

污染防治技術

工業上氣狀有機氯化物之產生狀況及其 DAP 觸媒 分解處理法

鄭清宗 *

一、前　　言

有機氯化物在工業上被廣泛應用作為工業原料、溶劑、洗淨劑等。尤其是三氯乙烯 (trichloroethylene) 及四氯乙烯 (tetrachloroethylene) 更是為電子零件製造工廠、機械五金製造工廠及乾洗事業場所等最普遍使用之洗淨劑。此兩種化合物在日本每年之使用量約為 8 萬噸。

由於有機氯化物對於人體及動物之神經系統具有毒害之作用，因此排出於環境中之量必需極力的加以抑制。此外 1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane)、四氯化碳與氟氯化碳是被認定為破壞臭氧層的元凶，因此亦必須防止其排放至大氣中。日本之「化學物質審查及製造管理法」將三氯乙烯、四氯乙烯及四氯化碳列為第二種特定化學物質，同時自 1989 年起日本之水污染防治法中，亦將三氯乙烯及四氯乙烯列為有害物質，並設定排放標準加以管制。但是在排放廢氣方面，有些都、府、縣並未管制三氯乙烯及四氯乙烯，因此有許多工廠均未加以處理即逕行排放，對環境造成潛在的影響。

本文是由日本岐阜縣公害研究所，針對有機氯化物使用工廠進行排放物質現況調查，及對焚燒含氯塑膠物質焚化爐之排氣中有機氯化物之狀況加以調查。此外藉由含氯塑膠物質熱分解實驗，獲得產生之氣體種類及產量等基礎資料。此外亦探討利用非化學量論組成之磷灰石水合物 (apatite hydroxide)，以接觸氧化的方式分解氣狀三氯乙烯及四氯乙烯之處理方法。

*工業污染防治技術服務團副團長

中鼎工程公司專案設計經理

二、有機氯系溶劑使用設施之排放狀況

2.1 金屬製品洗淨設施

表 1 所示為三家使用有機氯系溶劑做為脫脂洗淨之金屬製品工廠之使用狀況。其中 A 工廠為汽車零件製造工廠，使用三氯乙烯做為金屬零件之洗淨劑。B 工廠為製造水龍頭及閥類之電鍍工廠，使用三氯乙烯做為電鍍前處理之脫脂洗淨劑。C 工廠為壓鑄零件製造工廠，使用 1,1,1-三氯乙烷做為金屬零件的洗淨劑。

表 1 各工廠有機氯系溶劑使用狀況

工 廠 名	A 工 廠	B 工 廠	C 工 廠
使用溶劑名稱	三氯乙烯	三氯乙烯	1,1,1-三氯乙烷
使用量(kg／月)	19,800	1,600	2,400
回收量(kg／月)	5,300	—	500
用途	金屬洗淨用	金屬洗淨用	金屬洗淨用
使用設施名稱	脫脂洗淨設施	脫脂洗淨設施	脫脂洗淨設施
使用設施數	10	1	2
使用時間(時／日)	16	8	16
開工日數(日／月)	21	25	25

這三家工廠來自脫脂洗淨設施之排氣，均未經回收或處理即直接排放至大氣中。各廠排放廢氣中有機氯化物之濃度測定結果如表 2 及表 3 所示。

表 2 三氯乙烯使用工廠之排出狀況

工 廠	排氣濃度 (ppm)	排氣量 (Nm ³ /h)	排出量 (kg/h)
A 工 廠	860	1,040	5.2
B 工 廠			
排 氣 口 1	740	690	3.0
排 氣 口 2	120	260	0.2

表 3 1,1,1-三氯乙烷使用工廠之排出狀況

工 廠	排氣濃度 (ppm)	排氣量 (Nm ³ /h)	排出量 (kg/h)
C 工 廠	150	1,470	13

經由測定結果計算顯示，A工廠自排氣中排放之三氯乙烯量為83kg/day，即一個月1,700 kg。而該廠之脫脂洗淨設施每月使用之溶劑量為2,400 kg，亦即約71%排放至大氣中。同樣地，B工廠每月使用之溶劑量為1,600 kg，而排放至大氣中的有650 kg，約占40%。C工廠每月使用之溶劑量為1,200 kg，排放至大氣中的有530 kg，約占44%。由此可見金屬製品工廠中自脫脂洗淨設施排放之有機氯化物，約為使用量之40~70%。

