

# 都市垃圾焚化廠戴奧辛排放之控制

詹炯淵\*、張旭彰\*\*

## 摘要

都市垃圾焚化廠戴奧辛產生約有三個主要原因(1)垃圾中的 PCDD<sub>s</sub>／PCDF<sub>s</sub> 與 PCB 未分解即由焚化廠排放。(2)焚化氣體中的有機物在焚化爐內與氯元素結合形成戴奧辛。(3)PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的前驅物如氯酚與氯苯在飛灰中近 300°C 時合成。而這些原因均可以良好的燃燒、降低廢氣集塵時的溫度及採高效率的空氣污染防治設備有效處理戴奧辛至相當低的濃度。具體的做法是對二次燃燒空氣噴嘴位置修正、燃燒室形狀的改造、使用自動燃燒控制系統以促使完全燃燒，降低戴奧辛的形成，並維持 ESP 入口溫度在 240°C 以下，氧氣控制在 10~12% 間，以減少戴奧辛的合成，不但可用於新廠建造時的規劃設計，對於既設垃圾焚化廠的適度改造對戴奧辛的減量排放依然有相當成效，至要達到現行排放標準，以日本經驗而言，先進行排放減量，再採以驟冷塔／袋濾式集塵器取代 ESP 以提高戴奧辛的去除效率必將成為焚化廠的趨勢。

### 【關鍵字】

1. 戴奧辛(dioxin)
2. 都市垃圾焚化廠(refuse incineration plant)
3. 自動燃燒控制系統(automatic combustion control system)

\*台北市木柵垃圾焚化廠廠長

\*\*行政院環保署管考處技正

另戴奧辛濃度連續監測尚開發中，而現行標準檢測方式所費不貲，但與垃圾焚化廠操作上一般需連續監測之其他參數如 CO、HCl、粒狀污染物、HC、O<sub>2</sub>間的相關性相當具有控制參考價值。

## 一、前　　言

戴奧辛的毒性曾因越戰時使用含 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF 橙劑(orange agent)造成病變及在美國 Love Canal、Times Beach 等地由化學工廠廢料所致之區域污染而名噪一時。1977 年 Olie、Hutzinger 等由都市垃圾(MSW)焚化廠的飛灰中檢測出 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> (poly-chlorat-ed dibenzo-p-dioxin/poly-chlorated dibenzo-furan)，歐美各國雖然極表重視，但相關研究均指出良好的操作及燃燒技術控制可有效降低焚化爐的戴奧辛排放至相當安全範圍以內，因此多以燃燒條件予以限制而非訂定管制標準，直至 1980~1990 間才陸續公告。地狹人稠的日本則在於 1983 年首度發現後即進行全國戴奧辛的實況調查並由厚生省主導研究對策，整個調查研究均收錄於 1990 年版的“PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 控制指引”中。

我國自民國 44 年由台北市執行生煤管制首開空氣污染防治之先，直至民國 64 年 5 月公告空氣污染防治法，歷經二十多年的努力，一些法定空氣污染物包括 TSP、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO 及重金屬等無機鹽類均獲得有效控制，因此，環保署於「環境保護五年中程施政目標」中已將「毒性空氣污染物之管制」列為施政重點之一，並優先調查管制戴奧辛，86.8.6 環保署公告「廢棄物焚化爐戴奧辛管制及排放標準」，其中規定新設焚化爐排放標準為 1.0ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> (11% O<sub>2</sub>，乾基)，為目前全世界最嚴格之戴奧辛排放標準，既存焚化爐為 0.1ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> (11% O<sub>2</sub>，乾基)，則屬中等，並要求應於發布日後四年内改善完成。目前台灣地區運轉中之新店、樹林、台中垃圾焚化廠及於民國 87 年試車之台北市北投垃圾焚化廠排氣均採袋濾式集塵器及活性碳注入裝置處理，處理戴奧辛之能力應無問題，唯木柵、內湖廠則因設廠較早，排氣仍使用靜電集塵器及濕式洗煙塔，不利於戴奧辛處理，恐需面臨 90.8.5 前改善之壓力。

本文主要探討日本既設都市垃圾焚化廠以局部改造燃燒室結構與改變操作參

數使戴奧辛減量排放及為達到排放標準相關措施的研究與實施結果，以提供未來台灣地區發展都市垃圾焚化廠的設計及操作借鏡。

## 二、戴奧辛概述

### 2.1 戴奧辛的構造式

戴奧辛為一族命名為二苯-正-戴奧辛 (dibenzo-p-dioxin) 之有機化合物 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 統稱，其中 PCDD<sub>s</sub> 共有 75 種異構物，PCDF<sub>s</sub> 的異構物則有 135 種，而最引人注目的為四氯二苯-正-戴奧辛(tetra-chloro dibenzo-p-dioxin 簡稱 TCDD<sub>s</sub>)，有 22 種同分異構物，又以 2,3,7,8 TCDD 的毒性最強，於動物實驗中，其 LD<sub>5</sub>。(試驗動物群中 50% 致死之口服劑量)，天竺鼠為 0.6 μg/kg，老鼠為 6,000 μg/kg。但 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 對人體的危害性，目前尚無定論，根據美國疾病防治中心研究資料顯示，暴露在高 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 污染下，除了會造成氯瘡此一皮膚病外，尚無確切數據可證實 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 與造成人類早死、不孕症、肝或之慢性病、心臟血管疾病、神經系統等疾病有關，至於致癌性亦無定論。

### 2.2 戴奧辛的物理化學性質

戴奧辛的物理化學性質如表 1 所示：

表 1 戴奧辛的物理化學性質

氯鍵結數	PCDD <sub>s</sub> 之同分異構物數	PCDF <sub>s</sub> 之同分異構物數	PCDD <sub>s</sub> 在水中的溶解度 (g/1,25°C)	PCDD <sub>s</sub> 熔點 (°C)	PCDD <sub>s</sub> 分子量	PCDD <sub>s</sub> 蒸氣壓 (Pa, 25°C)
一氯	2	4	318	114.3	218.5	0.01
二氯	10	16	11.8	175	253	$3.9 \times 10^{-3}$
三氯	14	28	8.41	129	287.5	$1.0 \times 10^{-3}$
四氯	22	38	0.42	222.3	322	$6.4 \times 10^{-6}$
五氯	14	28	0.118*	196	356.4	$8.8 \times 10^{-7}$
六氯	10	16	0.0044*	273	391	$5.1 \times 10^{-9}$
七氯	2	4	0.0024*	265	425.2	$7.5 \times 10^{-10}$
八氯	1	1	0.0004*	332	460	$1.1 \times 10^{-10}$
總衍生物	75	135				

