

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以熱電漿技術探討同時處理/回收戴奧辛/汞污染土壤之可 行性

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-041-010-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：施明良

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 28 日

以熱電漿技術探討同時處理/回收戴奧辛/汞 污染土壤之可行性

Treatment/Recovery of Dioxin/Mercury Co-contaminated Soil with Thermal Plasma

計畫編號：NSC 93-2211-E-041-010

執行期限：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

主持人：施明良 嘉南藥理科技大學環境工程學系

一、中文摘要

本研究係利用高溫電漿技術探討同時受戴奧辛及汞污染土壤之處理方法，並瞭解戴奧辛在高溫電漿中之分解反應，及經由高溫形成熔渣之戴奧辛與汞濃度的轉移趨勢，以期達到台灣法規之標準(戴奧辛 < 1000 ng I-TEQ/kg 與總汞 < 20 mg/kg；TCLP < 0.2 mg/L)。研究時選擇操作功率與熔融時間作為主要參數，操作功率介於 1600W~3600W，熔融時間以 5 min 與 10 min 為基準。在重金屬污染之土壤中，由於汞之蒸汽壓較其他重金屬高，如以高溫方式處理重金屬污染土壤時，元素汞將從土壤中揮發出來而隨尾氣排出，因此，本研究同時也評估尾氣戴奧辛與元素汞之特性。高溫電漿形成之玻璃化熔渣具有無害及安定之特性，本研究也分析其再利用性之最佳條件。最後，建立高溫電漿處理污染土壤之最佳操作參數。

關鍵詞：電漿、戴奧辛、汞、土壤、處理

Abstract

A thermal plasma technology will be developed and chose to treat the dioxin and mercury co-contaminated soil. The main target of this work is to test if the dioxin can be completely destroyed in thermal plasma and produced slag fulfilled the requirements in Taiwan (Dioxin < 1000 ng I-TEQ/kg and Hg < 20 mg/kg; TCLP < 0.2 mg/L). Experimental parameters include input power (1600W~3600W) and operational time (5 min and 10 min). Meanwhile, mercury is one of the heavy metals with high vapor pressure and tends to go into the exhaust gas after thermal treatment. Hence, the characteristics of element mercury and dioxins in outlet gas were evaluated. In addition, vitrified slag produced from plasma treatment was evaluated for converting into useful products. Finally, the basic operational parameters of thermal plasma for contaminated soil treatment in one step were built.

Keywords: thermal plasma, dioxin, mercury, soil, treatment

二、緣由與目的

許多含氯農藥污染場址被發現時，通常也發現含有高濃度戴奧辛污染物，其原因是製造含氯農藥時，戴奧辛是其製程之副產物所致【1】。此外，也有場址除了戴奧辛污染外，同時還受到重金屬之污染，讓整治土壤工作變得更加複雜與困難。另一方面，都市垃圾焚化爐於燃燒過程中產生之飛灰也發現有戴奧辛與重金屬之排放風險【2-4】。許多學者發現，戴奧辛可從飛灰或是土壤中，藉由雨水沖刷過程而流入河川或是湖泊中【5-7】，因此，如果沒有適當處理這些污染物，將對環境造成嚴重之影響。

加熱技術可用來處理受重金屬、PCBs、PAHs、PCDD/Fs 等之環境污染【8-15】，例如利用非熱電漿處理設備之戴奧辛破壞去除率可達 81%【16】。加熱方式可分為燃燒與非燃燒兩部分，然而這些處理技術都面臨必須將廢棄物先行分離或是體積減量不足之困擾。高溫玻璃化處理法除了可破壞含氯有機物外，玻璃化也可達到較佳減容與減重效果，並且有效減少有害物質之毒性溶出風險。但是玻璃化處理過程當中，熔點較低之重金屬如 Pb、Zn、Cd 等與含氯有機化合物可能會揮發於氣相中，特別是 Hg 與 As 具有較高蒸氣壓之重金屬，於高溫處理過程當中容易經由氣體揮發。而揮發性/半揮發性之有機物可能在處理過程開始即揮發逸散出來，使得處理效果變差【17】，因此，傳統上必須在尾氣端加上活性碳及濾袋或是洗滌方式加以處理。然而高溫電漿玻璃化處理技術將可解決上述問題，傳統熱處理溫度約為 800~1200°C，而高溫電漿之溫度可達 3000°C 以上，雖然高溫電漿技術於熱處理過程中較傳統高溫處理耗能量，但處理成效卻遠優於傳統熱