2.2 乾洗設施

針對二家以四氯乙烯為洗淨劑之乾洗設施事業所進行排出現況調查，其設施概要如表 4 所示。其中 A 事業所設置有活性炭吸著裝置，回收排氣中之溶劑。B 事業所則無回收裝置。

表 5 所示為此二設施排放之四氯乙烯量，由表中可發現設置有活性炭吸著裝置之 A 事業所，其排出量為使用量之 5% 而已，而無回收裝置之 B 事業所之排出量則為使用量之 66%。

表 4 乾洗事業所設施概要

項 目	A 事 業 所	B 事 業 所
洗淨能力(公斤/回)	9	6
洗淨回數(回/日)	5~9	8~10
作業日數(日/月)	25	25
洗淨劑之精製方法	過濾器	過濾器、蒸餾器
排氣回收裝置	活性炭吸著裝置	無

表 5 乾洗設施排氣四氯乙烯狀況

項 目	A 事 業 所	B 事 業 所
排氣濃度(ppm)	82	2,700
排放量(公斤/月)	3	66
溶劑使用量(公斤/月)	58	100

三、垃圾焚化爐有機氯化物排放狀況

目前許多生活用品及包裝材料等大量的使用塑膠材質，而當這些物質被廢棄送至焚化爐燃燒時，將伴隨產生碳氯化物及氯化氫等有污染環境之虞的物質。尤其是含有氯的塑膠物燃燒時，可能生成氯乙烯(vinyl chloride)、偏二氯乙烯(vinylidene chloride)及氯苯(chlorobenzene)等有機氯化物。因此為了掌握焚化爐有機氯化物之排放狀況，必須進行實況調查。

表 6 為所調查焚化設施的概要。調查時各焚化爐的操作狀況約為其焚化能量的70~80%範圍，而燃燒溫度在焚化爐出口處約為800~980°C。各焚化爐排氣經靜電集塵器處理後之有機氯化物濃度如表 7 所示。而圖 1 所示則為 C 焚化爐在不同燃燒溫度下氯化氫及有機氯化物之排出狀況。由此圖可明顯看出，當燃燒溫度上升時，碳氯化合物($C_2 \sim C_7$)、氯化脂肪烴類及氯苯類等物質之排出濃度降低。尤其對氯苯類而言，當燃燒溫度達900~1,000°C時，即可相當有效地抑制其生成。

表 6 調查之垃圾焚化爐設施概要

設施名稱 項目	A	B	C	D
燃燒方式	全連續式燃燒	全連續式燃燒	機械化批式燃燒	機械化批式燃燒
處理能力(t/24h)	150	90	90	210
集塵裝置	消石灰噴霧裝置 靜電集塵器	多段旋風器 靜電集塵器	多段旋風器 靜電集塵器	靜電集塵器
垃圾焚化量(t/h)	5.3	2.8	2.5	6.0
爐出口溫度(°C)	900~950	880~950	940~980	800~900
溼排氣量(Nm ³ /h)	79,500	32,600	30,700	48,200