註：\*表溫度為 25°C

約可歸納如下<sup>(1)</sup>：

- 在水中溶解度不大隨氯取代基的增加而減少，但易溶於有機溶劑。
- 具高熔點與高沸點，室溫下為固體，隨氯取代基的增加熔、沸點隨之上升。
- 低氯化物（三氯化物以內），揮發性大，但置換之氯數增加蒸氣壓越小，揮發性降低。
- 具親脂性進入人體後容易在脂肪累積造成毒害。
- 以 2,3,7,8 四氯戴奧辛毒性最強，其他衍生物一般隨氯取代基的增加毒性減小。
- 在酸鹼溶液中穩定。
- 低氯戴奧辛較不穩定，暴露在大氣中容易吸收輻射行光分解反應。
- 吸附在土壤時結構穩定，在 1,150°C 之高溫下仍能維持其結構。

### 2.3 戴奧辛在環境中之分解<sup>(2)</sup>

#### (1)光分解 (photolysis)

TCDD 在空氣中直接以日光照射 4 小時後僅剩 40%，照射 7 小時後僅剩極微量；但在水中及土壤中則相當穩定。TCDD 光分解的典型產物似乎是含氯比較少及毒性比 TCDD 為低之其他戴奧辛，必須長時間之繼續照射方可導致 dibenzo-p-dioxin 結構之分解。

#### (2)微生物分解 (microbiological degradation)

TCDD 在土壤中、水中及水底沈積物中相當穩定，因此微生物分解速率相當慢，分解之主要產物目前尚不十分清楚。

#### (3)滲出 (leaching)

TCDD 的水溶性相當低，約為 0.2ppb，附著於土壤的能力相當強，不易滲出，導致地下水污染的可能性不大。

#### (4)蒸散與空飄 (volatilization and transport in air)

TCDD 的蒸汽壓相當低，短期間內不會蒸散至空氣中，倒是土壤風蝕造成水平分佈尚有可能。

#### (5)環境中的持久性 (environmental persistance)

TCDD 在土壤的半衰期至少在一年以上，義大利 Seveso 被污染的土壤被發現長達十年之久，Pirkle 估計人體半衰期則約為七年（2,550 天）。若依 first order 或 pseudofirst order kinetics 進行，則持久性與原始濃度無相關性。

## 2.4 戴奧辛的來源

戴奧辛並非各種製造流程及使用的主要產物，卻是無法避免的副產品，其本身毫無商業價值，但來源相當眾多，包括自然的與人為的。

自然的<sup>(3)</sup>：森林火災、火山爆發等。

人為的<sup>(4)</sup>：包括：

- 氯 酚：木材防腐劑、除草劑及地下坑道除污等。
- 氯 苯：溶劑、染料、藥物及橡膠製造。
- 多氯聯苯：變壓器及電容器之絕緣液、液壓劑、塑化劑及染料。
- 其 他：燃煤或燃油之火力發電廠、漂白紙漿和造紙工業甚至燃燒木材、稻草樹葉、香煙的煙霧、汽機車和飛機的排氣，以及燃燒氯化有機質。

## 三、都市垃圾焚化廠戴奧辛的形成機制

都市垃圾焚化廠中有關 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的形成有相當多的論文探討，但論點上並不一致，總言之，約分三類<sup>(5)</sup>：

1. 垃圾中的 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 與 PCB 未分解即由焚化廠排放，導致戴奧辛產生。
2. 焚化氣體中的有機物在焚化爐內與氯元素結合形成戴奧辛。
3. PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的前驅物如氯酚與氯苯在飛灰中近 300°C 時合成。

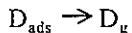
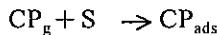
都市垃圾焚化廠中有關 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的形成最初認為係垃圾中的 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 與 PCB 未分解即通過焚化爐，導致戴奧辛產生。此論點基於廢棄物中 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的成份與諸多實測結果不合，且一般認為 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 在 850°C 兩秒鐘內會急速分解，應無由焚化爐排放可能。

氯化碳氫化合物、不含氯碳氫化合物與可提供 Cl 原子的化合物間的氣相反應，再經焚化爐本體的氣體／固體反應導致，PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 形成的理論相當多，尤其以爐床富燃料（rich fuel）處產生 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的可能性最大。其前驅物質一般

認為是氯化苯、氯酚、多氯聯苯及多芳香族碳水化合物，而這些化合物可經由都市垃圾中的紙張、庭院垃圾、廚餘、塑膠、木材、紡織品、橡膠、皮及其他有機物在焚化爐內第一次分解而產生。

另在都市垃圾焚化廠燃燒系統下游，亦有數據證明 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的形成，飛灰表面特定前驅物質的觸媒為相當重要因子。燃燒室外的形成主要發生在 200~600 °C，由於氯酚與飛灰表面的觸媒反應生成，其機制如下<sup>(6)</sup>：

1. 戴奧辛的前驅物氯酚形成。
2. 飛灰粒子吸附氯酚與氣相中的氯酚，經飛灰粒子表面的 SiO<sub>2</sub> 觸媒催化產生異相反應生成。
3. 飛灰粒子低溫時吸附氯酚高溫時脫附，燃燒室一般處於高溫飛灰粒子吸附氯酚較少，但在離開焚化爐燃燒段後造成 2 之反應。



氣相的氯酚(CP<sub>g</sub>)被飛灰粒子表面 S 吸附，CP<sub>ads</sub> 與 CP<sub>g</sub> 反應在粒子表面生成戴奧辛分子脫離後進入氣相中 D<sub>g</sub>。

