中硫化物及氯化氫去除效率之影響因子。

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 A807.75C)」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 A808.75B)」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。

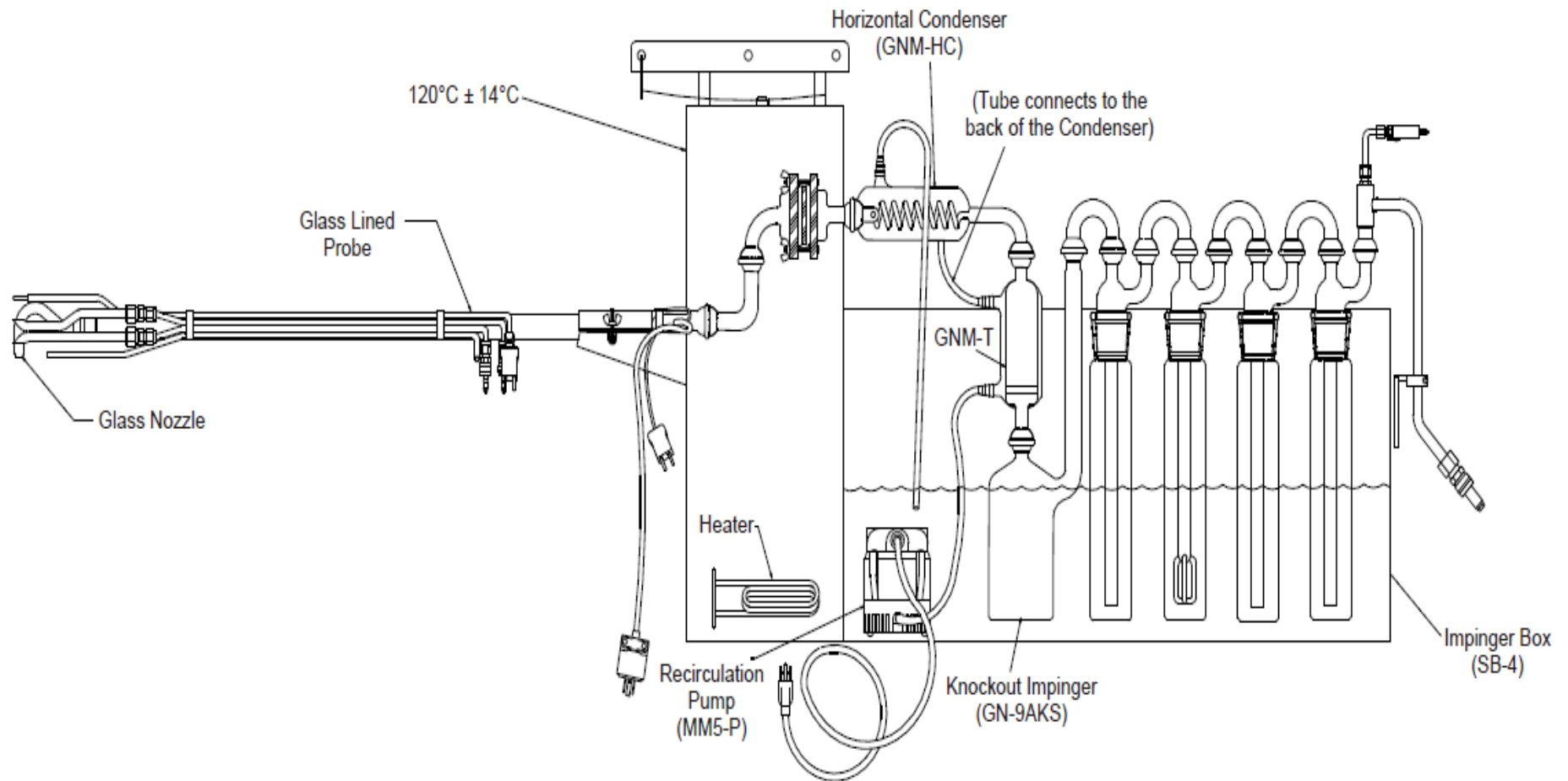


圖3-4 煙道戴奧辛採樣系統配置

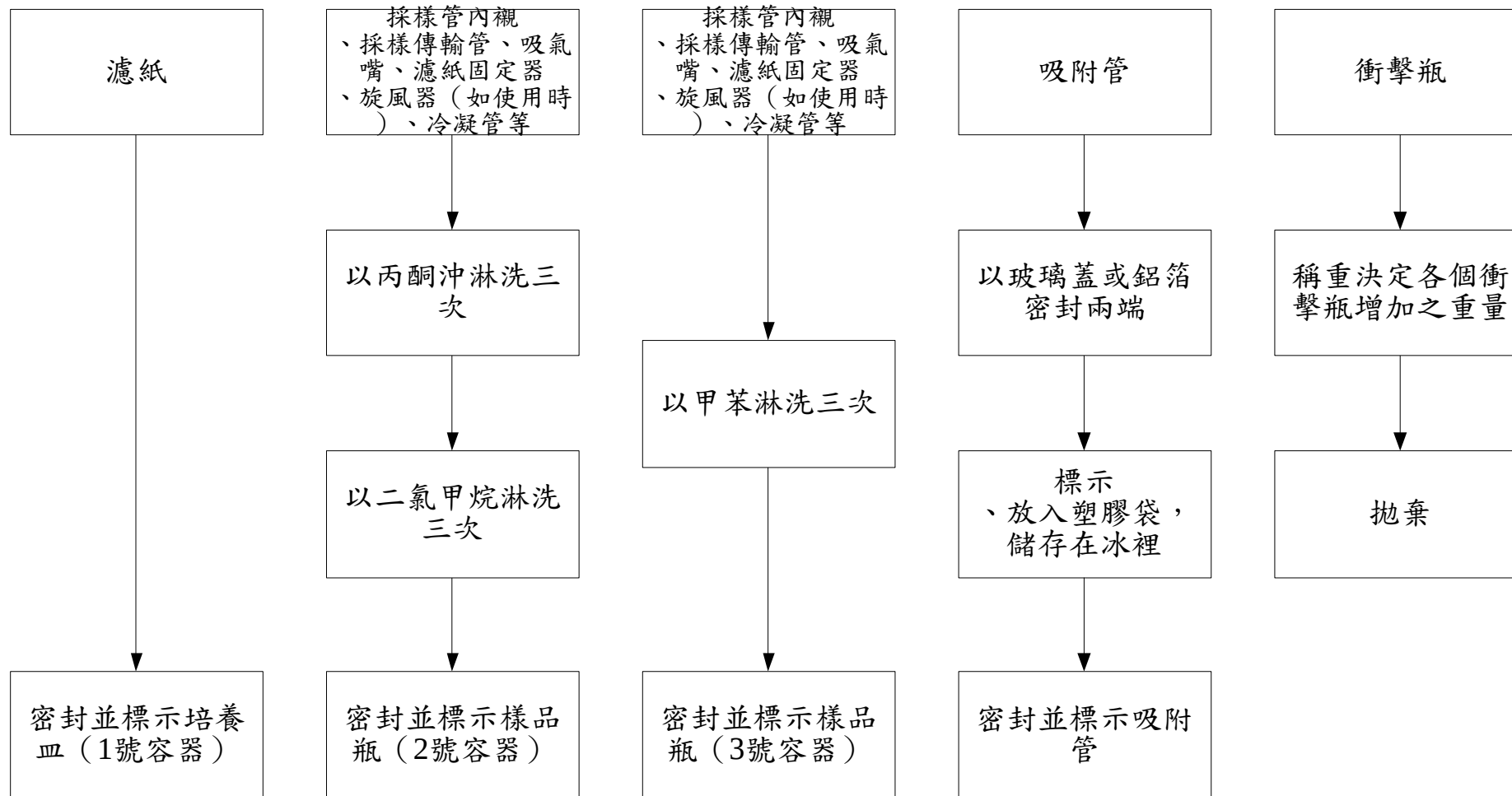


圖3-5 煙道戴奧辛樣品回收流程

3. 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。
- (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 μ L 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 M801.13B)」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 20 μ L 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 20 mL 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, 0.5 g），接著依序以 4 mL 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 30~40 mL 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，承接索氏萃取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 $\pm$ 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（60 m×0.25 mm×0.25 μm）

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)：10,000 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（elected 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。

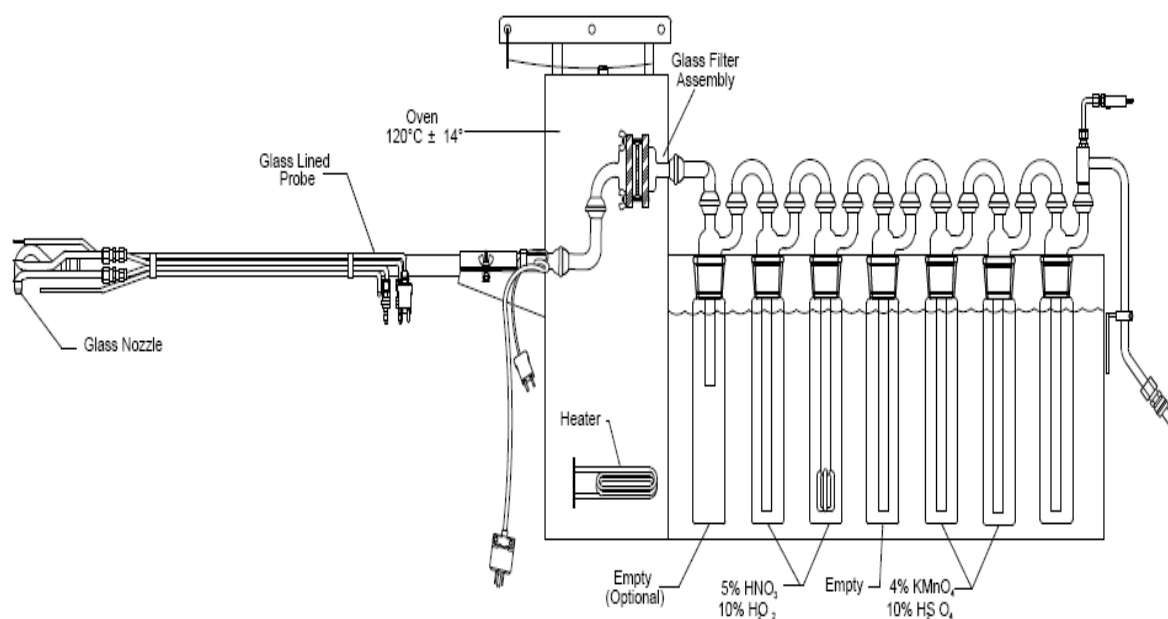


圖3-6 煙道重金屬採樣配置圖(參照 NIEA A302.73C)

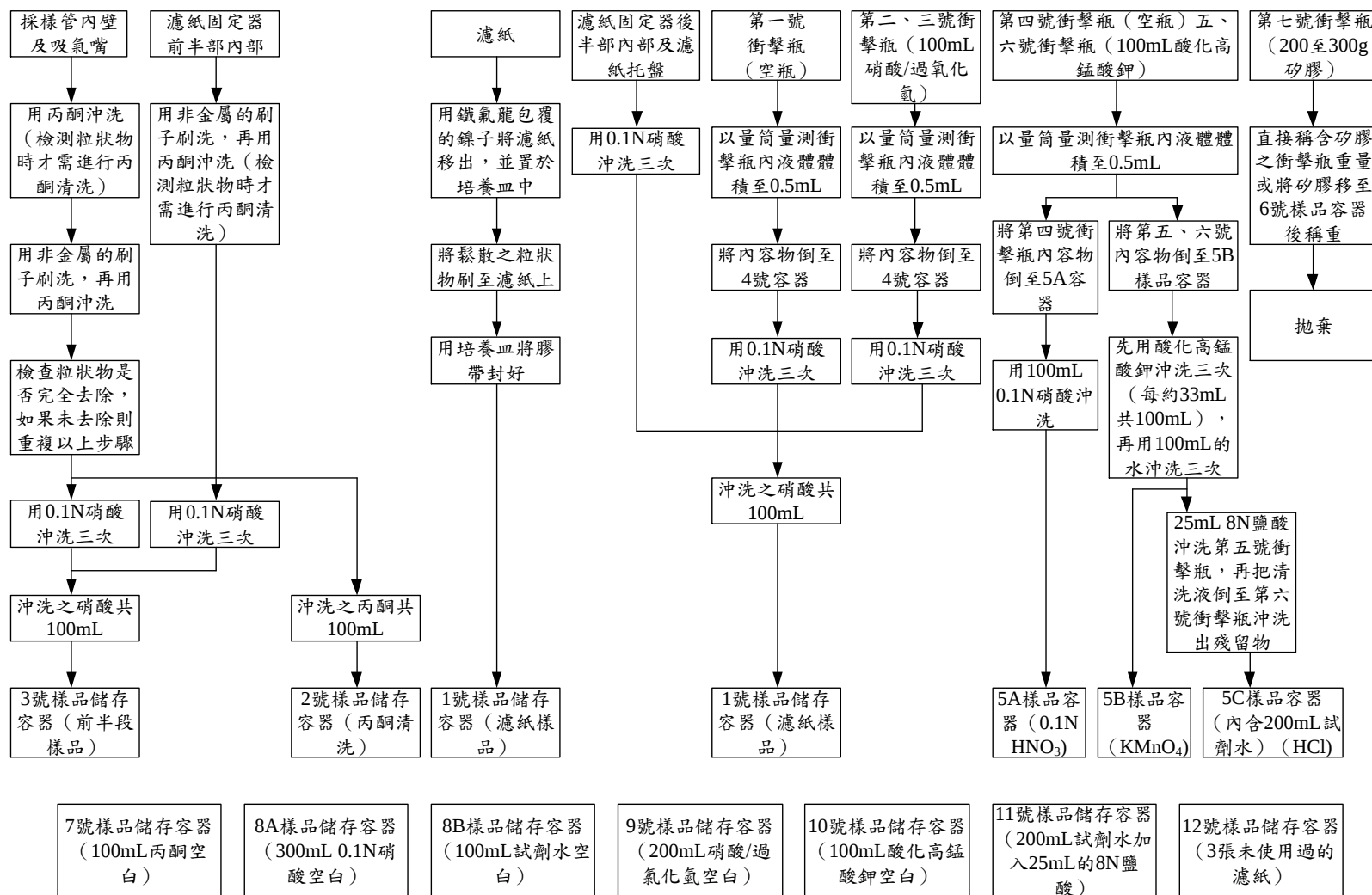


圖3-7 煙道重金屬樣品回收流程圖(NIEA A302.73C)