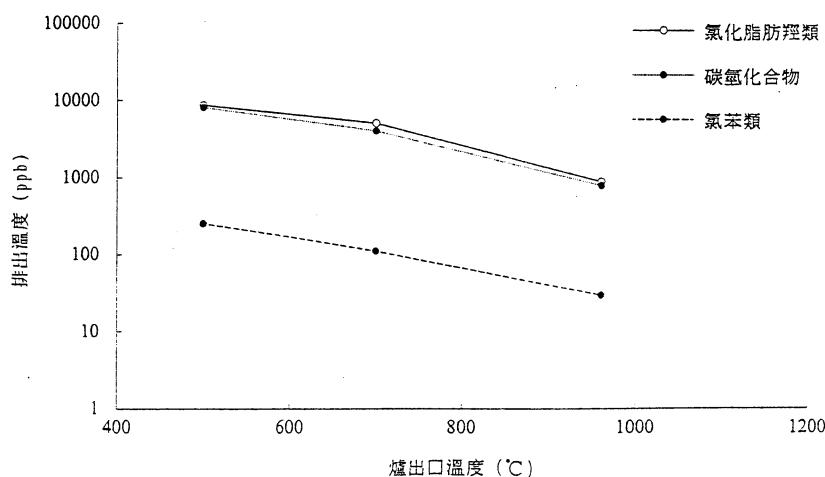


圖 1 C 焚化爐燃燒溫度與碳氯化合物及有機氯化物排放濃度之關係

表 7 垃圾焚化爐排放有機氯化物狀況

單位 : ppb

設施名稱	A	B	C	D
採樣位置	靜電集塵器	靜電集塵器	靜電集塵器	靜電集塵器
二氯甲烷	2,900	2,800	2,500	250
氯乙烯+偏二氯乙烯	850	380	370	220
合計濃度	3,750	3,180	2,870	470
氯苯	280	190	130	22
二氯苯	36	52	50	7.1
三氯苯	2.0	4.1	0.5	0.7
四氯苯	2.1	ND	0.1	0.3
五氯苯	0.1	0.2	ND	ND
六氯苯	0.1	0.1	0.1	ND
合計濃度	320.3	246.4	180.7	30.1

ND : 小於 0.1ppb

四、利用磷灰石水合物分解氣狀三氯乙烯及四氯乙烯

氣狀有機氯化物之處理方法，衆所熟知的是活性炭吸著法。雖然對於高濃度的排氣加以回收再利用，就節約能源方面來說，是最好的對策。但是對於低濃度的排氣 (1,000 ppm以下) 若欲進行回收再利用，則可能遭遇回收效率低及不合乎經濟效益的問題，所以一般認為利用分解的方式加以處理是較可行的。

有關氣狀有機氯化物的分解方法，經常被探討的有觸媒氧化分解法及光分解法等。而且對於光氧化反應，光分解生成物及熱分解成生物等亦被進行研究中。但是利用這些分解方法來處理有機氯化物，已經被確認會生成較多量的有害物質，尤其是有機氯化物之衍生物。