依日本東京都清掃局 1986 年調查結果，EP 排氣溫度 > 200°C 時戴奧辛之形成有增加趨勢，焚化爐內的溫度在 850°C 以上，由於有熱分解作用因此不會產生氯化反應，但 ESP 溫度約 300°C 排氣滯留時間長而進行氧化與氯化作用。

另灰中有種類繁多之金屬，尤以 Fe、Zn 最多這些金屬鹽類與鹽酸反應形成氯化物，以 Fe 而言，形成 FeCl<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 則形成 FeCl<sub>2</sub> 與 FeCl<sub>3</sub>，FeCl<sub>3</sub> 具碳氫化合物氯化觸媒作用。

放電電流也會增加氯化物的形成，放電造成 HCl 解離，形成 Cl、Cl<sub>2</sub> 因而促進氯化反應<sup>(6)</sup>。

PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 在 250~350°C 起合成反應，200°C 以下則不會合成，400°C 以上時 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 及其前驅物質產生熱分解。尤其 250~350°C 溫度下，加上都市垃圾焚化廠排氣中含水蒸汽、氧氣、HCl，大部份含苯環構造的含碳物質均會形成 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>。另依飛灰實驗，最適的反應溫度為 300 °C，可使飛灰表面

PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 增加 7~10 倍<sup>(7)</sup>。

## 四、影響戴奧辛生成的相關因子

影響戴奧辛生成的相關因子約有下列幾項<sup>(1)</sup>：

### 1.反應表面

無論是 De Novo 合成反應或是前驅物的異相催化反應，飛灰是生成戴奧辛主要的反應表面，若飛灰表面含有催化戴奧辛氯化作用的物質，則其反應速率較快。

### 2.催化劑

- (1)鹼金、鹼土族的鹵化物會促進氯的形成，尤其 CuCl 的催化力最為顯著。
- (2)金屬、金屬氯化物或金屬氧化物會催化戴奧辛的形成。
- (3)屬於酸性的氧化鋁表面比較適於戴奧辛的形成。

### 3.反應物

- (1)一氧化碳和二氧化碳的碳可能參予戴奧辛的生成反應。
- (2)當飛灰中的碳含量越多碳的氯化反應速率也越大，戴奧辛與多氯聯苯的產率也越高。

### 4.氧

氧在 De Novo 合成反應中扮演重要的角色，缺少氧氣，碳將無法形成戴奧辛，當進流氣體氧含量增加時，則因 Deacon 反應致廢氣中氯化氫與氧反應形成的氯越多，將促進氯化作用，而傾向於形成高鍵結氯的戴奧辛。但在前驅物的異相催化反應中，氧並非必要的，當反應氣體不含氧氣時，仍會有戴奧辛形成換言之，有些氣態前驅物（氧複合物）可提供氧的來源。

### 5.氯化氫與氯

戴奧辛合成的氯源有二：(1)鹼金、鹼土族的氯化物（例如：氯化鈉、氯化鉀、氯化鈣、氯化鎂）或氯化銅等。(2)氯化氫。以氯化氫為氯源時，隨著溫度的增加，H<sub>7</sub>CDD、OCDD 所佔的比率明顯增加。而以氯氣為氯源時，會促進 PCDD<sub>s</sub> 的生成，但在起始反應以 H<sub>7</sub>CDD、OCDD 為主，溫度對其影響不大。

## 6.溫度

在同一溫度下，戴奧辛的生成與分解是同時進行的，而以淨生成速率最大時稱為最佳生成溫度。戴奧辛最佳生成溫度多在  $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，但在  $500^{\circ}\text{C}$  以上時，仍有戴奧辛生成，因此，戴奧辛的生成反應，不僅只限於熱回收設備和空氣污染防治設備，也可能在後燃燒室或是煙道壁所附著的飛灰上發生。戴奧辛及 Furans 在  $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$  間全部吸附於飛灰上，直到  $400^{\circ}\text{C}$  才開始脫附。

## 7.水份

水的存在會影響戴奧辛生成，推測可能原因包括：

- (1)提供反應中氯的來源：過多的氯原子，使氯化反應傾向於低氯戴奧辛。
- (2)提供反應中氧的來源。
- (3)提供反應中氯氧自由基的來源。
- (4)與反應物競爭反應表面上的活化位置。
- (5)水會改變 Deacon 反應的平衡，造成氯濃度的改變。

其中(2)~(5)只是推測未經實驗證實。

但在實務研究上，山田<sup>(8)</sup>指出一般戴奧辛以六氯、八氯者居多，夫喃則以四氯、五氯為主，焚化廠的飛灰及排氣所排放的戴奧辛亦以高氯者為多。排氣中戴奧辛的濃度變化與下列參數有關：

- (1)CO。
- (2)燃燒室出口溫度。
- (3)滯留時間。
- (4) $\text{O}_2$  濃度。
- (5)EP 溫度。
- (6)粒狀污染物 (dust) 濃度。
- (7)未燃碳含量。
- (8)空氣比。
- (9)碳氫化合物 HCl 濃度。
- (10)氮氧化物濃度。