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。

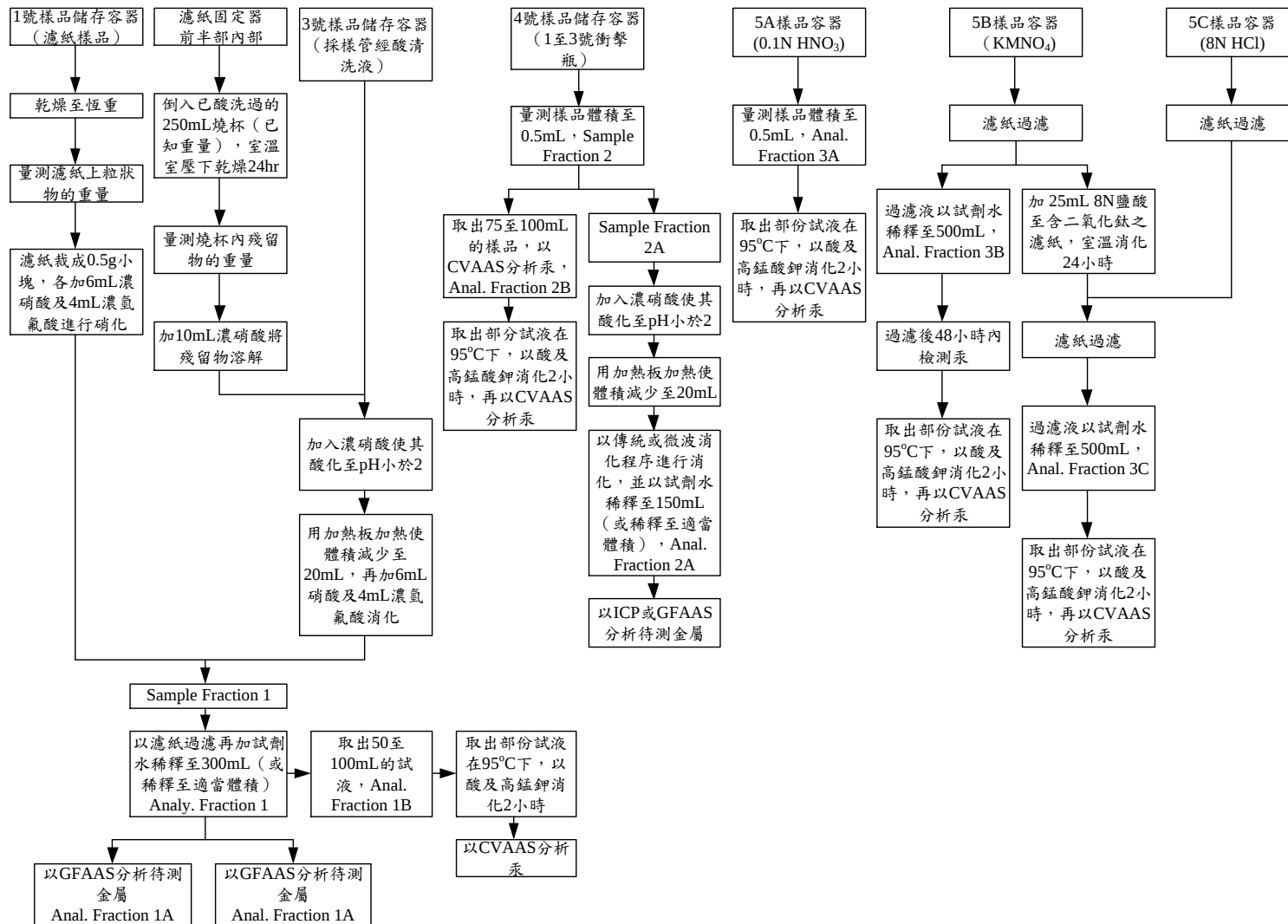


圖3-8 煙道重金屬樣品準備及分析架構圖(NIEA A302.73C)

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 10mL 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。

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 $<0.05\text{ ng/L}$ 、固體 $<0.05\text{ }\mu\text{g/kg}$ 、空氣 $<0.1\text{ ng/m}^3$ ，可確實掌握汞在整個處理系統中的濃度分布特性。

3.5 工作進度甘特圖

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
相關文獻收集及彙整	■	■	■	■	■	■							
污染底泥之基本物化特性分析	■	■											
系統建立及組裝	■	■											
連續熱裂解模組試驗		■	■	■	■	■	■						
驟冷塔模組試驗				■	■	■	■	■	■				
流動床式活性碳吸附/ 熱解/再生模組試驗				■	■	■	■	■	■				
除酸模組試驗							■	■	■				
系統長期測試計畫									■	■	■	■	
期中報告撰寫					※								
期末報告撰寫												※	
工作進度估計百分比 (累積數)	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	67 %	77 %	85 %	95 %	100 %	
預定查核點	期中		1. 完成底泥物化特性分析及分類。 2. 完成處理系統建立並進行模組穩定操作測試。 3. 完成系統各單位之初步測試。 4. 受污染底泥之初步測試。 5. 撰寫期中報告										
			1. 完成模組長期操作測試。 2. 完成模組入出口固體物及氣流中之污染物檢測分析作業。 3. 研提模組最適操作參數。 4. 期末報告撰寫。										

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 節說明本年度計畫欲整治之污染底泥之特性，分析結果顯示底泥樣品中的戴奧辛濃度雖低於中石化受戴奧辛污染土壤，但底泥屬粉質粘土，且含有較高濃度的硫化物及氯鹽。一般而言，沙質土壤相較於粉質粘土更適合於熱處理，較細的土壤和土壤有機質含量高，從而導致單位處理成本增加。

第 4.2 節說明透過連續熱裂解系統對海水及河川底泥之處理成果。結果指出當操作溫度於 600°C 且停留時間在 46 分鐘，可確保處理後海水池底泥中戴奧辛/汞濃度可低於我國戴奧辛及汞之「底泥品質指標」之上限值（戴奧辛：68.2 ng-TEQ/kg；汞：0.87 mg/kg）。由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則操作在 600°C 條件下停留時間必需達 62 分鐘。

第 4.3 節為空氣污染控制設備效能試驗成果。空氣污染防制設備流程為袋式集塵器、驟冷塔、流動式活性碳吸附床及濕式洗滌塔。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吸附後，排氣之各污染物濃度皆低於排放標準。此外，由於河川底泥及海水池底泥中含有較高濃度的硫化物及氯鹽濃度，在廢氣進入流動床式活性碳吸附塔之後，可藉由濕式洗滌塔去除硫氧化物及其他酸性氣體，並符合固定污染源最嚴格之排放標準。

第 4.4 節說明活性碳再生系統之處理成果。各參數條件對吸附於活性碳之戴奧辛及五氯酚的破壞效率最高可達 98% 以上，對總汞最高可達到 99% 以上的脫除效率，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含汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

第 4.5 節說明加氫脫氯技術進行含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗。研究結果顯示 3、5、7 及 9 小時後，戴奧辛的破壞效率分別高達 92.8、97.6、99.3 及 99.8%。五氯酚的破壞效率則分別為 95.8、97.8、99.7 及 99.9%，破壞效率隨時間增加有顯著的上升，經 9 小時處理後冷凝液中戴奧辛可降至 3.13 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。證明鈰觸媒加氫脫氯技術確實可用於含高濃度戴奧辛廢水處理。

4.1 土壤採樣與基本性質分析

本計畫採用的底泥分為兩類，分別為海水池底泥及河川底泥。在海水池底泥方面，依照中石化公司移除計畫書內容，海水池 A 區及 B 區估計污染底泥移除量分別為 $144,983 \text{ m}^3$ 及 $37,950 \text{ m}^3$ 。在河川底泥方面，竹筏港溪水域底泥污泥為早期舊台碱安順廠排放之廢水及廢污泥所致，且因溪水遭水閘門阻斷，以致污泥向東放流堆積而形成今日狀況。該污泥經檢測發現多數之汞及戴奧辛含量已超過管制標準，目前竹筏港溪受污染的底泥已清除至安順場區內暫存，暫存廠內之底泥量為 $2,649 \text{ m}^3$ 。

各類底泥取樣完成後，樣品以篩網（ $0.8\sim 0.9 \text{ mm}$ ）進行過篩，去除明顯的磚石與樹枝等雜物，本計畫藉由機械混合方式進行混合調配，降低底泥之非均質性。初篩後之污染底泥，送回實驗室進行基本性質分析，分析項目包括 pH、總有機碳、硫化物、氯鹽、陽離子交換容量、有機質、總汞、戴奧辛及五氯酚等基本分析。調配後的試驗底泥基本性質如表 4-1 所示。在第一年所採用的污染土壤樣品含砂量皆超過 75%，屬砂質土壤，pH 值介於 $7.8\sim 8.3$ ，屬中鹼性土壤（中鹼性：pH $7.9\sim 8.1$ ），而海水池底泥及河川底泥則以黏土為主，分別為 42% 及 58%，底泥樣品 pH 值介於 $6.6\sim 6.9$ 之間。一般而言，沙質土壤相較於矽質黏土更適合於熱處理。較細的土壤和土壤腐殖酸含量高，需要較長的處理時間，從而導致單位處理成本增加。

在含氯量方面，海水池底泥達 $1,612 \text{ mg/kg}$ ，而氯離子濃度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 $4.87\sim 6.28 \text{ cmol/kg}$ ，即每公斤土壤可吸附 $4.87\sim 6.28 \text{ cmol}$ 陽離子，明顯高於砂質土壤，而吸附能力依各種不同陽離子的親和力而定。底泥樣品中有機質含量及總有機碳均高於受戴奧辛污染土壤樣品，在熱處理過程中更容易有焦油的產生，形成結塊堵塞與摩擦損耗等問題，降低空氣污染防制設備整體效率，並增加系統之操作成本。此外，底泥中含有高濃度的硫化物及氯化物，後續熱處理過程中，空氣污染防制設備需加裝除酸設備，以有效降低 SO_x 及 HCl 等酸性氣體的排放。

在底泥樣品的戴奧辛物種分布方面，圖 4-1 顯示 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。質量分布趨勢則以 OCDF 與 OCDD 為主要

物種，PCDDs 佔總質量濃度的 60%以上。

表4-1 底泥基本性質分析

樣品來源 檢測項目(N=3)	海水池底泥	河川底泥
備料量	約 90 公斤	約 100 公斤
砂粒 (%)	46	31
粉粒 (%)	12	11
黏粒 (%)	42	58
粒徑分布	>10 mesh	>10 mesh
含水率 (%)	15.6	14.5
pH 值	6.6	6.9
總有機碳 (mg/kg)	7.2	8.3
有機質 (%)	2.83	4.38
陽離子交換容量 (cmol/kg)	4.87	6.28
總硫 (%)	0.23	0.49
氯鹽 (mg/kg)	1,612	781
總汞 (mg/kg)	112.4	56.3
五氯酚 (mg/kg)	19.49	28.65
戴奧辛 (ng-TEQ/kg)	8,723	15,345