因此，我們在此將探討利用非化學量論的磷灰石水合物做為接觸材料以分解氣狀三氯乙烯及四氯乙烯的方法。

4.1 磷灰石水合物之特性與用途

近年來磷灰石水合物被作為細陶瓷而多方面的加以利用，其主要特性及用途歸納如下：

特 性用 途

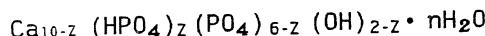
生物體之適合性-----人工骨骼、人工牙齒

對有機化合物的親合性----與生物體相關之分子的吸著分離，氣相層析(GC)用之擔體

組成之柔軟性-----離子交換樹脂

固體酸鹽基性-----觸媒

由此可見磷石灰水合物是具有許多特性的，在此我們將著眼於其觸媒之功能。具有觸媒功能之非化學量論組成之磷灰石水合物（以下簡稱DAP）之一般化學式表示如下：



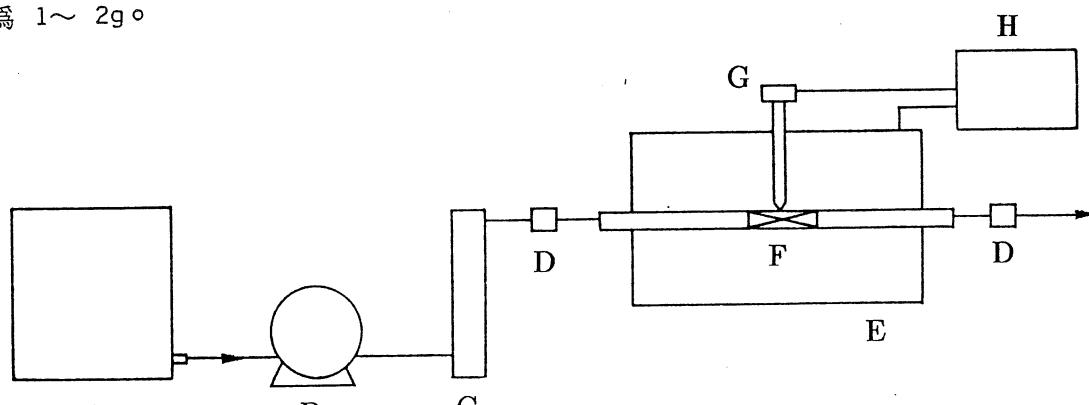
4.2 DAP 的濕式合成法

DAP 的合成方法有濕式沉澱法及加水分解法兩種，而其中合成條件比較容易控制的是濕式沉澱法。其合成操作之程序如下述。

將 1公斤 0.5M 磷酸二氫銨(ammonium dihydrogenphosphate)溶液與 1公升 0.75M 硝酸鈣(calcium nitrate)溶液混合後，以稀氨水調整pH值至9.2，經充分攪拌後靜置24小時，將生成之沉澱物加以抽氣過濾，再經乾燥後粉碎成20~35網目之粉末，即可供分解試驗用。為了確認合成之物質，可以進行X光繞射、紅外線吸收光譜測定及化學分析。若X光繞射之各繞射線與DAP之文獻值一致，且化學分析所得之Ca/P摩爾比為1.54，則可確認合成之化合物為DAP。

4.3 氣狀三氯乙烯及四氯乙烯之分解

氣狀三氯乙烯及四氯乙烯的分解實驗裝置如圖2所示。實驗條件為試驗氣體濃度30~300ppm(V/V)，分解爐加熱溫度100~500°C，氣體之通氣速度0.51/min，DAP充填量為1~2g。



A : 試驗氣體 B : 空氣泵 C : 氣體採樣區 D : 流量計
 E : 電氣爐 F : DAP G : 熱電偶 H : 溫度控制器

圖2 接觸分解實驗裝置

分解後氣體的分析採用 GC-FID 及 GC-TCD，而鹽酸氯之測定則利用液相層析分析之。

在上述條件下進行分解實驗結果，顯示加熱溫度與三氯乙烯殘存之關係如圖 3 所示。由圖中可看出，當反應管中未充填 DAp (空白實驗) 時，溫度即使達 100~500°C 的程度，對三氯乙烯幾乎完全無法分解。然而若反應管中有充填 DAp 時，則當溫度達 200°C 以上時，即發生激烈的分解。在此溫度狀況下，DAp 會釋出結晶水，而藉由一部分的 HPO_4^{2-} 基的脫水縮合，而轉為擁有 ESR 中心的磷灰石水合物。

表 8 所示為三氯乙烯及四氯乙烯之分解率。對三氯乙烯而言，加熱溫度至 400°C 以上時，分解率大約可達 90% 以上；而對四氯乙烯而言，加熱溫度至 500°C 以上時，分解率大約可達 80% 以上。