除與滯留時間、氮氧化物濃度成反比相關外，與其他參數則約略成正比趨

勢。彙整相關文獻有關戴奧辛排放之指標參數如表 2 所示。

表 2 戴奧辛排放之指標參數<sup>(9-16)</sup>

空氣污染物項目	與戴奧辛排放濃度之關係
一氧化碳	有明顯的正相關線性關係 ( $R^2=0.64$ )
氯化氫	針對垃圾衍生燃料法研究結果，與 TCDD 毒性當量濃度成正相關線性關係。但針對醫療廢棄物焚化爐的研究，則發現其排放因子與戴奧辛／夫喃的排放因子間較無相關性。 HCl 濃度與 PCDD <sub>s</sub> /PCDF <sub>s</sub> 形成之關係在 300°C 有成正比趨勢，240°C 以下則未有顯著關係，可能是 300°C 時 Cl 被激發容易進行氯化的緣故。
粒狀污染物	針對混燒水牆式 (mass burn waterwall) 焚化爐及垃圾衍生燃料法研究結果，成正相關線性關係 ( $R^2=0.899$ )。
碳氯化合物	與廢棄物完全燃燒與否有相當密切的關係，對戴奧辛排放具有某些程度的相關性。
PAH	與 PCDD <sub>s</sub> /PCDF <sub>s</sub> 雖未具有顯著關係，但與燃燒效率及突變性有良好的相關性，仍可作為燃燒效率及戴奧辛排放之參考指標。
氧	廢氣中含氧量在 5~12% 範圍內與燃燒效率有極佳關連性，含量過低導致不完全燃燒，含量過高則促進氯化作用，傾向於形成高鍵結氯的戴奧辛。
氯苯、氯酚	有極佳相關性，一般被視為戴奧辛的前驅物。
鐵	針對醫療廢棄物焚化爐的研究，發現其排放濃度與戴奧辛／夫喃的排放濃度間正相關性極佳 ( $R^2=0.93$ )。
溫度	排氣通過 EP 溫度達 300°C 時 PCDD <sub>s</sub> /PCDF <sub>s</sub> 濃度增加，但溫度降至 200~240°C 時濃度則減小，尤其以 ESP 入口排氣粒狀污染物中 PCDD <sub>s</sub> /PCDF <sub>s</sub> 濃度降低最為顯著，推定 ESP 入口之 PCDD <sub>s</sub> /PCDF <sub>s</sub> 幾均存在於粒狀污染物中。

## 五、都市垃圾焚化廠戴奧辛的控制

依日本多年研究調查結果，PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>的形成機制與控制對策均令人滿意。由於前述三種形成機制(1)垃圾中的 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>與 PCB 未分解即由焚化廠排放量極少並無問題，而以(2)焚化氣體中的有機物在焚化爐內與氯元素結合形成戴奧辛及(3)PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>的前驅物如氯酚與氯苯在飛灰中近 300°C 時合成為主要控制項目，其方法如下：

(1)以穩定、良好的燃燒降低排氣中的未燃分（良好的燃燒）。

- (2)避免排氣中的未燃分合成戴奧辛（降低粒狀污染物通過集塵設備時的溫度）。
- (3)使用高效率的污染控制系統以去除上兩種方法所無法防止形成之戴奧辛（高去除效率的廢氣處理設施）。

其中(1)(2)可達戴奧辛排放減量的目的，至於要合乎新設焚化爐  $0.1\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$  ( $11\% \text{O}_2$ ，乾基) 的排放標準，則需靠污染防治設備的進一步去除。

### 5.1 良好的燃燒

戴奧辛形成控制首要考慮“良好的燃燒”，亦即一般所稱的“3-Ts”控制：a. 溫度 (temperature) b. 時間 (time) c. 攪拌 (turbulence)，以減少排氣中的未燃分。高溫下良好的混合有助於氣體中未燃分的分解，以降低戴奧辛的形成。圖 1 則顯示排氣中 CO 與 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的相關性<sup>(5)</sup>。由於數據係日本不同製造商及不同焚化系統焚化爐的實測值，因此比較相同焚化爐的實測值相關性較差，但仍有 CO 與 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 成正比的關係。

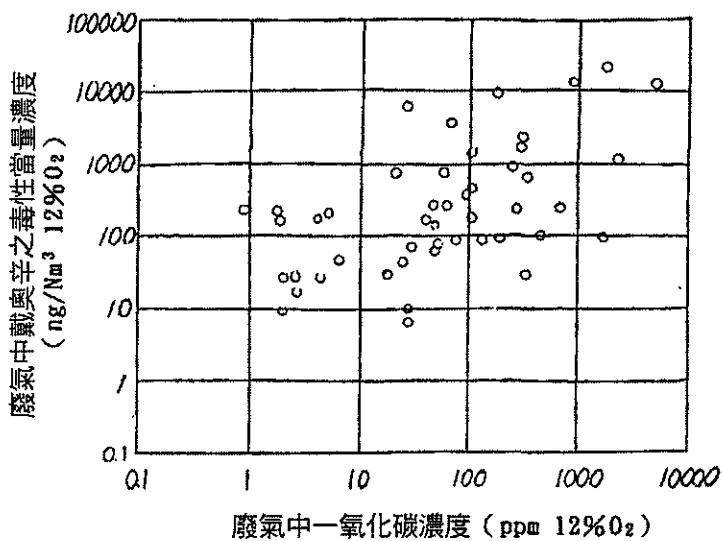


圖 1 一氧化碳與戴奧辛毒性當量濃度的關係

攪拌在燃燒過程中是最重要因子，因其可在焚化爐中加速氣體混合並達到穩定燃燒，以防止燃燒室水牆 (water wall) 的腐蝕，近年來已發現充份攪拌亦可減少戴奧辛產生。其他減少排氣中未燃分的方法是穩定燃燒，穩定燃燒是以嚴密控制的

垃圾加料系統配合自動燃燒控制系統 (automatic combustion control system) 使能依垃圾進量供應適當的空氣量進入焚化爐以達穩定燃燒。

M. Hiraoka<sup>(17)</sup>等曾改造日本既存焚化廠並以水流模式 (Water Flow Model) 具象氣流發現由焚化爐內燃燒室鼻口 (nose) 的前壁、後壁導入二次空氣 (如圖 2)，可使氣流達最大攪拌；另以理論模式模擬燃燒室內氣流指出，適當改造焚化爐的形狀構造 (如圖 3) 亦可使乾燥段與後燃燒段氣流在燃燒室鼻口端達最大攪拌，此一結果已用於日本實體燃燒室的設計並用以改造既存焚化爐。兩者功能配合自動燃燒控制裝置的使用及爐溫的降低，除可維持更良好、穩定燃燒外，並可減少 NOx 的形成。平岡<sup>(18)</sup>等更進一步發現改造前後 ESP 出口戴奧辛濃度減至 1/10，若配合自動燃燒控制裝置的使用，維持更良好、穩定燃燒，則戴奧辛的前驅物質生成遭抑制，而爐出口溫度的降低，使戴奧辛在 ESP 出入口更難以形成。竹下<sup>(19)</sup>則以測定 CO 的濃度指出，一次空氣與二次空氣比為 6：4 時可維持良好燃燒；而 ESP 入口氧氣濃度 10% 以下時，CO 濃度急遽升高，10~12% 時 CO 濃度最低，為最適當的氧氣濃度 (如圖 4 所示)。