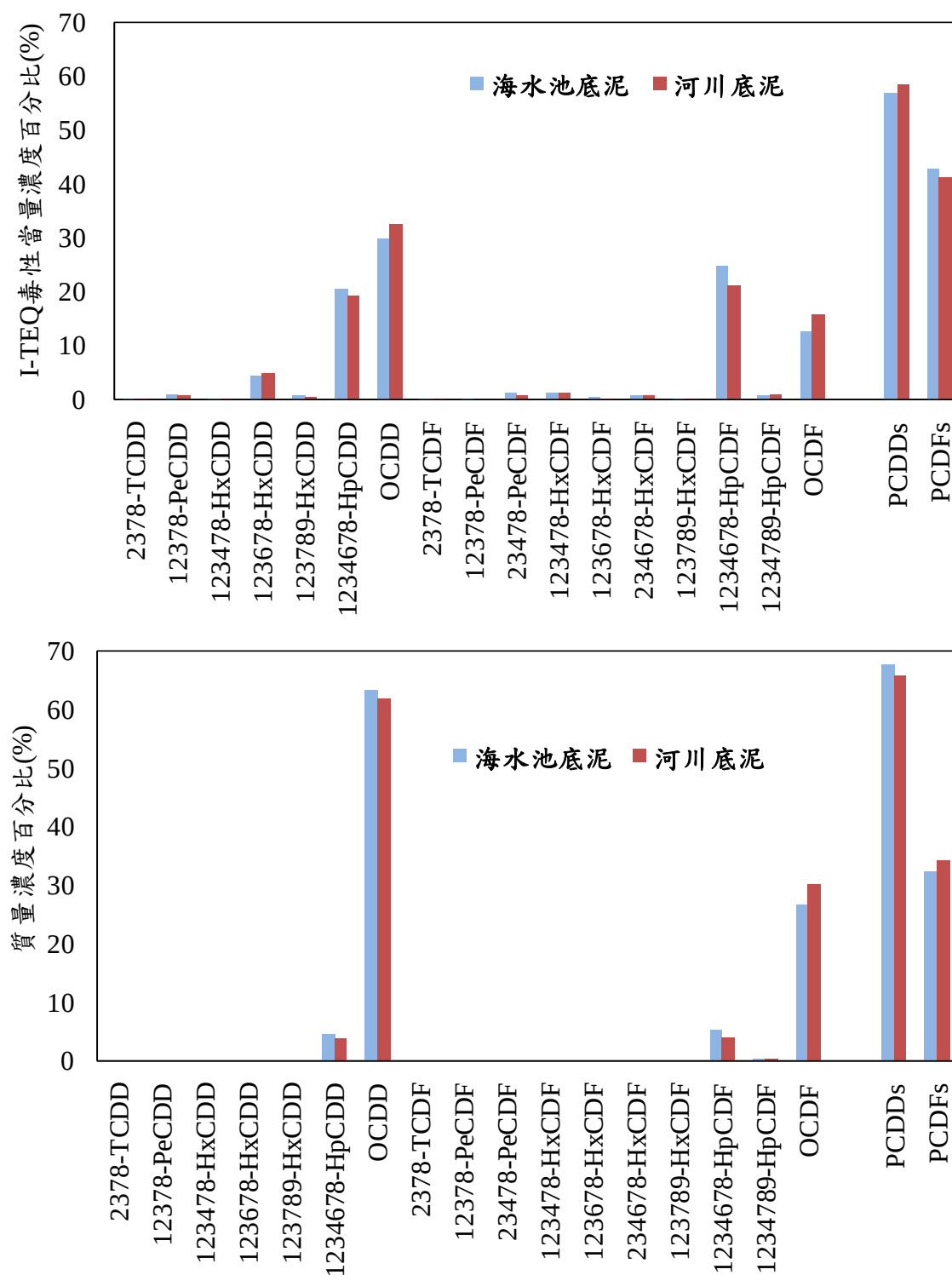


圖4-1 海水池底泥及河川底泥中之戴奧辛物種分布

4.2 熱裂解模組效能測試

本計畫連續熱裂解模組之流程係針對受中石化安順廠污染之海水池底泥及河川底泥特性進行規劃設計，以間接加熱方式將土壤升溫至汞及其化合物、戴奧辛及五氯酚等污染物的沸點之上，在旋轉窯爐管內停留足夠之時間，並攪拌使污染底泥充分受熱，以達到脫附/破壞污染物的效果，大部分戴奧辛及五氯酚在缺氧的條件下，進一步進行脫氯及破壞反應，降低後續空氣污染防制設備的負荷，有助於降低熱處理系統的設置及操作成本。在底泥量有限的條件下，首先探討熱裂解模組在不同的底泥停留時間及操作溫度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 4-2 所示。

連續熱裂解模組各參數實驗組均操作 3 天以上，每天約操作 7-8 小時，在戴奧辛樣品取樣方面，每個設備出口端均同步進行煙道採樣及分析。處理後之土壤樣品則以每天取樣乙次之頻率進行相關污染物的分析。此外，由於熱裂解模組出口中的氣相汞濃度高，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。

表4-2 海水池底泥及河川底泥之熱裂解模組操作條件

實驗參數	設定值
操作溫度	550、600、650°C
土壤處理量	2 kg/hr，轉數約 2 rpm
停留時間	30、46 及 62 分鐘
氣體流量	10 lpm
連續熱裂解模組操作時間	7~8 小時/天
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+濕式洗滌塔

1.海水池底泥之熱裂解模組效能測試

海水池底泥中的戴奧辛濃度為 8,723 ng-TEQ/kg，進料速率為 2 kg/hr，連續熱裂解模組排氣出口的 O₂ 濃度小於 3%。連續熱裂解模組操作溫度在 550、600 及 650°C 的操作條件下，表 4-3 及圖 4-2 顯示戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率隨熱裂解模組操作溫度及停留時間的提升而呈現上升趨勢，除了 550°C 溫度條件外，戴奧辛與五氯酚的破壞效率分別可達 95%及 98%以上，而總汞的去除效率亦達

98%以上，總汞回收率落於 67~102%之間(如表 4-3 所示)。底泥停留時間為 46 min 及 62 min 時，旋轉窯溫度必須分別操作在 600°C 及 550°C 條件下，處理後的底泥濃度方可低於「底泥品質指標」之上限值(戴奧辛：68.2 ng-TEQ/kg；汞：0.87 mg/kg)。

2. 河川底泥之旋轉窯效能測試

河川底泥中的戴奧辛濃度為 15,345 ng-TEQ/kg，進料速率為 2 kg/hr，連續熱裂解模組排氣出口的 O₂ 濃度小於 3%。表 4-4 及圖 4-2 顯示底泥中戴奧辛去除效率隨著底泥在旋轉窯中的停留時間及操作溫度的增加而上升，戴奧辛與五氯酚的破壞效率分別可達 96%及 98%以上，而總汞的去除效率亦達 98%以上，總汞回收率落於 82~98%之間(如表 4-4 所示)。由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則操作溫度在 600°C 條件下停留時間必需達 62 min；在 650°C 條件下停留時間則必需為 46 min。根據第一年計畫成果顯示，操作溫度在 650°C 條件下能源消耗量過大，不符合低碳、低成本與低負荷的目標。

3. 熱裂解模組出口排氣污染物之氣固相分布

本計畫採用的螺旋推桿式的旋轉窯熱裂解處理系統，系統抽引流量小，底泥/土壤在旋轉窯處理過程中可減少粉塵的產生，旋轉窯排氣出口粒狀物濃度僅介於 14.2~22.5 mg/Nm³ 之間。圖 4-4 顯示海水池底泥及河川底泥之旋轉窯出口排氣中固相戴奧辛佔總毒性濃度約 75~77%，固相中五氯酚則佔約 66~69%，其主要原因係細粉塵在旋轉窯的停留時間較短，部份戴奧辛及五氯酚無法有效破壞，而 4~5 氯戴奧辛蒸汽壓較高容易脫附於顆粒表面，導致固相戴奧辛中以 6~8 氯數戴奧辛為主要物種。本系統採用的袋濾式集塵器操作溫度為 150 °C，粒狀物去除效率可達 99.5%以上，集塵器出口的粒狀物均小於 3 mg/Nm³，能有效將粒狀物及固相戴奧辛與五氯酚加以捕集。

排氣中汞的分布方面，由於汞的蒸汽壓高於戴奧辛及五氯酚，且在一大氣壓下的沸點為 356°C，連續熱裂解模組操作溫度在 550、600 及 650°C 的操作條件下，袋濾式集塵器出口仍有 93~94%的汞以氣態型式存在。此外，在排氣部份因高溫氣化而未被破壞的戴奧辛濃度仍達 100 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方能有效避免氣化之戴奧辛等污染物排放至環境中。

表4-3 連續熱裂解模組處理海水池底泥效能試驗結果

土壤停留時間及操作溫度		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		
τ=30 min	550°C (N=3)	165	476	1201	92.7	132.3	357	565	98.0	1.97	228,200	19,320	98.54	67.5
	600°C (N=3)	76.6	292	938	95.0	89.3	332	561	98.2	1.32	259,400	16,860	99.02	74.7
	650°C (N=3)	39.4	238	896	95.7	38.4	230	481	98.7	0.62	283,800	18,700	99.54	81.2
τ=46 min	550°C (N=3)	98.3	235	800	96.2	112.4	343	505	98.2	1.06	265,200	17,040	99.22	76.1
	600°C (N=12)	48.0	192	732	97.0	45.3	235	457	98.7	0.68	300,800	17,540	99.50	85.5
	650°C (N=3)	15.5	158	521	98.0	29.4	164	348	99.1	0.34	334,200	18,760	99.75	94.5
τ=62 min	550°C (N=3)	62.3	168	765	96.8	87.3	213	367	98.7	0.73	281,933	18,037	99.46	80.6
	600°C (N=3)	24.4	142	682	97.5	29.4	93	372	99.2	0.58	322,400	19,460	99.57	91.7
	650°C (N=3)	5.49	129	579	98.0	11.6	46	248	99.5	0.21	366,000	19,120	99.85	102.9

註：在操作溫度為 600°C 且停留時間為 46 min 條件下，進行 12 天的長時間系統操作試驗，確實掌握海水池底泥及處理單元的最適化操作條件，以作為實廠操作上之參考依據。

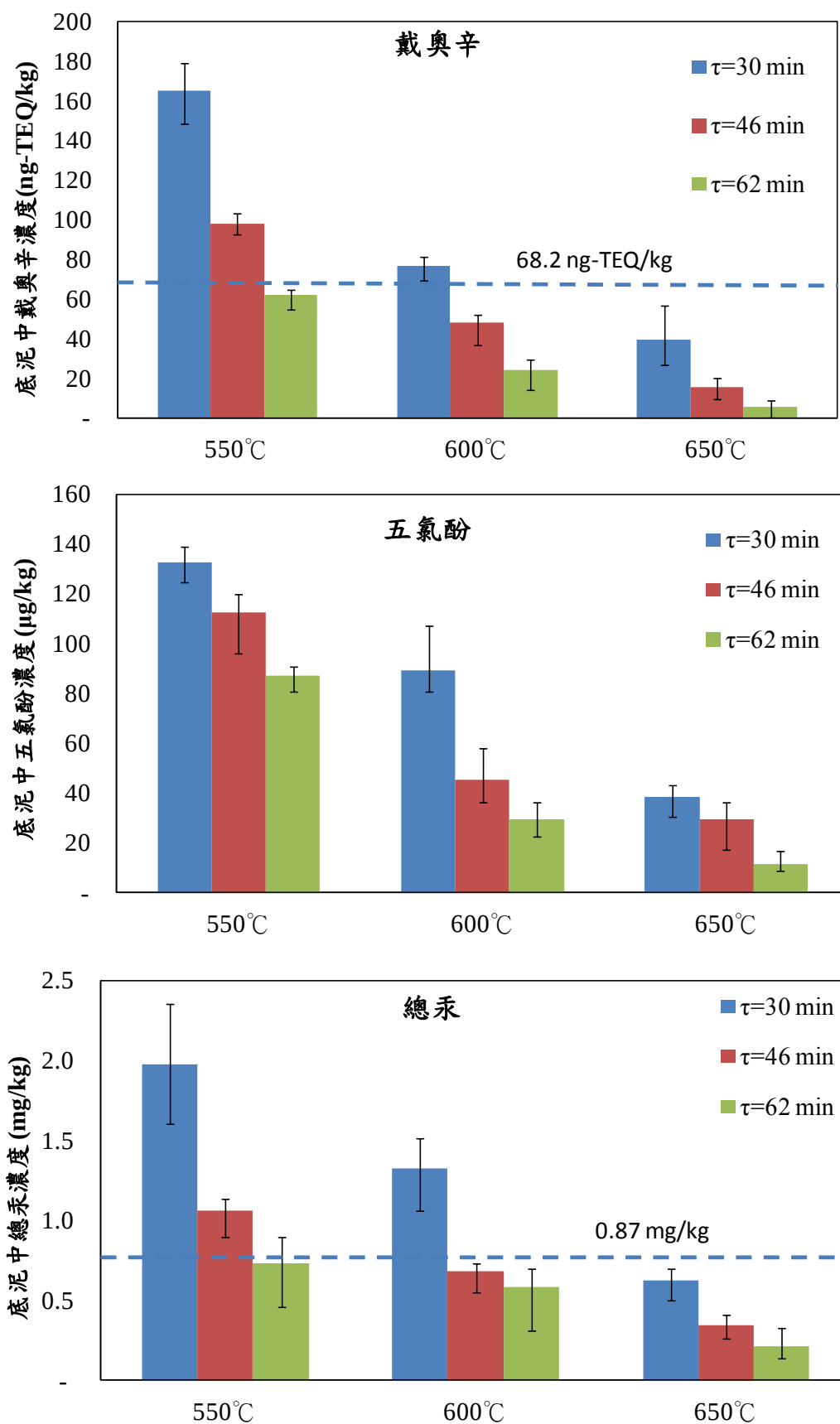


圖4-2 在不同溫度及停留時間條件下海水池底泥中各項污染物之殘餘濃度

表4-4 連續熱裂解模組處理河川底泥效能試驗結果

土壤停留時間及操作溫度		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		
τ=30 min	550°C (N=3)	219.6	553	1217	95.4	181.7	415	753	98.3	1.60	134,800	15,100	97.64	82.2
	600°C (N=3)	118.2	347	1154	96.4	103.2	334	688	98.6	1.06	146,400	12,500	98.43	86.2
	650°C (N=3)	55.7	251	1024	97.2	43.0	210	531	99.1	0.60	152,300	11,900	99.11	88.4
τ=46 min	550°C (N=3)	142.2	495	1039	96.8	122.4	358	664	98.6	0.90	150,400	13,200	98.68	88.5
	600°C (N=3)	74.8	216	879	97.9	67.3	232	530	99.0	0.65	162,000	10,100	99.04	92.7
	650°C (N=3)	36.6	170	623	98.6	33.9	153	385	99.3	0.56	174,700	8,500	99.17	98.4
τ=62 min	550°C (N=3)	103.9	432	889	97.4	95.1	237	465	99.0	0.56	152,800	10,400	99.17	87.8
	600°C (N=8)	44.8	156	705	98.4	35.6	99	362	99.4	0.41	166,100	7,300	99.40	93.0
	650°C (N=3)	17.50	128	568	98.8	19.5	50	229	99.7	0.34	155,500	6,200	99.50	86.7