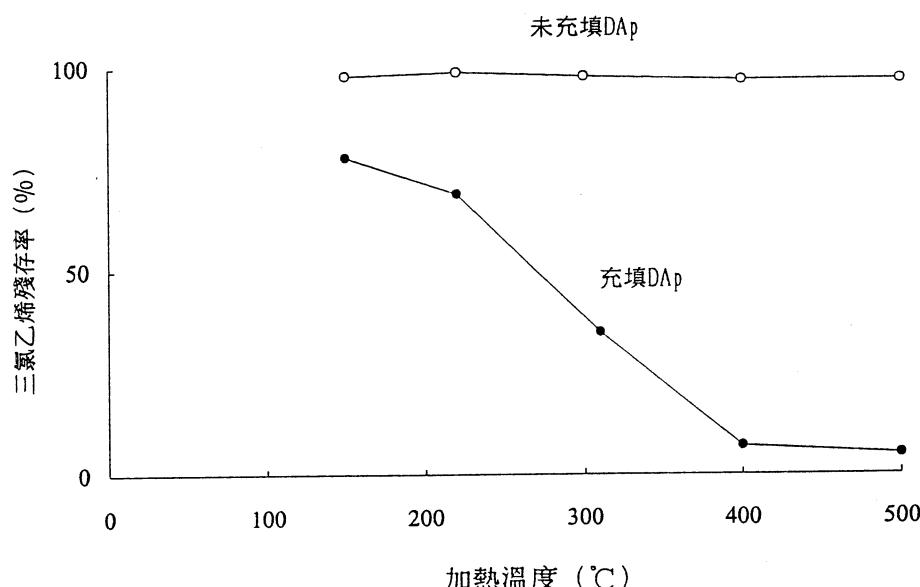


圖 3 加熱溫度與三氯乙烯殘存率之關係

表 8 DAp 法對三氯乙烯及四氯乙烯之分解率

物質名稱	濃度 (ppm)	分解溫度 (°C)	分解率 (%)
三氯乙烯	202	450	91
	39.3	400	93
四氯乙烯	180	500	83
	67.0	500	86

4.4 DAp 法之分解生成物

利用 DAp 之觸媒能，可以將氣狀之三氯乙烯及四氯乙烯加以分解。以下是利用三氯乙烯濃度 110ppm 之氣體進行實驗，以探討其分解生成物。

經 DAp 分解後之氣體，以 GC-FID 加以分析結果顯示，除了有少量的三氯乙烯之尖峰 (peak) 外，僅有 1,1-二氯乙烷被檢出而已，至於其它的氯化脂肪羥類（氯乙烷，二氯甲烷、1,2-二氯乙烷，1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷、氯仿及四氯乙烯）則未檢出。依據文獻資料記載，三氯乙烯利用熱分解或光分解處理會生成各種的有機氯化物，而利用此種接觸分解法，生成的有機氯化物已被確認為非常少。

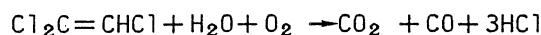
再者，利用本法分解三氯乙烯後產生的無機氣體可加以測定，而求得如表 9 所示之轉換率。由此結果可以看出，接觸分解反應可以把三氯乙烯分子中的 C 轉換成 CO₂ 及 CO。另一方面，分解生成氣體中的鹽酸濃度則非常的低，小於 1ppm。

表 9 DAp 分解三氯乙烯生成之無機氣體

試驗氣體濃度 TCE (ppm)	殘留濃度 TCE (ppm)	轉換率	
		CO ₂ (%)	CO (%)
110	12	40	30

4.5 分解反應的推定

根據前節的測定結果，利用本法分解三氯乙烯的反應可推定如下。主反應為以 DAp 做為觸媒，而使三氯乙烯與空氣中的 O₂ 及 H₂O 產生下列的反應：



但是反應生成物中之 HCl 濃度非常低，因此再與 DAp 產生下列反應：



其中 Cl⁻ 與 DAp 中之 OH⁻ 產生置換作用。而四氯乙烯之接觸分解反應亦被推定與上述相同。

五、結語

本文中敘述各種有機氯化合物在製程中之排放狀況，有機氯化合物不但會影響人體健康，同時亦會破壞大氣中的臭氧層，因此其污染防治對策與環境監測是不容忽視的問題。本文中介紹的 DAp 觸媒分解法，係利用非化學量論，將三氯乙烯及四氯乙烯加以分解，而產生之極微量 HCl 又可同時再與 DAp 反應，而加以去除。

六、参考資料

- (1)西川治光，加藤邦夫、加藤令治，ガス状有機塩素化合物の問題點と水酸アパタイトを用いた分解處理，資源環境對策，Vol.28 No.5, 1992。