R. Takeshita<sup>(20)</sup>亦指出良好燃燒可防止 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的形成，降低 HCl 的排放濃度及將 ESP 入口廢氣溫度降至 240°C 以下，可使 TEQ 值達 0.2-0.5ng/Nm<sup>3</sup>。

## 5.2 降低粒狀污染物通過集塵設備時的溫度

即使由焚化爐出口排氣中無 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 存在，但只要排氣中含未燃碳顆粒或多環芳香族 (PAH) 在溫度近於 300°C 及飛灰中金屬鹽類的催化下會合成 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>，此條件正與靜電集塵器 (ESP) 的操作條件相當，PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 在 ESP 的合成已有相當多的文獻予以支持，因此要避免 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的合成需設法降低 ESP 中氣體的溫度。

R. Takeshita<sup>(20)</sup>等曾以日本採噴水冷卻排氣系統的中小型垃圾焚化爐進行 ESP 進出口的戴奧辛濃度分析，發現 CO 濃度與 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 成相當明顯的正比關係，HCl 濃度與 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 也有正比關係，但當溫度低於 240°C 時則不顯著，竹下係推定該溫度時 HCl 不易進行氯化所致，顯示降低 ESP 的進氣溫度至 240°C 以下可有效控制 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的形成，其效率可使戴奧辛濃度在 ESP 出口的 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD 的等價毒性值達 0.2ng/nm<sup>3</sup> 的低值。但竹下認為 ESP 內戴奧辛的合成，氣體溫度及

其前驅物質濃度較 HCl 的影響為大<sup>(9)</sup>。

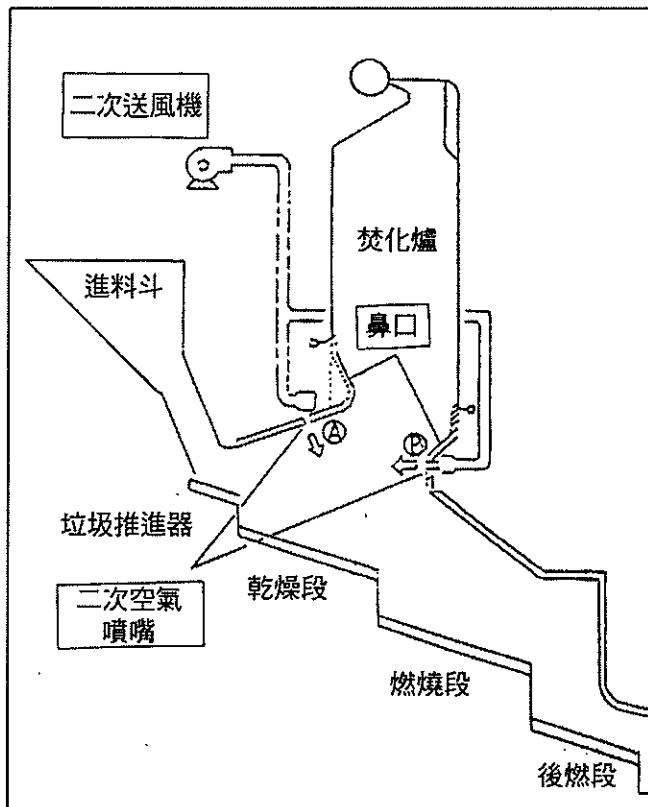


圖 2 二次空氣噴嘴改造後位置

### 5.3 高去除效率的廢氣處理設施

焚化爐排氣中的 PCDD/PCDF 可分為兩類：一為以氣體方式存在，另則存在於氣體的顆粒中。其中以氣體方式存在的 PCDD/PCDF 較難以 ESP 去除，但如良好的燃燒配合溫度降低仍然可以達到令人滿意程度。

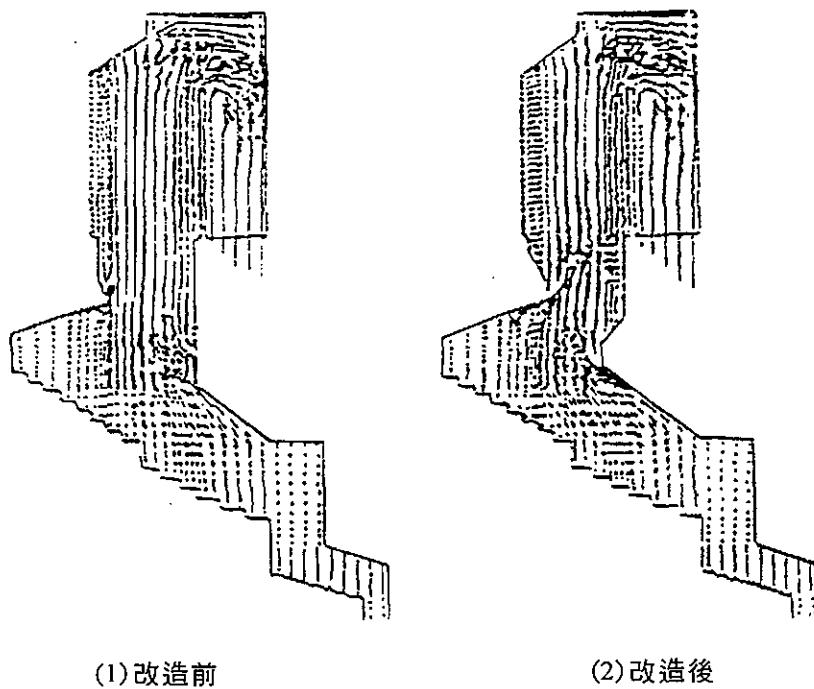


圖 3 以理論模式模擬焚化爐形狀改變前後氣流變動情形

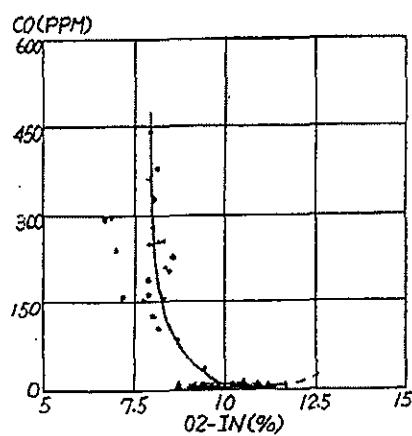


圖 4 EP 入口 O<sub>2</sub>濃度與 CO 濃度關係

袋濾式集塵器(fabric filter)因其濾布表面包覆消石灰，對於吸附在顆粒表面的PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>有相當高的收集效率，且操作溫度為250~150°C，有助於減少PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>的合成。