註：在操作溫度為 600°C 且停留時間為 62 min 條件下，進行 8 天的長時間系統操作試驗，確實掌握海水池底泥及處理單元的最適化操作條件，以作為實廠操作上之參考依據。

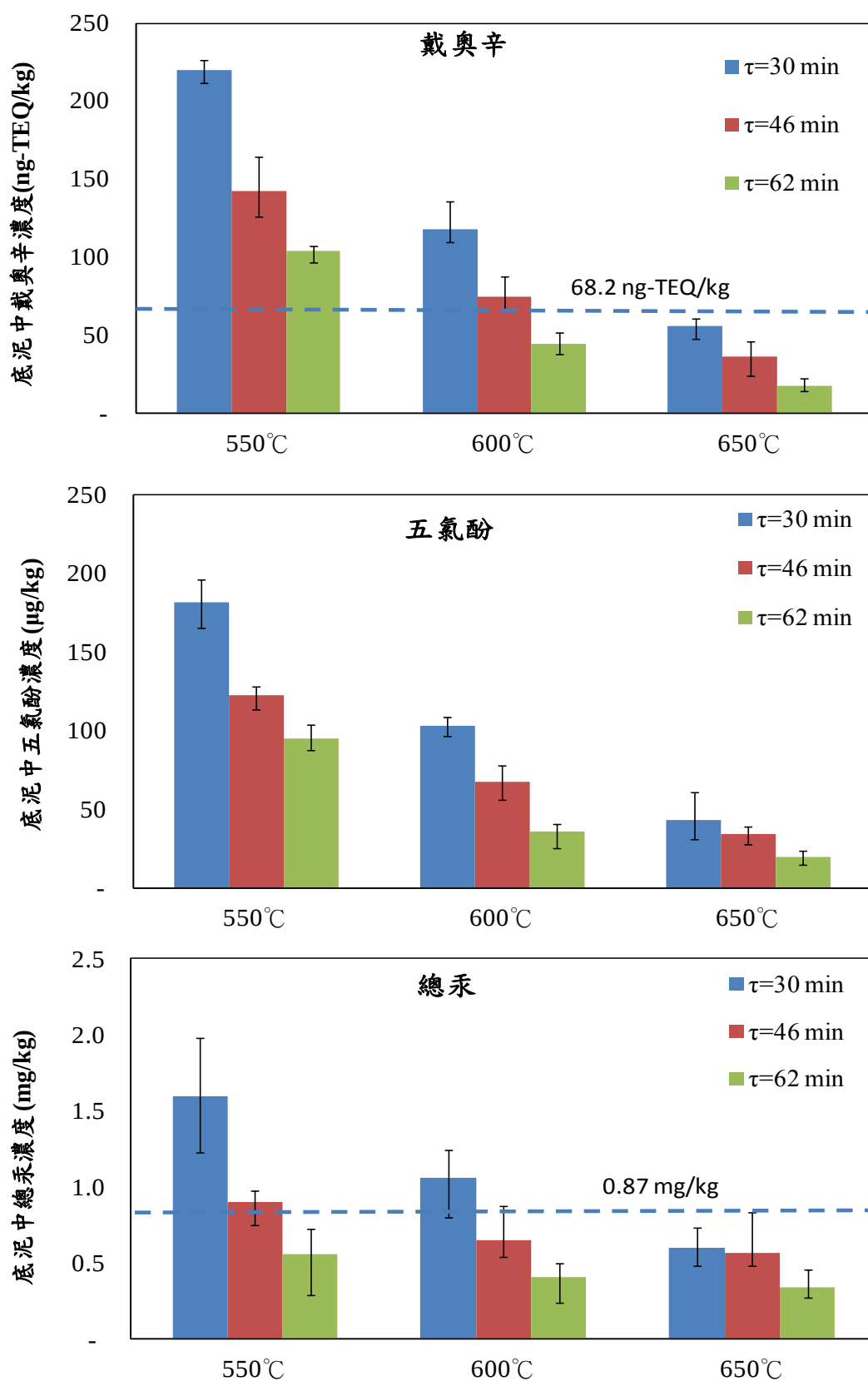


圖4-3 在不同溫度及停留時間條件下河川底泥中各項污染物之殘餘濃度

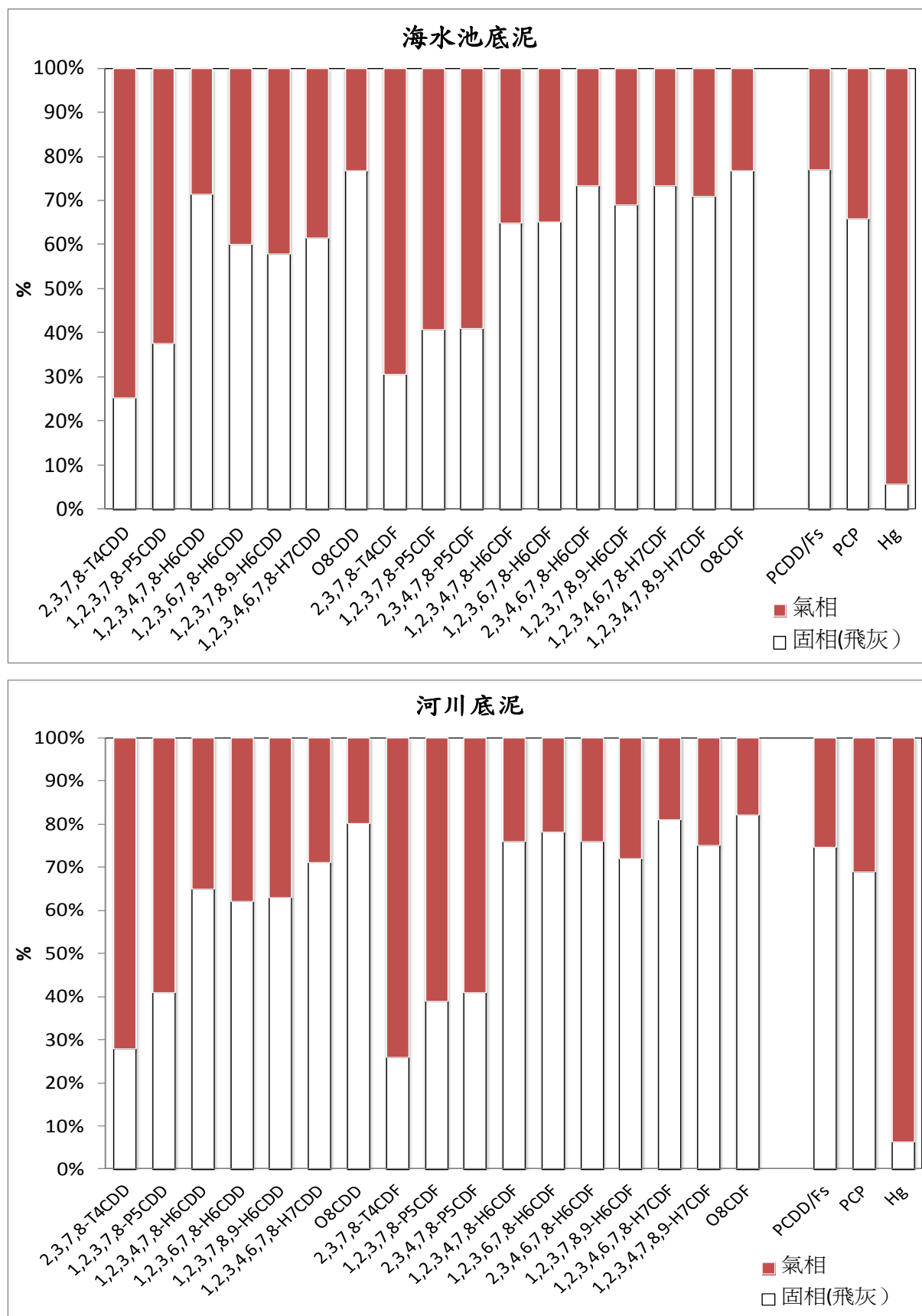


圖4-4 處理海水池及河川底泥之熱裂解模組出口排氣污染物之氣固相分布

4. 戴奧辛物種分布

圖 4-55 及圖 4-6 為不同停留時間條件下海水池底泥及河川底泥與熱裂解反應後殘餘戴奧辛（處理後底泥及排氣之總合）之 I-TEQ 毒性濃度分布百分比，顯示經熱裂解處理後殘餘戴奧辛物種相較於原底泥而言，7 氯及 8 氯數戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之於 4~6 氯數戴奧辛物種則有上升之趨勢。Hagenmaier et al. (1987)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 分鐘之後高氯數戴奧辛下降，而低氯數戴奧辛卻明顯增加，而在 2 小時之後戴奧辛的去除率高達 95% 以上，就毒性當量值而言，去除率亦可達 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、 $O_2 < 0.01\%$ 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。由此證明反應過程中確實有脫氯反應的進行。

5. 長時間系統操作試驗

受中石化安順廠五氯酚工廠之污染底泥中的戴奧辛濃度變異性大，且實際操作中土壤亦無法確保充分混合後進入熱處理程序，故最適化操作條件應以符合法規限值的 50% 為操作目標，以維持連續熱裂解系統穩定性及品質。在海水池底泥方面，表 4-3 及圖 4-2 顯示操作溫度為 600°C 且停留時間在 46 min 條件下，進行 12 天的長時間系統操作試驗，處理後底泥的戴奧辛濃度介於 37.2~52.6 ng-TEQ/kg 之間 ($n=12$ ，平均值為 48 ng-TEQ/kg)，總汞濃度則介於 0.55~0.73 mg/kg 之間 ($n=12$ ，平均值為 0.68 mg/kg)。在河川底泥方面，由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，表 4-3 及圖 4-3 顯示操作溫度為 600°C 且停留時間在 62 min 條件下，進行 8 天的長時間系統操作試驗，處理後底泥的戴奧辛濃度介於 37.9~51.6 ng-TEQ/kg 之間 ($n=8$ ，平均值為 44.8 ng-TEQ/kg)，總汞濃度則介於 0.2~0.52 mg/kg 之間 ($n=8$ ，平均值為 0.41 mg/kg)，可作為實廠操作上之參考依據。