H. Tejima<sup>(21)</sup>等研究比較以ESP+濕式洗煙塔、半乾式與乾式處理垃圾焚化廠排氣的去除效率指出，鍋爐出口、ESP或驟冷塔(quench reactor)進口的PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub>濃度約為100~200ng/nm<sup>3</sup>，但在ESP出口則增加好幾倍，半乾式與乾式處理則無此情形。在QR出口及袋濾式集塵器出口去除率在90~97%，操作溫度120~180°C時去除率不受溫度影響，半乾式與乾式處理去除率並無顯著不同，只是半乾式處理效果略佳；此與ESP操作溫度介於280~310°C有關，故可進一步確認降低鍋爐出口溫度有助於減少集塵時戴奧辛的形成。竹下實驗證實以驟冷塔／袋濾式集塵器取代ESP可使戴奧辛的排放合乎歐洲最嚴格管制值。

而Reimann則指出戴奧辛的處理方法有三<sup>(22)</sup>：

- 1.加熱至850°C以上將有機污染物予以破壞。
- 2.溫度大於400°C時防止戴奧辛的再合成。

良好的鍋爐設計與鍋爐管排持續最佳清理以防止戴奧辛源的包覆是基本方法，而含三乙基胺( $(C_2H_5)_3N$ )、三乙醇胺( $(HOCH_2CH_2)_3N$ )類等抑制劑之使用可有效降低400°C廢氣中戴奧辛TEQ值達95%以上，抑制劑之作用應係用來防止戴奧辛合成時所需催化劑的作用。

- 3.溫度小於400°C時以化學吸附或氧化轉換方式處理。

由於戴奧辛合成的有利條件有三：

- a.溫度250~350°C。
- b.氯化物含碳化合物飛灰、氧氣及催化金屬等物質之存在。
- c.足夠的反應時間。

這些條件通常在蒸氣鍋爐至廢氣第一道處理程序間獲得滿足，因此以噴水、低溫蒸氣等將廢氣由400°C驟冷至200°C以下，而使其反應時間減至最短。

廢氣濕式處理亦為最佳處理方式之一，由於第一段洗煙塔高氯水洗水的循環可將廢氣中的戴奧辛加以氯化，使較具毒性的4-5Cl族群轉換成8Cl較低毒性之族群，此種所謂的戴奧辛進一步氯化過程會使戴奧辛的TEQ濃度大為降低。

另將廢氣進一步冷凝至飽和溫度 60~65°C 亦可降低戴奧辛 TEQ 濃度的排放，但在冷凝或在濕式靜電集塵器中粒狀污染物的去除相當重要。至低溫狀態使用戴奧辛祛除劑 (dioxin-scavenging additives)，目前在廢棄物焚化廠已有相當成功的範例，而催化劑於 250~350°C 低粒狀物濃度時對於去除 NO<sub>x</sub> 有相當效果，依實驗廠結果顯示：經由催化劑對 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 等有機物催化氧化結果，可減少有機物排放且不會形成其他物質，但須增加空間配置。

使用觸媒氧化方式（如拜爾公司<sup>(23)</sup>利用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 可將戴奧辛於 250~800°C 低溫觸媒氧化破壞）或活性碳固定床處理戴奧辛時需有前處理設備，尤其活性碳固定床只用於廢氣後處理程序，其操作有逆向流 (counter-current)、單一或多向橫流 (multiple crossflow)，不但可去除戴奧辛等有機物，粒狀物、SO<sub>2</sub>、HCl 尤其是汞亦可一併去除，其壞處為有廢棄活性碳的處置問題，且因流率只有 0.1~0.2m/s，所需空間較大。另由於通氣不足有造成火災的危險，成本亦高。

活性碳固定床可配合乾式與半乾式處理，活性碳、石灰、石灰石噴入廢氣中使袋濾式集塵器之預覆層 (precoat layer) 約含 3% 的活性碳，可有效去除戴奧辛等有機物及汞，由於活性碳含量低，可減少發生火災的危險，此種添加活性碳的袋濾式集塵器可用於廢氣濕式處理程序的後處理上，但活性碳的含量需提高至 20%，由於反應溫度約 90~100°C，無安全之虞，可使粒狀物排放濃度低至 1~2mg/m<sup>3</sup>，對 HF、HCl、SO<sub>2</sub>、有機物及其他污染物均有相當的處理效果。

#### 5.4 最低燃燒溫度需求

Dayton 大學研究所 (UDRI) 對多種有機化合物熱分解溫度的認定為，九類 304 種化合物 2 秒間 99% 分解的溫度，2,3,7,8 TCDD<sub>s</sub> 的分解溫度在 850~920°C，若考慮 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 前驅物質氯化苯類的溫度則於 920~1,000°C 間。而熱衍生之 NO<sub>x</sub> 一般需至 1,200°C 以上高溫始發生，故焚化爐燃燒之溫度應控制在 1,200°C 以下，設計值通常為 1,050°C，所產生之 NO<sub>x</sub> 可保持在 200ppm 以下。

以往焚化爐操作時 O<sub>2</sub> 濃度約維持 10~12%，新式平行流鍋爐系統的焚化爐 O<sub>2</sub> 濃度約維持 7~8%，可使 NO<sub>x</sub> 濃度下降 20%，若 O<sub>2</sub> 濃度維持 5% 以下則熱衍生 NO<sub>x</sub> 不會產生<sup>(24)</sup>。