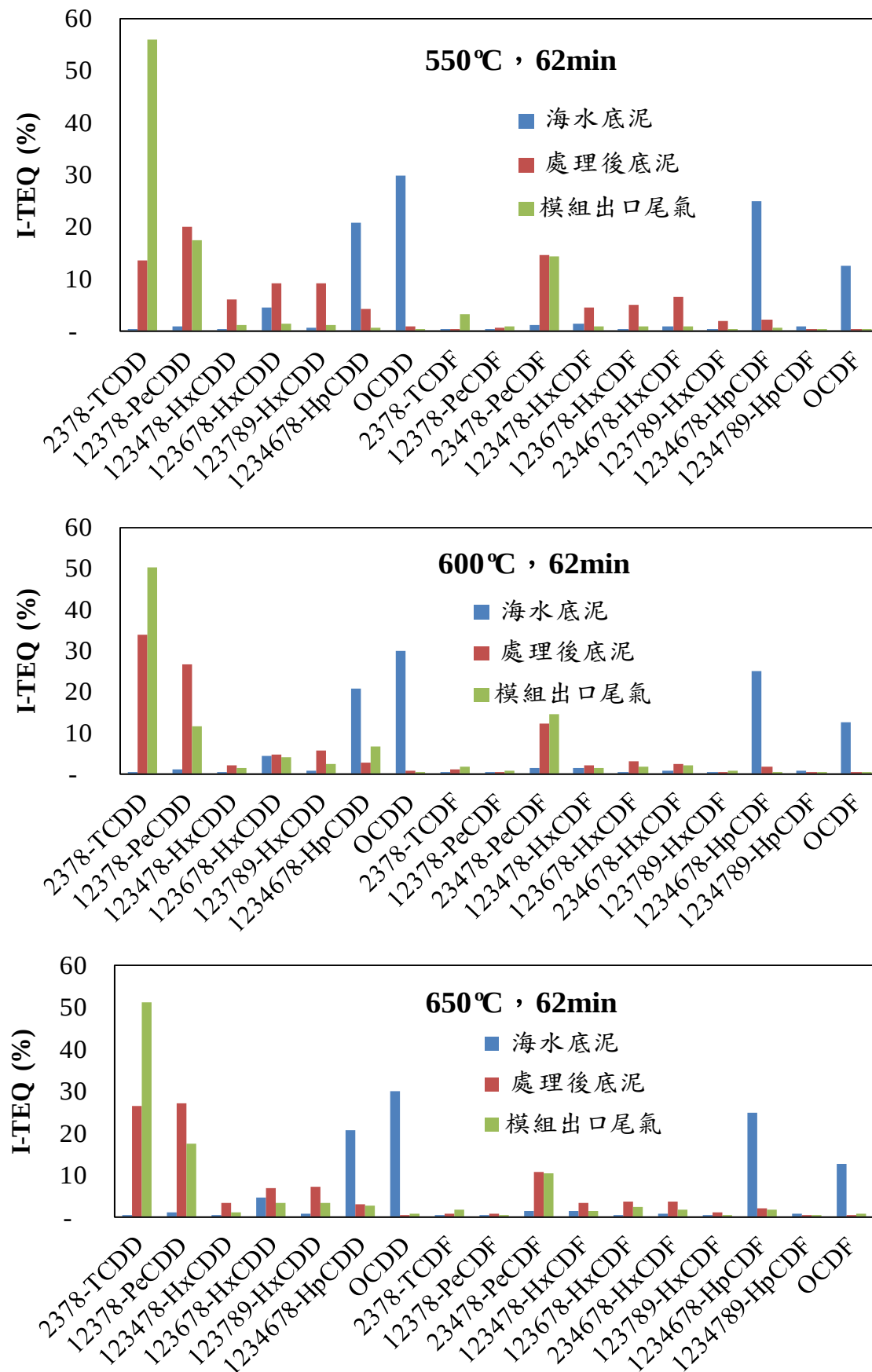


圖4-5 處理海水池底泥在不同操作溫度條件下戴奧辛物種分布趨勢

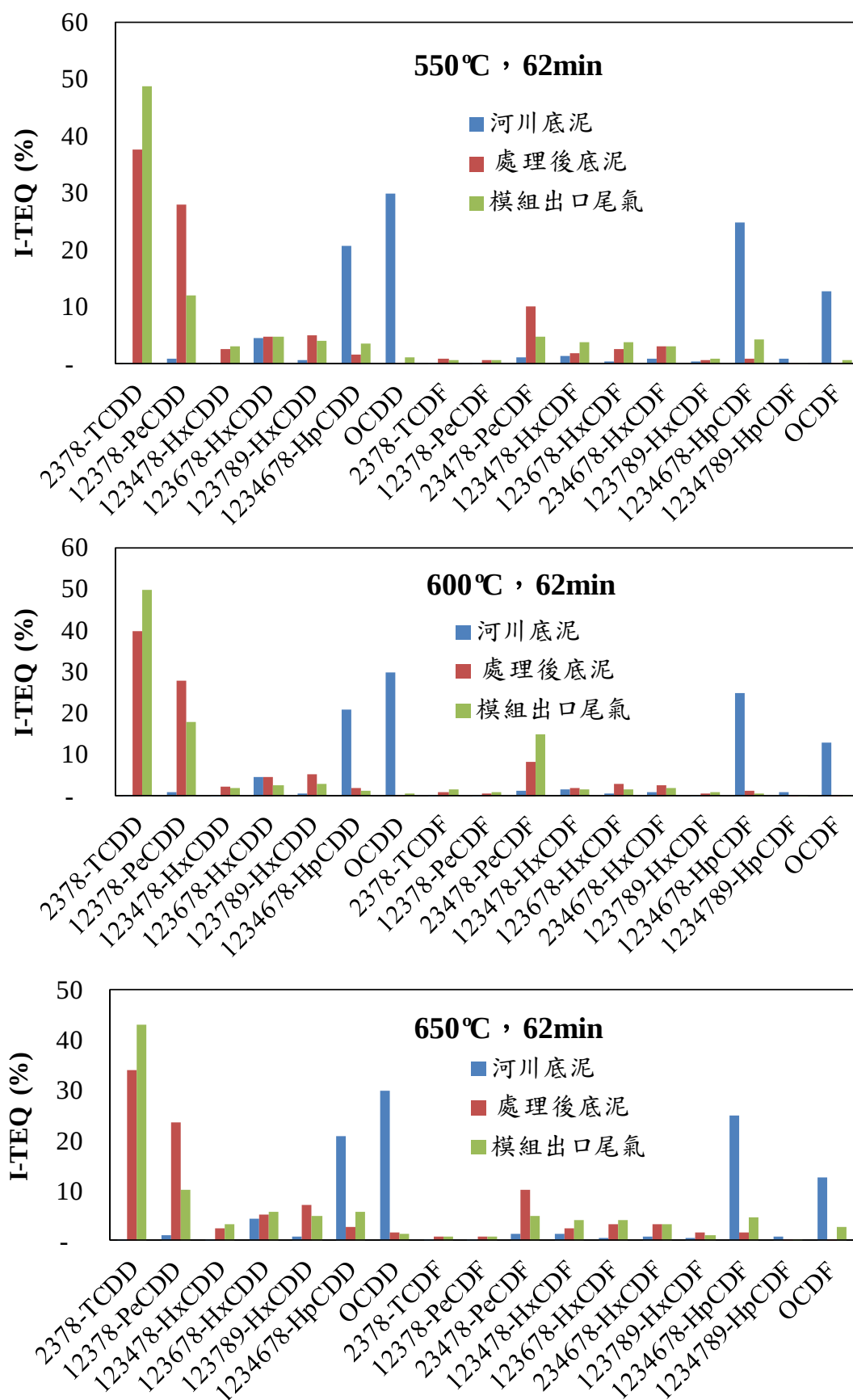


圖4-6 處理河川底泥在不同操作溫度條件下戴奧辛物種分布趨勢

4.3 空氣污染防治設備效能測試

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 99.5% 以上的粒狀污染物。此外，由於中石化安順場址之污染底泥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，當廢氣停留時間為 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之同時，亦探討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 4-5 所示。

表4-5 連續熱裂解模組之空氣污染防治設備操作條件

實驗參數	設定值
旋轉窯	2 kg/hr，操作溫度 600°C 熱裂解模組出口尾氣中水份含量約 18~23% O ₂ ：<3%
袋濾式集塵器	操作溫度為 150 °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	*冷凝溫度：-0°C、-5 °C 及 -8 °C 氣體停留時間：10 秒：
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 1 cm 空間流速：3,920 hr ⁻¹ (Real) *活性碳床更新速率：0.5、1、2 cm/day 吸附塔操作溫度：室溫(28~32°C)
濕式洗滌塔	L/G ratio：15、20、25 吸收液：10% NaOH 洗滌塔操作溫度：室溫(28~32°C)

註：配合連續熱裂解模組操作時間，上述空氣污染防治設備操作時間約 7-8 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

驟冷塔效能測試期間，在連續熱裂解系統進料量為 2 kg/hr，於操作溫度 600°C 下進行試驗，驟冷塔入口端溫度介於 82~85°C，廢氣在驟冷塔的停留時間約 10 秒，冷凝溫度分別控制在 0°C、-5 °C 及 -8 °C 時，出口端溫度分別為 5~3 °C、3~1 °C 及 0.3~0.2 °C 之間。試驗期間驟冷塔入出口同步進行採樣，取樣時間為 7~8 小時。本計劃初步探討不同冷凝溫度對各污染物去除效率的影響。圖 4-8 及表 4-6 顯示

冷凝溫度愈低對戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞的去除效率則隨之增加。

總汞方面，海水池底泥的總汞濃度高達 112.4 mg/kg，元素汞在常溫常壓下即是液態金屬且內聚力強、比重大，在相對較低的冷凝溫度下，氣流中的元素汞易在驟冷塔中冷凝並凝聚形成汞珠，進而因重力累積於驟冷塔冷凝液中，對於煙氣中元素態汞的捕集效率介於 76~94% 之間，驟冷塔的總汞的回收率介於 84~92% 左右，元素汞佔總汞的 75% 左右，其他則以硫化汞 (HgS) 型式存在 (黑色膠狀物質)。然而，河川底泥的總汞濃度僅 56.3 mg/kg，含汞廢氣在驟冷塔內均未達飽和狀態 (冷凝液中無汞珠的形成)，導致元素態汞的捕集效率僅介於 41~58% 之間。雖然後續試驗可進一步降低驟冷塔溫度，使達到汞蒸汽壓數值超過其飽和蒸汽壓，但冷凍機溫度控制在 -8°C 時驟冷塔出口端溫度已經介於 0.2~0.3°C 之間，若再降低溫度可能造成冷凝水在驟冷塔內部產生結冰，進而阻塞管線影響系統運作。

有機污染物方面，圖 4-8 及表 4-6 顯示驟冷塔對於河川底泥中的戴奧辛、五氯酚及焦油具有較高的去除效率，主要是河川底泥含有較高的有機質 (形成焦油)、戴奧辛及五氯酚所致，冷凝方式對於高濃度污染物具有較佳的去除效率。在各污染物的相關性方面，戴奧辛為脂溶性有機污染物且蒸汽壓極低，故易附著於焦油上，戴奧辛與焦油的去除效率呈現較高的相關性。此外，五氯酚的蒸汽壓明顯高於戴奧辛，導致驟冷塔對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。

底泥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。文獻指出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，降低空氣污染防制設備之整體效率，並增加處理系統操作成本 (Coll et al., 2004; Acikgoz et al., 2004)。熱裂解產生之焦油成分極為複雜，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，蒸汽壓較高，不易被驟冷塔收集。

驟冷塔對戴奧辛各物種的去除效率方面，圖 4-8 顯示驟冷塔對高氯數戴奧辛物種 (6 氯至 8 氯 PCDD/Fs) 的去除效率明顯高於低氯數戴奧辛物種 (4 氯及 5 氯 PCDD/Fs)，此結果與戴奧辛物種本身的沸點與蒸汽壓有很大的關聯性，戴奧辛的沸點介於 400°C~530°C，且隨著含氯數增加沸點也隨之升高，而蒸汽壓則隨者物種所含氯數增加而減少。因此，高氯數戴奧辛物種 (6~8 氯) 更容易在驟冷塔中被捕集。

在冷凝液分析方面，海水池底泥及河川底泥實驗組在旋轉窯進料量為 2 kg/hr 時，冷凝液收集量約為 0.29~0.32 L/hr，戴奧辛濃度介於 1.264~1.832 ng-TEQ/L，而總汞濃度介於 0.9~1.6 mg/L 之間。因此，必須藉由其他處理單元去除冷凝液中

殘餘戴奧辛及總汞以符合法規管制標準(戴奧辛:5 pg-TEQ/L 及汞:0.005 mg/L)。

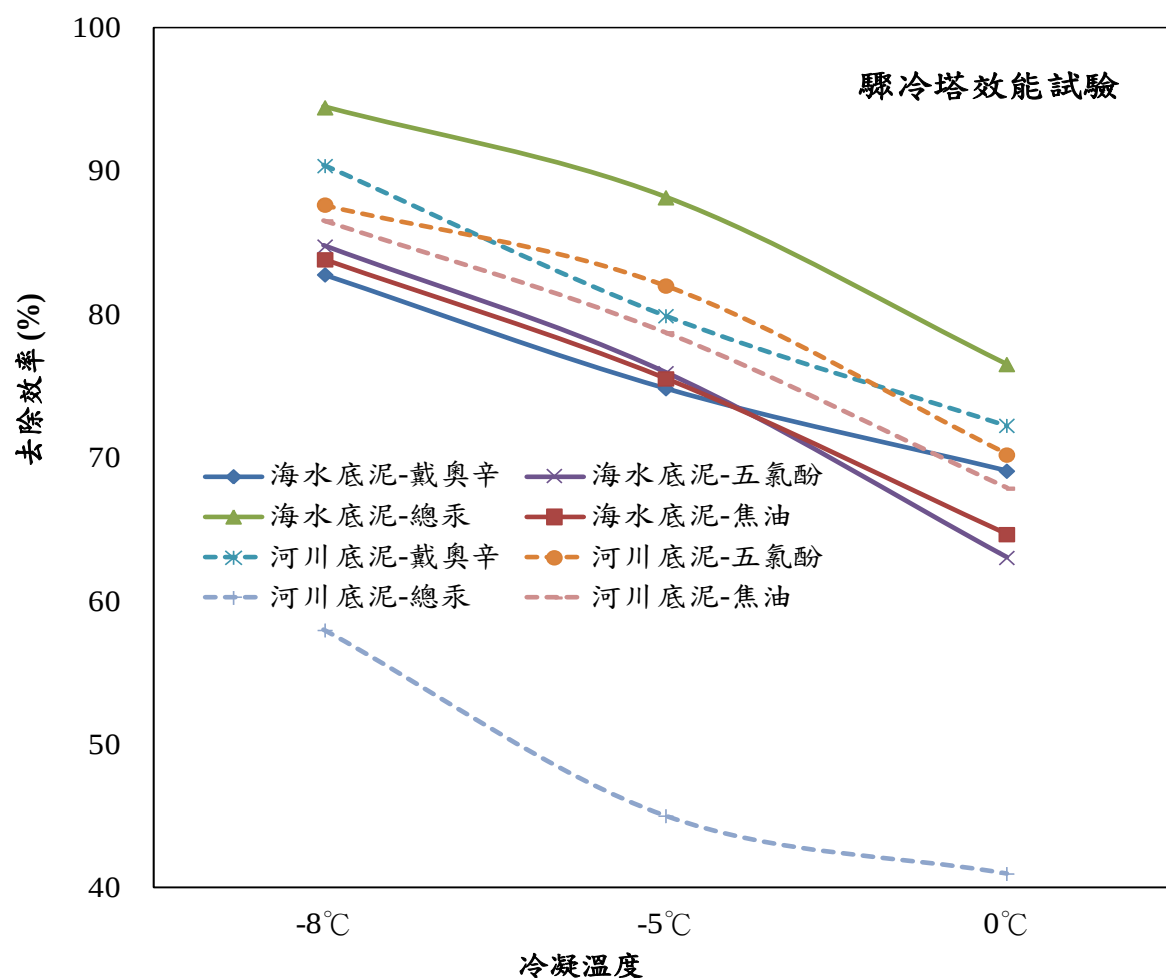


圖4-7 驟冷塔對各項污染物之去除效率

表4-6 驟冷塔在不同停留時間下對各污染物之去除效率

去除效率 (%)		冷凝溫度		
		0°C (n=3)	-5°C (n=3)	-8°C (註 1)
海水池底泥	戴奧辛	69.1	74.9	82.8
	五氯酚	63.0	75.9	84.8
	總汞	76.5	88.2	94.5
	焦油	64.7	75.5	83.9
河川底泥	戴奧辛	72.3	79.9	90.4
	五氯酚	70.2	82.0	87.7
	總汞	41.0	45.0	58.0
	焦油	67.9	78.7	86.5

註 1：冷凝溫度為-8°C時，海水池底泥：n=8；河川底泥：n=12

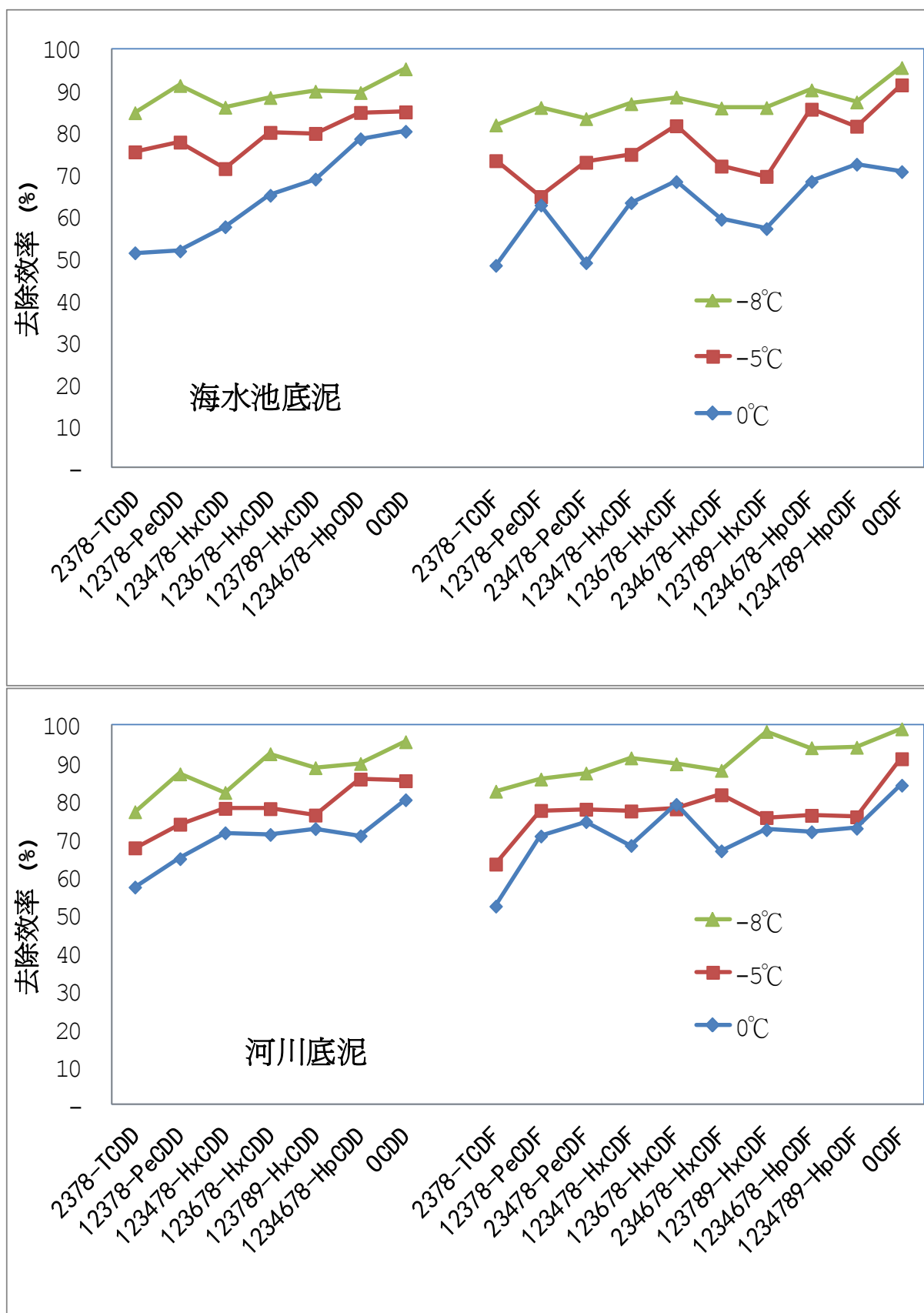


圖4-8 驟冷塔在不同冷凝溫度下對各戴奧辛物種之去除效能

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 粒徑範圍介於 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 1,138 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（>90%），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. \(2004\)](#)指出分子量愈大，活性碳對其吸附能力較強（吸附量較高）；但分子的尺寸亦會影響活性碳的吸附效果。分子愈大，則擴散至活性碳之微孔隙內相對較難，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。

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)	1,138
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

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（0.1~0.5 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（0.2~0.5 m/s），戴奧辛去除效果亦較佳([Buekens and Huang, 1998](#))。

試驗期間連續熱裂解系統之海水池底泥及河川底泥進料量均為 2 kg/hr，操作溫度為 600°C，廢氣通過集塵器及驟冷塔後進入活性炭吸附塔，活性炭吸附塔空間流速設定為 3,918 hr⁻¹，活性炭床每層出入口端同步進行採樣，戴奧辛及五氯酚的採樣時間為 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。表 4-8 及表 4-9 顯示海水池底泥及河川底泥實驗組在質床更新速率分為 0.5、1 及 2 cm/day 條件下，熱裂解模組出口尾氣中戴奧辛及總汞濃度皆可控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 µg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。

由於受中石化安順廠五氯酚工廠之污染底泥中的戴奧辛濃度變異性大，流動床式活性炭吸附塔之最適化操作條件應需加上 50% 之安全係數，以避免貫穿。表 4-8 為海水池底泥實驗組在活性炭床更新率以 1 cm/day 條件下，進行 12 天的長時間系統操作試驗，結果顯示煙囪出口的戴奧辛濃度介於 0.0047~0.0132 ng-TEQ/Nm³ 之間 (n=12)；總汞濃度介於 2.48~7.13 µg/Nm³ (n=12)。表 4-9 為河川底泥實驗組在活性炭床更新率以 1 cm/day 條件下，進行 8 天的長時間系統操作試驗，結果顯示煙囪出口的戴奧辛濃度介於 0.0058~0.0127 ng-TEQ/Nm³ 之間 (n=8)；總汞濃度介於 2.18~5.23 µg/Nm³ (n=8)，可作為設定實廠操作條件之參考依據。

在海水池底泥及河川底泥實驗組比較方面，旋轉窯出口排氣經過袋濾式集塵器及驟冷塔處理後，兩組實驗組之活性炭吸附塔入口端各項污染物濃度均趨於一致，相對差異百分比 < 50%，且 BAC 具有高比表面積 (1,138 m²/g) 之特性，能有效吸附各項污染物。因此，海水池底泥及河川底泥實驗組對於流動床式活性炭吸附塔效能並無顯著影響。活性炭床各層對 3 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及汞，由於吸附質熔點/沸點高低主要表現在蒸汽壓大小，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，最易被活性炭吸附。廢氣中汞金屬主要以元素態汞形態存在，但因元素汞的蒸汽壓較高，且汞的分子大小約為 4.5 Å，當廢氣中含有焦油時，易阻塞活性炭表面，使元素汞無法進入較小的孔隙區域，進而導致活性炭床對總汞的去除效率降低。

表4-8 海水池底泥實驗組之流動床式活性碳吸附塔效能試驗

質床更新率	污 染 物	通過第一層 去除效率 (%)	通過第二層 總去除效率 (%)	通過第三層 總去除效率 (%)	出口排氣
0.5 cm/day (n=3)	戴奧辛	82.32	96.35	98.21	0.0132 ng-TEQ/Nm ³
	五氯酚	77.73	94.49	96.68	65.1 ng/Nm ³
	總汞	79.11	90.03	93.18	7.05 µg/Nm ³
1 cm/day (n=12)	戴奧辛	97.63	99.15	>99.9	0.0074 ng-TEQ/Nm ³
	五氯酚	95.77	98.74	99.72	35.7 ng/Nm ³
	總汞	89.92	93.89	99.11	3.23 µg/Nm ³
2 cm/day (n=3)	戴奧辛	98.62	99.73	>99.9	0.0082 ng-TEQ/Nm ³
	五氯酚	97.91	99.54	>99.9	15.7 ng/Nm ³
	總汞	95.63	99.35	99.57	2.43 µg/Nm ³

表4-9 河川底泥實驗組之流動床式活性碳吸附塔效能試驗

質床更新率	污 染 物	通過第一層 去除效率 (%)	通過第二層 總去除效率 (%)	通過第三層 總去除效率 (%)	出口排氣
0.5 cm/day (n=3)	戴奧辛	85.86	96.76	99.61	0.0147 ng-TEQ/Nm ³
	五氯酚	82.77	94.95	95.57	68.4 ng/Nm ³
	總汞	78.68	90.55	94.17	8.26 µg/Nm ³
1 cm/day (n=8)	戴奧辛	96.32	99.45	>99.9	0.0074 ng-TEQ/Nm ³
	五氯酚	94.22	95.83	99.84	32.5 ng/Nm ³
	總汞	88.89	94.38	99.58	2.34 µg/Nm ³
2 cm/day (n=3)	戴奧辛	99.35	99.82	>99.9	0.0063 ng-TEQ/Nm ³
	五氯酚	96.37	99.27	>99.9	13.8 ng/Nm ³
	總汞	94.74	99.12	99.57	1.73 µg/Nm ³

3. 濕式洗滌塔效能試驗

由於河川底泥及海水池底泥中含有較高濃度的硫化物及氯鹽濃度，在熱處理過程衍生的廢氣中含有高濃度硫氧化物及氯化氫。因此在廢氣進入流動床式活性碳吸附塔之後，藉由濕式洗滌塔去除硫氧化物及其他酸性氣體。試驗期間連續熱裂解系統之污染土壤進料量控制為 2 kg/hr，操作溫度為 600°C，廢氣通過集塵器及驟冷塔，SO₂ 直讀儀取樣頻率為 10 分鐘，視廢氣濃度情況而定；氯化氫採樣則

用化學吸收法進行分析。相關研究文獻指出在廢氣量小、且硫氧化物濃度不高情況下，以氫氧化鈉法為鹼性吸收劑較為適合；中小型或中大型鍋爐排放的廢氣量較大，在運轉成本考量下，則建議選擇氧化鎂法；煙氣量大、且硫氧化物濃度較高時，應以石灰石法為處理流程；而海水法之使用有其地理條件及漁業政策問題限制，否則應是最優選擇（朱國偉，2008）。此外，由於洗滌液中均含有戴奧辛及五氯酚，必須藉由其他處理單元以有效去除洗滌液中殘餘之戴奧辛及五氯酚，考量洗滌液之後續處理，吸附液不適用選擇鈣基吸收劑（如：生石灰及消石灰等）及氫氧化鎂泥漿吸收法。因此，本此系統採用濕式洗滌塔，並利用 NaOH 吸收劑來吸收煙氣中之 SO_2 及 HCl 。

液氣比（L/G ratio）是指循環之吸收液與吸收塔入口煙氣流量之比值，其單位為 L/Nm^3 。高液氣比可提供較佳之液氣混合及接觸面積，使得 SO_2 及 HCl 較易被吸收液吸收，亦即提高了質量傳送之反應效果，故增加液氣比可有效提高去除效率。表 4-10 及表 4-11 顯示海水池底泥實驗組之廢氣中含有較高 HCl 濃度，而河川底泥實驗組之廢氣中則含有較高 SO_2 濃度，當液氣比愈大對廢氣中 SO_2 及 HCl 的去除效率隨之增加。濕式洗滌塔採用 NaOH 吸收液對於氣流中 SO_2 及 HCl 均可達到 85% 以上的去除效率，並符合固定污染源最嚴格之排放標準（ $\text{SO}_2 < 100 \text{ ppm}$ ； $\text{HCl} < 80 \text{ ppm}$ ）。

表4-10 海水池底泥實驗組之濕式洗滌塔對 SO_2 及 HCl 之去除效率

L/G ratio	SO_2			HCl		
	入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	去除效率 (%)	入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	去除效率 (%)
15 (n=3)	563	87	84.5	79.3	5.23	93.4
20 (n=12)	602	41	93.2	89.6	3.82	95.7
25 (n=3)	583	23	96.1	82.5	2.93	96.4

註： SO_2 直讀儀取樣頻率為 10 分鐘，連續取樣時間為 1 小時

表4-11 河川底泥實驗組之濕式洗滌塔對 SO_2 及 HCl 之去除效率

L/G ratio	SO_2			HCl		
	入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	去除效率 (%)	入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	去除效率 (%)
15 (n=3)	973	97	90.0	51.6	4.35	91.6
20 (n=8)	955	58	93.9	49.5	3.23	93.5
25 (n=3)	983	34	96.5	52.3	2.47	95.3

註： SO_2 直讀儀取樣頻率為 10 分鐘，連續取樣時間為 1 小時

4.4 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 $120^{\circ}C$ 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。

本計畫將海水池底泥及河川底泥實驗組所使用的 BAC 全部收集並充分混合後進行活性碳再生試驗，圖 4-9 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，在 $450^{\circ}C$ 、3 小時條件下，破壞效率明顯高於 $400^{\circ}C$ 、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 2046 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。

表 4-12 顯示經熱裂解反應後的 BAC 隨著反應溫度升高，其 BET 比表面積及微孔隙體積($<2\text{ nm}$)呈明顯下降趨勢，而巨孔及中孔隙體積($>2\text{ nm}$)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 $450^{\circ}C$ 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4-12 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	300°C, 5hr	400°C, 5hr	450°C, 3hr
BET 比表面積(m ² /g)	1042	953	932	907
微孔隙體積(cm ³ /g) <2 nm	0.48	0.45	0.42	0.39
中孔隙體積(cm ³ /g) 2~50 nm	0.08	0.15	0.18	0.25
巨孔隙體積(cm ³ /g) >50 nm	0.01	0.05	0.11	0.16
總孔隙體積 (cm ³ /g)	0.057	0.062	0.083	0.092
平均直徑 (Å)	19.6	22.3	23.4	27.3