## 六、既設焚化廠戴奧辛排放減量對策

日本在 1988 年全國都市垃圾採焚化處理約佔 72.8%，然屬於中小型規模居多，對於廢氣冷卻僅採噴水或於燃燒室上方設氣體冷卻室（gas cooling chamber），未能採較有效方式處理，由於民眾對戴奧辛疑慮日深，因此，既設焚化廠的相關改造工程約從 90 年代中期開始，以達日本戴奧辛 0.5ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> (O<sub>2</sub> 12%)，連續操作，既設爐）的目標值，其改善策略約為(1)改善爐體結構增加燃燒效率(2)降低廢氣集塵溫度(3)設置袋濾式集塵器。以下為實績介紹<sup>(25)</sup>：

### A 廠基本資料

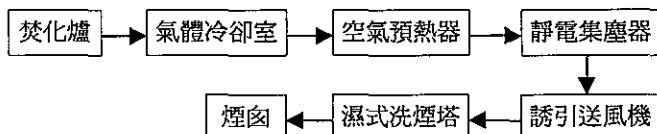
處理能力：150t/日（75t/日・爐×2 爐），連續操作

爐床種類：火格子

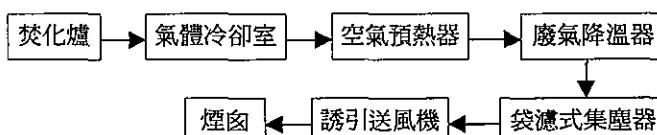
竣工時間：1980 年 8 月

氣體冷卻方式：水噴射式

改造前焚化處理流程：



改造後焚化處理流程：



戴奧辛排放減量對策內容：

- 1.增設廢氣降溫器將集塵器入口排氣溫度降至 185°C。
- 2.增設袋濾式集塵器取代靜電集塵器。

結果：

項 目	改造前	改 造 後	
		計 畫 值	實 測 值
戴奧辛排出濃度 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>	—	—	0.024 0.018
爐出口溫度°C	500~650	950	925 940
CO 排出濃度 ppm	200~300	<100	<10 <10
集塵器入口溫度°C	290~310	185	190 185
燃燒氣體停留時間 sec	0.75	1.0	1.0 1.0

## B 廠基本資料

竣工時間：1980 年 8 月

其餘與 A 廠同

改造前焚化處理流程：與 A 廠同

改造後焚化處理流程：與 A 廠同

戴奧辛排放減量對策內容：

- 1.增設廢氣降溫器將集塵器入口排氣溫度降至 185°C。
- 2.增設袋濾式集塵器取代靜電集塵器。

結果：

項 目	改造前	改 造 後	
		計 畫 值	實 測 值
戴奧辛排出濃度 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>	8.30	—	0.092 0.010
爐出口溫度°C	750~950	800~950	850~950
CO 排出濃度 ppm	200~300	<100	<10
集塵器入口溫度°C	290~310	200	200
燃燒氣體停留時間 sec	0.65	1.0	1.0

## C 廠基本資料

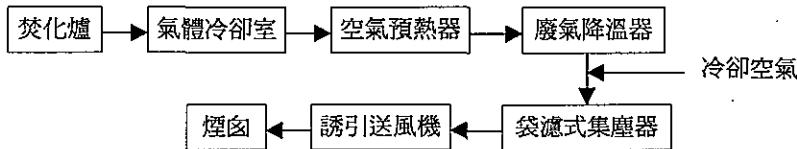
竣工時間：1980 年 8 月

其餘與 A 廠同

## 84 都市垃圾焚化廠戴奧辛排放之控制

改造前焚化處理流程：與 A 廠同

改造後焚化處理流程：



戴奧辛排放減量對策內容：

- 1.集塵器入口排氣溫度降至 200°C 以下。
- 2.增設袋濾式集塵器取代靜電集塵器。
- 3.燃燒設備更新（爐形狀、二次空氣、燃燒室容積加大、燃燒裝置）。

結果：尚未完工

項目	改造前	改造後計畫值
戴奧辛排出濃度 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>	6.2	<0.5 (目標值)
爐出口溫度°C	750~950	800~950
CO 排出濃度 ppm	60~70	<50
集塵器入口溫度°C	280~300	<200
燃燒氣體停留時間 sec	約 0.5	約 1.0

### D 廠基本資料

竣工時間：1978 年 9 月

其餘與 A 廠同

改造前焚化處理流程：與 A 廠同

改造後焚化處理流程：與 C 廠同

戴奧辛排放減量對策內容：

- 1.集塵器入口排氣溫度降至 170°C 。
- 2.增設袋濾式集塵器取代靜電集塵器。
- 3.強化二次空氣送風、增加燃燒室容積。

結果：尚未完工

項 目	改造前	改造後計畫值
戴奧辛排出濃度 ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>	6.1/15.0	<0.5 (目標值)
爐出口溫度°C	750~950	800~950
CO 排出濃度 ppm	平均 100	<50
集塵器入口溫度°C	290~300	<180
燃燒氣體停留時間 sec	約 0.5	約 2.0

廢氣降溫器（驟冷塔，Quench Chamber）設置之目的，除避開戴奧辛合成溫度外並可保護袋濾式集塵器濾布，不同濾布的耐用溫度分別為，聚丙烯 900°C 以下，聚酯 130°C 以下，耐熱耐隆 200°C 以下，玻璃纖維 270°C 以下，而廢氣中含 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、HCl，因此，設備本體及濾袋材質均需具有耐蝕性，處理溫度亦需保持在露點以上。另為使袋濾式集塵器達到去除戴奧辛及有害氣體效果必須於進入集塵器前噴入粉狀活性炭(PAC)及 Ca(OH)<sub>2</sub>，現有的濕式洗煙塔可保留以改善酸性氣體排放至更低濃度。而為避免粉塵濃度分佈變化，使部份粉塵處於爆炸範圍，因此，必要時亦須於袋濾式集塵器前加入粘土(clay)或火山粘土(bentonite)等不燃性 SiO<sub>2</sub> 粉體，予以稀釋防止爆炸與火災發生。

## 七、結 論

都市垃圾焚化廠戴奧辛產生約有三個主要原因(1)垃圾中的 PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 與 PCB 未分解即由焚化廠排放。(2)焚化氣體中的有機物在焚化爐內與氯元素結合形成戴奧辛。(3)PCDD<sub>s</sub>/PCDF<sub>s</sub> 的前驅物如氯酚與氯苯在飛灰中近 300°C 時合成。而這些原因均可以良好的燃燒、降低廢氣集塵時的溫度及採高效率的空氣污染防治設備有效處理戴奧辛至相當低的濃度。具體的做法是對二次燃燒空氣噴嘴位置修正、燃燒室形狀的改造、使用自動燃燒控制系統以促使完全燃燒，降低戴奧辛的形成，並維持 ESP 入口溫度在 240°C 以下，氧氣控制在 8~10% 間，以減少戴奧辛合成，不但可用於新廠建造時的規劃設計，對於既設垃圾焚化廠的適度改造對戴奧辛的減量

排放依然有相當成效，至要達到現行排放標準，以日本經驗而言，先進行排放減量，再採以驟冷塔／袋式集塵器取代 EP 以提高戴奧辛的去除效率必將成為焚化廠的趨勢。另戴奧辛濃度無法連續監測，且人工採樣檢驗所費不貲，但與垃圾焚化廠操作上一般需連續監測之其他參數如 CO、HCl、粒狀污染物、HC、O<sub>2</sub>間的相關性相當具有控制參考價值。

## 參考文獻

- 1.張木彬、李崇漢，「垃圾焚化過程中戴奧辛生成影響因子之回顧」，國立中央大環境工程學刊第三期，1996, 9, P.137～P.152
- 2.饒連財，「環境毒物戴奧辛（Dioxins）之毒理學」，東海大學環境科技研究中心環境保育叢書卷三環境毒物學，1985, 10, P.82～P.87
- 3.Rappe, C., Andersson, P.-A. Bergqvigt, C. Brohede, M. Hansson, L-O. Kjeller, G. Lindstrom, S. Marklund, M. Nygren, S. E. Swanson, M. Tysklind and K. Wiberg, Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofurans. Sources, levels and isomeric pattern in various metrics. Chemosphere 16, P.1603～1618, 1987.
- 4.行政院環境保護署，「垃圾焚化廠與戴奧辛」，1995, 9.
- 5.H. Tejima el, Dioxin control in MSW incineration plant, 第一回廢棄物學會研究發表會講演論文集（日本），P.33-41, 1992。
- 6.淺田 正三，ゴミ焼却炉によるダイオキシン類の発生メカニズムと適正な分析技術について，PPM Vol. 5, P.26～34, 1992
- 7.三川 克彦譯，都市ごみ焼却炉より発生する大氣汚染物質を最小する最適燃焼技術の開発，都市と廃棄物，Vol. 19, No. 10, P.41～51。
- 8.山田 二郎，ダイオキシン類の発生を抑制するための燃焼條件の検討，PPM Vol. 5, P.14～26, 1992。
- 9.竹下 隆三，中小型ごみ焼却炉におけるダイオキシン類生成／排出(2)，第一回廢棄物學會研究發表會講演論文集（日本），P.281～284, 1992。

- 10.M. Hiraoka, S. Sakai & H. Toshida, Japans Guidelines for Controlling Dioxins and Dibenzofurans in Municipal Waste Treatment, Chemosphere, Vol. 25, Nos 7-10, P.1393～1398, 1992.
- 11.Walker B.L., Cooper C. D., Air Pollution Emission Factors for Medical Waste Incinerators, J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 42, No. 6, P.784～791, 1992.
- 12.Bergstrom J.G.T. Warman K., Production and Characterization of Trace Organic Emissions in Sweden, waste Management & Research, 5, P.395～401, 1987.
- 13.Glasser H. el, Analytis of Biomedical Waste Incineration, J. Air Waste Manage. Assoc., Vol.141, No. 9, P.1180～1188, 1991.
- 14.Barniske L., Emission of Trace Organics from Municipal Solid Waste Incinerators-Rationale of National Guidelines in the Federal of Germany, waste Management & Research, 5, P.347～354, 1987.
- 15.Dempsey C. R., Oppelt E.T., Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update, Air & waste Vol. 43, No.1, P.25～73, 1993.
- 16.Altwicker E.R. el, Formation of Precursors to Chlorinated Dioxin/furans under Heterogeneous Conditions, Combustion Society and tech. Vol.88, P.349～368, 1993.
- 17.M. Hiraoka el, Dioxin control in existing MSW incineration plant, The Kyoto Conference on Dioxins Problem of MSW Incineration 1991, P.119～126.
- 18.平岡 正勝, 既設ごみ焼却炉の改善によるダイオキシン類抑制, 第二回廃棄物學會研究發表會講演論文集, P.449～452, 1993。
- 19.竹下 隆三, 中小型ごみ焼却炉におけるダイオキシン類生成／排出(1), 第一回廃棄物學會研究發表會講演論文集(日本), P.277～280, 1992。
- 20.R. Takeshita el, Role of operation conditions in dioxin control of MSW incinerator, The Kyoto Conference on Dioxins Problem of MSW Incineration 1991, P.111～118.
- 21.H. Tejima el, PCDDs, PCDFs emission control by dry scrubbing system, Chemosphere, Vol. 20, Nos. 10-12, pp.1899-1905, 1990.
- 22.Dieter O. Reimann, Dioxin emissions: Possible techniques for maintaining the

- limit of 0.1 ngTEm<sup>-3</sup> (as 1990/91), Waste Management & Research (1992) 10, P.37-46.
- 23.Hans piechura, Peter Zeeb and Richard F. Kwiatkowski, Rotary Kiln Incinerator with New Design for Mercury, Dioxins and NOx Control, The Proceeding of 1994 International Incineration Conference, p.269-271, 1994.
- 24.NOx and dioxin reduction by K. Heeschen, H. Fahlenkamp and K. Horch International Symposium Garbatech (1991), Amsterdam.
- 25.Correspondence with Takuma CO. Ltd. Apr. 1997.