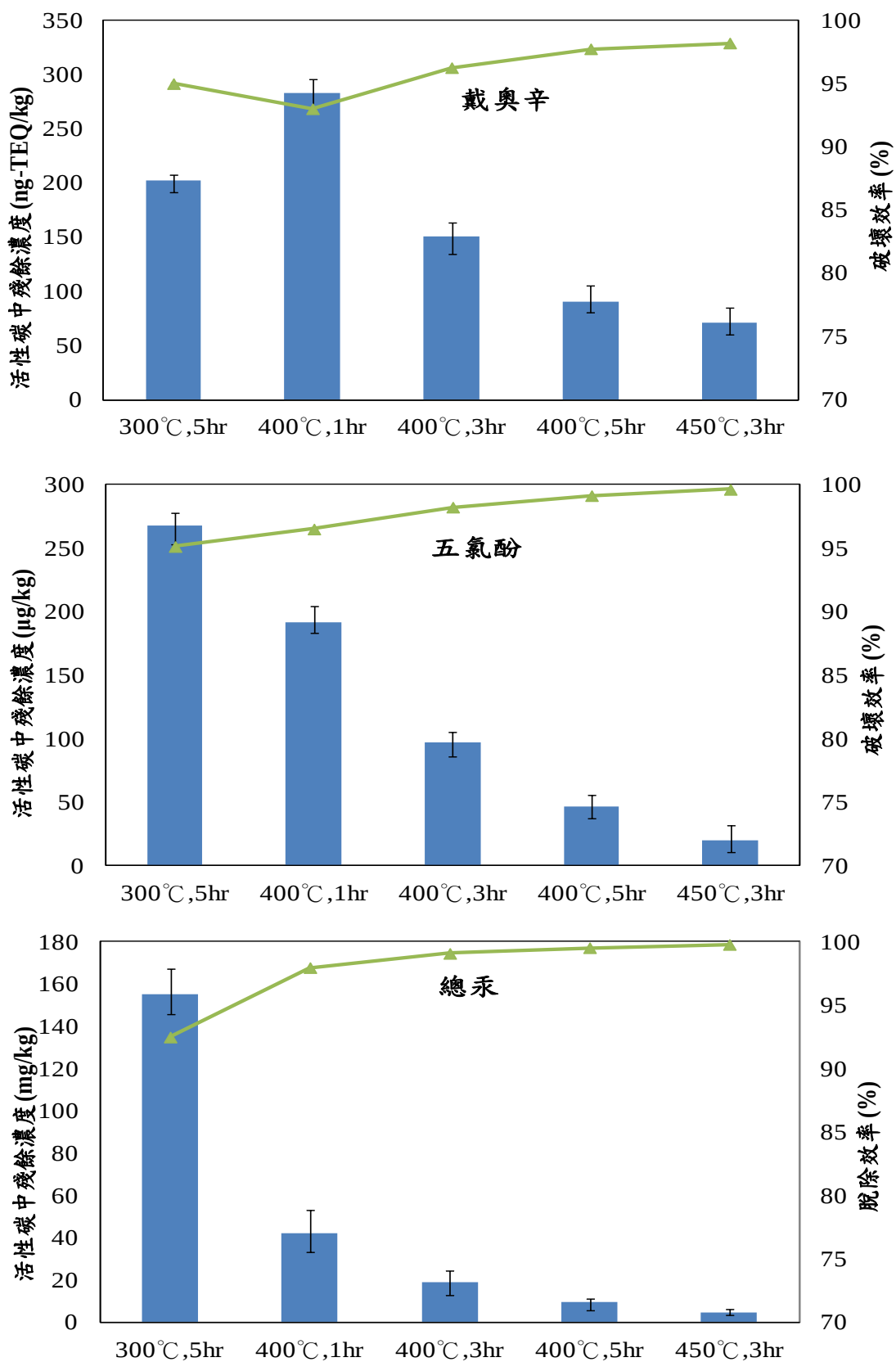


圖4-9 活性碳再生系統之操作條件對各污染物之去除效率

4.5 含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗

催化加氫脫氯是一種可在溫和條件下去除戴奧辛的技術，液相催化加氫脫氯系統不僅滿足長效性也滿足經濟要求，因為此過程是在常溫下進行，觸媒也可以回收利用 (Cobo et al., 2009)。加氫脫氯技術的關鍵就是高性能的加氫脫氯觸媒開發。1980 年代以來，關於加氫脫氯觸媒的報導很多，然而，能夠進入工業應用的觸媒必須滿足催化活性和反應穩定性。應用於加氫脫氯之觸媒主要有鎳基觸媒、金屬碳化物和貴金屬。鎳基觸媒和金屬碳化物易燒結（失活快），故近年來多致力於貴金屬觸媒的研究。貴金屬觸媒常選 Pt、Pd、Ir、Ru、Os 和 Rh 等作為觸媒活性相。其中，鈀對氫氣的吸附能力極佳，室溫下 1 體積可吸附 900 體積的氫氣。因此自 1960 年代起，被製作成金屬片或金屬管的形式，廣泛應用於超高純度氫氣的純化。文獻指出 Pd 觸媒可有效修復受有機氯化合物污染的水體，包括鹵代烷烴(1,1-二氯乙烷、四氯化碳、1,2-二溴-3-氯丙烷)、鹵代烯烴(三氯乙烯)、鹵代芳香烴(1,2-二氯苯、多氯聯苯)及多環芳香烴 (Lowry and Reinhard, 1999; Schüth and Reinhard, 1998; Ma et al., 2014; Pawelec et al., 2005)。

Ukisu et al. (2004)使用 5% Pd/Al₂O₃ 作為觸媒，在以異丙醇作為溶劑和氫源的反應系統中，研究 PCDD/Fs 的轉化，結果顯示轉化率可高達 99.9%。一般用於加氫脫氯觸媒的觸媒載體包括活性碳及金屬氧化物，Yuji et al. (2003)將鈀分別擔載在 C、Al₂O₃、TiO₂ 上，實驗結果表明戴奧辛去除效率依序為 Pd/C > Pd/Al₂O₃ > Pd/TiO₂，然而 Pd/C 的 BET 表面積為 1088 m²/g，多數戴奧辛皆吸附於觸媒孔隙導致戴奧辛無法與氫原子接觸進行反應。綜合而言，Pd/Al₂O₃ 對戴奧辛的破壞效率較高 (Ukisu and Miyadera, 2003)。Al₂O₃ 是最常用的載體，表面積約 100~200 m²/g，其優點有：高表面積、抗磨損、高熱穩定性及良好孔洞結構。

溶劑對於液相催化加氫脫氯具有重要的作用，Xia et al. (2003)指出 Pd/C 觸媒應用於有機氯的加氫脫氯反應中，醇類比烷烴、芳香烴等具有較高活性。Ma et al. (2014)分別使用甲醇、乙醇、異丙醇當作溶劑，通入氫氣處理含有 PCBs 的絕緣油，並且溶液中添加 NaOH 防止 HCl 腐蝕觸媒，導致觸媒失活，溶劑對於含 PCBs 絕緣油的氯原子去除率為甲醇 > 乙醇 > 丙醇，這與溶劑的極性順序一致。Gómez-Quero et al. (2010)認為具有較高介電係數的溶劑可穩定反應中間體 arenium，因而提高反應效率。

海水池底泥及河川底泥實驗組在旋轉窯進料量為 2 kg/hr 時，驟冷塔所產生的冷凝液約為 0.29~0.32 L/hr，冷凝液中戴奧辛濃度介於 1.264~1.832 ng-TEQ/L，五氯酚濃度介於 3.6~4.8 µg/L，而總汞濃度介於 0.9~1.6 mg/L 之間。本計畫第一年

的研究成果顯示採用球狀活性碳（BAC）在液固比為 3:1 條件下，放流水戴奧辛及總汞方能符合法規管制標準（戴奧辛：5 pg-TEQ/L 及汞：0.005 mg/L）。然而，高活性碳使用量導致經濟成本過高，故本計畫利用加氫脫氯技術進行含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗。

本計畫將海水池底泥及河川底泥實驗組所產生的冷凝液全部收集後進行試驗，測試鈀觸媒加氫脫氯處理過程中冷凝液持續通入氫氣（0.5 L/min），實驗操作條件為廢水 50 mL（批次處理），5% Pd/Al₂O₃ 添加量為 300 mg，攪拌速度為 250 rpm、溫度(T)= 26~29°C，反應時間共 9 小時。圖 4-10 顯示 3、5、7 及 9 小時後，戴奧辛的破壞效率分別高達 92.8、97.6、99.3 及 99.8%。五氯酚的破壞效率則分別為 95.8、97.8、99.7 及 99.9%，破壞效率隨處理時間增加呈顯著的上升趨勢，Pd/Al₂O₃ 對於五氯酚之破壞效率明顯高於戴奧辛。經 9 小時處理後冷凝液中戴奧辛可降至 3.13 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。處理後 Pd/Al₂O₃ 上的殘餘戴奧辛濃度為 <0.03 pg-TEQ/g，證明鈀觸媒加氫脫氯技術確實可應用於含高濃度戴奧辛廢水處理。然而，冷凝液中仍含有高濃度汞（0.9~1.6 mg/L），必須藉由其他處理單元去除冷凝液中殘餘汞才能符合法規管制標準（汞：0.005 mg/L）。

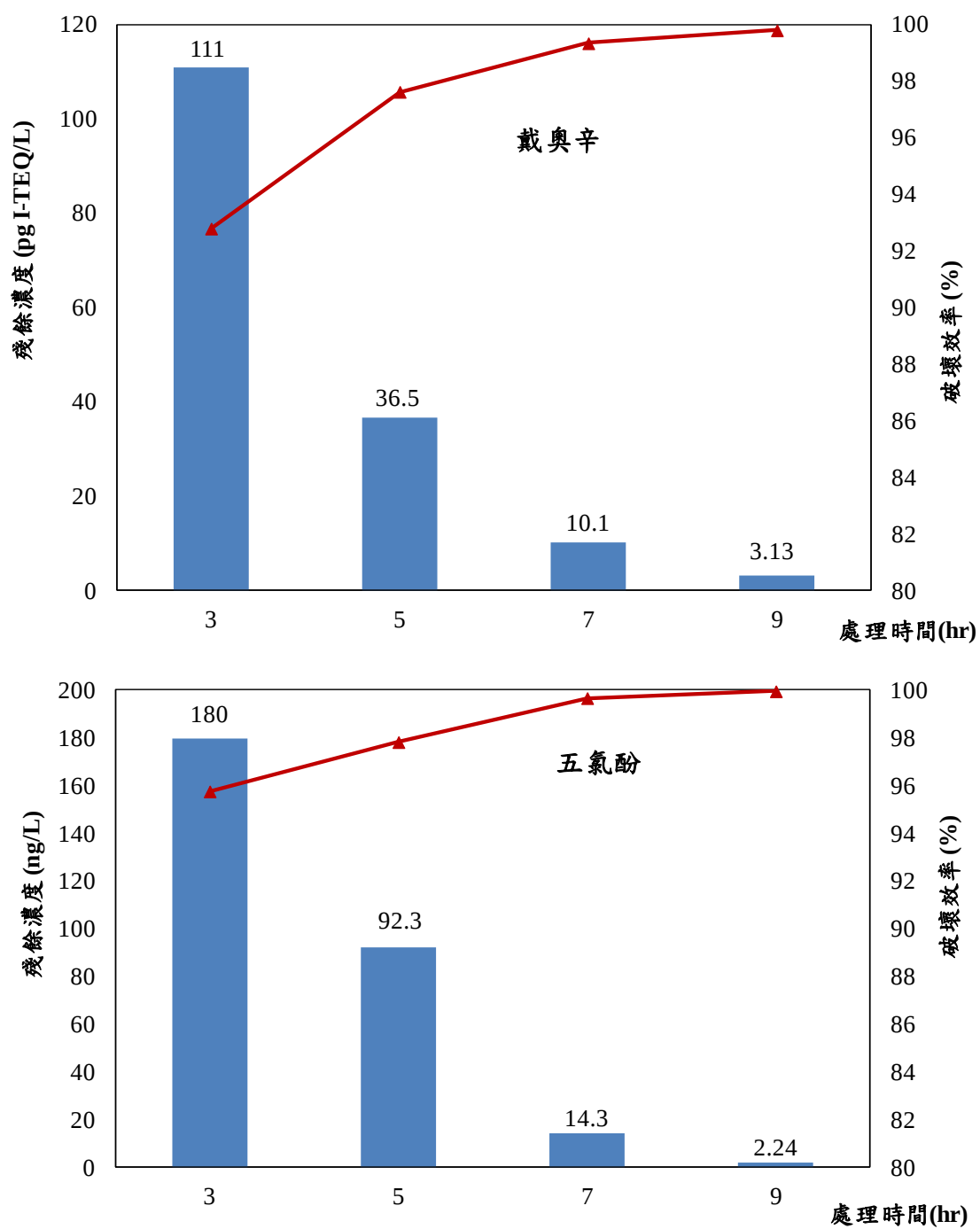


圖4-10 鈰觸媒加氫脫氯程序對各項污染物之破壞效率

第五章 結論與建議

5.0 章節摘要

本章彙整本研究之結論與後續執行建議。

5.1 結論

本計畫工作內容主要以受中石化安順場污染之海水池底泥及河川底泥為處理對象，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組的適用範圍並獲取最適化操作參數，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，研究成果對於國內受污染土壤及底泥整治工作可有顯著的貢獻。茲摘錄本研究重點結論如下。

1. 連續熱裂解模組處理海水及河川底泥效能試驗方面

- A. 在海水及河川底泥進料速率為 2 kg/hr 之條件下，連續熱裂解模組排氣出口的 O₂ 濃度小於 3%。底泥中戴奧辛去除效率隨著底泥在熱裂解模組停留時間及操作溫度的增加而上升，戴奧辛的破壞效率可達 95% 以上，五氯酚的破壞效率均可達 98% 以上，而總汞的脫除效率可達 98% 以上。
- B. 就我國戴奧辛及汞之「底泥品質指標」之上限值（戴奧辛：68.2 ng-TEQ/kg；汞：0.87 mg/kg）而言，在海水池底泥停留時間為 46 min 條件下，旋轉窯操作溫度必須控制在 600°C 以上，方能低於底泥品質指標之上限值。
- C. 由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則操作溫度在 600°C 之條件下停留時間必需達 62 分鐘。
- D. 旋轉窯排氣出口粒狀物濃度僅介於 14.2~22.5 mg/Nm³ 之間。海水池底泥及河川底泥之旋轉窯出口排氣中固相戴奧辛佔總毒性濃度約 75~77%，固相中五氯酚則佔約 66~69%，其主要原因係細粉塵在旋轉窯的停留時間較短，部份戴奧辛及五氯酚無法有效破壞。袋濾式集塵器出口仍有 93~94% 的汞以氣態型式存在。
- E. 海水池底泥及河川底泥與熱裂解反應後殘餘戴奧辛（處理後底泥及排氣之總和）之 I-TEQ 毒性濃度分布百分比，顯示熱裂解反應後殘餘戴奧辛物種相較於原底泥而言，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，證實系統之脫氯反應明顯。

2. 驟冷塔操作效能試驗方面

- A. 廢氣在驟冷塔的停留時間約 10 秒，冷凝溫度分別控制在 0°C、-5 °C 及 -8 °C 時，出口端溫度分別為 5~3 °C、3~1°C 及 0.3~0.2 °C 之間。結果顯示隨冷凝溫度降低，戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞的去除效率則隨之增加。
- B. 海水池底泥的總汞濃度高達 112.4 mg/kg，對於煙氣中元素態汞的捕集效率介於 76~94%之間，驟冷塔的總汞的回收率介於 84~92%左右，元素汞佔總汞的 75%左右，其他則以硫化汞 (HgS) 型式存在 (黑色膠狀物質)。
- C. 河川底泥的總汞濃度僅 56.3 mg/kg，含汞廢氣在驟冷塔內均未達飽和狀態 (冷凝液中無汞珠的形成)，導致元素態汞的捕集效率較低，介於 41~58%之間。
- D. 驟冷塔對於處理河川底泥排氣中的戴奧辛、五氯酚及焦油具有較高的去除效率，戴奧辛為脂溶性有機污染物且蒸汽壓極低，故易附著於焦油上，戴奧辛與焦油的去除效率具有較高的相關性。此外，五氯酚的蒸汽壓明顯高於戴奧辛，導致驟冷塔對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。
- E. 驟冷塔對戴奧辛各物種的去除效率方面，驟冷塔對高氯數戴奧辛物種(6 氯至 8 氯 PCDD/Fs) 的去除效率明顯高於低氯數戴奧辛物種(4 氯及 5 氯 PCDD/Fs)，主要是高氯數戴奧辛物種具有高沸點低揮發度之特性，較容易在驟冷塔中被捕集所致。

3. 流動床式活性炭吸附塔效能試驗方面

- A. 本計畫採用三層流動式活性炭床，活性炭吸附塔空間流速設定為 3,918 hr⁻¹，本測試結果顯示在質床更新速率分為 0.5、1 及 2 cm/day 條件下，海水池底泥及河川底泥實驗組之戴奧辛及總汞濃度皆控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 µg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。
- B. 活性炭床各層對 3 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及總汞，由於吸附質熔點/沸點高低主要表現在蒸汽壓大小，吸附作用係指孔隙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。
- C. 元素汞的蒸汽壓較高，且廢氣含有焦油時容易阻塞活性炭表面，使元素汞無法進入到較小的孔隙區域，也導致活性炭床對總汞的去除效率相對較差。

4. 濕式洗滌塔效能試驗方面

- A. 高液氣比可提供較佳之液氣混合及接觸面積，使得 SO₂ 及 HCl 較易被吸收液吸收，亦即提高了質量傳送之反應效果，故提高液氣比可以提高去

除效率。

- B. 海水池底泥實驗組之廢氣中含有較高 HCl 濃度，而河川底泥實驗組之廢氣中則含有較高 SO₂ 濃度，當液氣比愈大對廢氣中 SO₂ 及 HCl 的去除效率隨之增加。濕式洗滌塔採用 NaOH 吸收液對於氣流中 SO₂ 及 HCl 均可達到 85% 以上的去除效率，並符合固定污染源最嚴格之排放標準（SO₂ <100 ppm；HCl<80 ppm）。

5. 活性碳再生系統處理效率方面

- A. 在無氧條件下隨反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，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。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。
- B. 經熱裂解反應後的 BAC 隨著反應溫度升高，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

6. 含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗

- A. 本計畫採用 5% Pd/Al₂O₃ 進行加氫脫氯處理程序，過程中冷凝液持續通入氫氣，結果顯示 3、5、7 及 9 小時後，戴奧辛的破壞效率分別高達 92.8、97.6、99.3 及 99.8%。五氯酚的破壞效率則分別為 95.8、97.8、99.7 及 99.9%，破壞效率隨處理時間增加有顯著的上升，Pd/Al₂O₃ 對於五氯酚之破壞效率明顯高於戴奧辛。
- B. 經 9 小時處理後冷凝液中戴奧辛可降至 3.13 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。處理後 Pd/Al₂O₃ 上的殘餘戴奧辛濃度為<0.03 pg-TEQ/g，證明鈀觸媒加氫脫氯技術確實可應用於含高濃度戴奧辛廢水處理。

7. 長時間系統操作試驗

- A. 海水池底泥及河川底泥分別完成 12 天及 8 天的長時間系統操作，每日 7~8 小時之操作測試，由於受中石化安順廠污染底泥中污染物的濃度變異性大，且實際操作中土壤亦無法確保充分混合後進入熱處理程序，故最適化操作條件應以符合法規限值的 50% 為操作目標。
- B. 在海水池底泥方面，操作溫度為 600°C 且停留時間在 46 min 條件下，進

行 12 天的長時間系統操作試驗，處理後底泥的戴奧辛濃度介於 37.2~52.6 ng-TEQ/kg 之間，總汞濃度則介於 0.55~0.73 mg/kg 之間。在空氣污染防治方面，活性碳床更新率以 1 cm/day 條件下，進行 12 天的長時間系統操作試驗，結果顯示煙囪出口的戴奧辛濃度介於 0.0047~0.0132 ng-TEQ/Nm³ 之間，總汞濃度介於 2.48~7.13 µg/Nm³ 之間，處理後底泥及煙道排氣均可符合國內最嚴格的法規管制標準，可作為設定實廠操作條件之參考依據。

- C. 在河川底泥方面，由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，操作溫度為 600°C 且停留時間在 62 min 條件下，進行 8 天的長時間系統操作試驗，處理後底泥的戴奧辛濃度介於 37.9~51.6 ng-TEQ/kg 之間，總汞濃度則介於 0.2~0.52 mg/kg 之間，在空氣污染防治方面，活性碳床更新率以 1 cm/day 條件下，進行 8 天的長時間系統操作試驗，結果顯示煙囪出口的戴奧辛濃度介於 0.0058~0.0127 ng-TEQ/Nm³ 之間；總汞濃度介於 2.18~5.23 µg/Nm³ 之間，處理後底泥及煙道排氣均可符合國內最嚴格的法規管制標準，可作為設定實廠操作條件之參考依據。
8. 本團隊歷年(2013 ~ 2015)研究成果顯示對於同時或單獨受到戴奧辛類化合物及汞污染之土壤與底泥皆可有效進行整治，且後端處理設備亦可有效捕捉氣化之戴奧辛類化合物或回收氣態汞，未來可擴展之汞污泥之處理與受到其它含氯有機化合物污染之土壤/底泥整治工程。

5.2 建議

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

1. 本計畫歷年研究結果顯示各項污染物去除效率受土壤與底泥性質、污染物濃度、處理量及操作溫度等參數之影響顯著，未來模組之應用仍應視個別污染場址之特性，選擇適用之操作參數。
2. 裂解系統尾氣中易產生大量焦油並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或進一步分析探討以作為未來系統規模放大後之操作參考。
3. 冷凝液的處理及處置將是未來連續熱裂解系統操作時的一個難題與挑戰，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治設備，同時去除底泥中之戴奧辛及汞，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**錯誤！找不到參照來源。**。

表5-1 計畫進度對照表

進度 工作項目	期中應完成進度	實際完成進度	實際執行情形
相關文獻收集及彙整	100%	100%	已收集彙整並探討戴奧辛與汞之特性及相關整治技術。
底泥之基本物化特性分析	100%	100%	已收集並完成本計畫欲處理之兩種底泥，並針對其特性完成檢測。
系統建立及組裝	100%	100%	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	100%	100%	已完成海水底泥及河川底泥之測試。
驟冷塔模組試驗	100%	100%	已完成海水底泥及河川底泥之測試
流動床式活性炭吸附/熱解/再生模組試驗	100%	100%	已完成海水底泥及河川底泥之測試
排煙脫硫模組試驗	100%	100%	已完成海水底泥及河川底泥之測試
系統長期測試計畫	100%	100%	海水底泥及河川底泥分別完成 12 天及 8 天，每日 7-8 小時之長時間操作測試。
期中報告撰寫	100%	100%	已完成並通過審查。
期末報告撰寫	100%	100%	已完成初稿撰寫。
總計畫執行進度	100%	100%	執行順利，撰寫國內外學術期刊及專利申請。

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 engineering 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”, *Society of Mining Engineers Conference* (2003).
- Bricka, R.M., Williford, C.W. and Jones, L.W., “Heavy metal soil contaminated at 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 incineration”, *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”, *Organohalogen 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”, *Organohalogen 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., Horsch, 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，臺北，2002。
- Taniguchi, S., Hoaomi, M., Murakami, A., Imura, 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, "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 SeptraDyne™-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-tetrachlorothiantheren, 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).

Cobo, M., Conesa, J.A., Montes de Correa, C., "Effect of the reducing agent on the hydrodechlorination of dioxins over 2 wt.% Pd/ γ -Al₂O₃." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 92, pp. 367–376 (2009).

Lowry, G.V., Reinhard, M., "Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas." *Environmental Science and Technology*, Vol. 33: p. 1905-1910 (1999).

Schüth, C. and Reinhard, M., "Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water." *Applied Catalysis*

- B: Environmental, Vol. 18: pp. 215-221 (1998).
- Ma, X., Liu, Y., Liu, S., Xia, C., "Water-promoted catalytic hydrodechlorination of transformer oil-contained PCBs in liquid system under mild conditions." Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 144: pp. 580- 587 (2014).
- Pawelec, B., Campos-M.J.M., Cano-S, E., Navarro, R.M.,Thomas, S., FIERRO, J.L.G., "Removal of PAH compounds from liquid fuels by Pd catalysts." Environmental Science and Technology, Vol. 39, pp. 3374-338 (2005).
- Ukisu, Y. and Miyadera, T., "Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution." Applied Catalysis A: General, Vol. 271: pp. 165-170(2004).
- Xia, C.H, Xu, J., Wu, W.Z., Luo, Q., Chen, J.P., Zhang,Q., Liang, X.M., "Catalytic hydrodechlorination of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether under mild conditions." Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 45, pp. 281-292 (2003).
- Gómez-Quero, S., Díaz, E., Cárdenas-Lizana, F., Keane, M.A., "Solvent effects in the catalytic hydrotreatment of haloaromatics over Pd/Al₂O₃ in water+organic mixtures." Chemical Engineering Science, Vol. 65, pp. 3786-3797 (2010).
- Ukisu, Y., Miyadera, T., "Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts." Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 40, pp. 141-149(2003).
- 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，國立臺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」，臺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，國立臺北科技大學環境規劃與管理研究所，臺北市，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，「臺南市中石化安順廠整治場址土壤及地下水污臺南市中石油化學工業開發股份有限公司前台碱安順廠土壤污染整治場址之污染整治計畫染範圍調查及整治工作建議計畫」公告污染管制區內調查報告，EPA-93-GA12-03-A203，2004a。
- 環保署，「臺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-A203，2004b。
- 臺南市環保局，「中石化臺南安順廠海水貯水池池水處理研究及定期補抓銷毀魚體計畫」，2004。

臺南市環保局，「中石化臺南安順廠污染防治監督計畫（一）」期末報告，2005。

臺南市環保局，「中石化臺南安順廠污染防治監督計畫（二）」期末報告，2006。

臺南市環保局，「97 年度中石化（台碱）安順廠整治場監督管理及緊急應變工作」期末報告，2008。

環保署，「臺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」增加調查工作計畫報告，2005。

中國石油化學工業開發股份有限公司，「臺南市中石油化學工業開發股份有限公司前台碱安順廠及二等九號道路東側草叢區土壤污染整治場址污染整治計畫」期末報告，2013。

臺南市環境保護局「95 年年中石化臺南安順廠整治場址工作計畫」期末報告，2008。

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，臺南市環境保護局。

黃煥彰，「失落的記憶～台碱安順廠」，看守臺灣，第 4 卷，第 2 期，第 80-88，2002。

駱尚廉、闕裴德，「受重金屬污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。

榮藤徹、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—関連プレス発表と土壤淨化事業」，2006。

日本環境省，「平成 15 年度ダイオキシン類汚染土壤淨化技術実証調査」，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淨化技術等確立調査」，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。