處理方式，且產物同時具有回收與再利用之價值【18-19】。因此，本研究將運用高溫電漿方法，同時處理戴奧辛與汞污染之土壤。

三、研究方法

1. 高溫電漿熔融設備

本高溫電漿熔融系統以氫氣作為載流氣體，進流量為 0.5~1.5 L/min，並以迴水式水冷系統作為電漿火炬內部冷卻方式。高溫電漿熔融系統可分為傳輸型(transferred)與非傳輸型(non-transferred)兩種模式，傳輸型之電源接於電極與基板(不銹鋼板)之間，非傳輸型之電源接於電極與火咀之間。非傳輸型電漿中心溫度可高達 4,000~10,000°C，而傳輸型電漿中心溫度可高達 15,000~20,000°C。本研究係採用非傳輸型作為操作方式，實驗時以不銹鋼板做為樣品之載板，電漿火炬槍體內部為鎢電極(鎢棒)，火炬出口為銅質之火咀。

2. 樣品製備與分析

土壤樣品之採樣方法參考標準方法 NIEA S102.60B 與 NIEA A807.72C，於採樣時先將大型固體物去除(如樹枝、落葉等)，並於高溫電漿處理前，以加壓成型器壓製成 15g 錠狀。土壤中汞之毒性特性溶出程序(TCLP) 參考標準方法 NIEA R201.13C；土壤中汞之總量分析採參考標準方法 NIEA R353.00C；土壤之酸鹼值測定參考標準方法 NIEA S410.60T；土壤之減重比計算如下：

$$\text{減重比} = \frac{\text{土壤原始重量}(W_0)}{\text{熔渣重量}(W_1)}$$

熔渣之外觀表面以多功能掃描式電子顯微鏡(M-SEM)觀察，儀器主要功能在研究物體表面之顯微結構分析。

四、結果與討論

1. 土壤與電漿熔渣特性

本研究之土壤外觀呈棕黑色，經測得之含水率為 28%，pH 為 7.14。原始土壤之粒徑分佈如表 1 所示，其粒徑範圍主要分佈於 0.42~2.00 mm 之間，約佔 68.4%。經高溫電漿處理之減重比介於 1.61~2.23 之間，且當功率高於 2400W 時，可達到較佳之減重比，介於 2.04~2.23 之間。

表 1. 原始土壤粒徑分佈

| 篩號 (mesh) | 粒徑範圍 (mm) | 粒徑中值 (μm) | 分佈重量 百分比 (%) | 累積重量 百分比 (%) |
|--------------|--------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| >#4 | >4.760 | 4,760 | 2.5 | 2.5 |
| #4-#10 | 2.00-4.760 | 3,380 | 15.6 | 18.1 |
| #10-#20 | 0.840-2.00 | 1,421 | 16.5 | 34.6 |
| #20-#40 | 0.42-0.840 | 630.5 | 13.4 | 48.0 |
| #40-#100 | 0.149-0.420 | 284.5 | 22.9 | 70.9 |
| #100-#200 | 0.0074-0.149 | 111.5 | 12.4 | 83.3 |
| >#200 | <0.074 | 37.00 | 16.9 | 100 |

為了解土壤經高溫電漿處理前後之表面結構，因此，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行土壤與熔渣表面結構分析，原始土壤經 1000 倍與 3000 倍掃描結果，顯示原始土壤為不規則之粒狀物，具有孔隙大、結構鬆散之表面特徵。經高溫電漿於功率 1600W 與 2400W 處理後，土壤呈表面熔融狀態，熔渣尚具些微鬆散之結構，當功率提高至 3600W 時，熔渣塊呈現表面平整，且無孔隙之結構。原始土壤與熔渣以比表面積分析儀(BET)分析，結果顯示原始土壤之比表面積為 93.07 m²/g，但經由高溫電漿處理後，熔渣之比表面積明顯降低，在功率於 1600W 時，比表面積介於 22.29~65.25 m²/g 之間；於功率 2400W 時，比表面積介於 1.10~28.62 m²/g 之間；於功率 3600W 時，比表面積介於 0.06~0.24 m²/g 之間。可知當功率提高至 3600W 時，比表面積小於 1，熔渣幾乎可達到無孔隙結構。

2. 土壤與熔渣中汞分析

本研究主要探討電漿之輸出功率與熔融時間作為處理汞污染土壤之實驗參數。電漿輸出功率分別為 1600W、2400W 與 3600W，熔融時間則設定為 5min 與 10min。研究發現，當輸入功率小於 3600W，且熔融時間為 5min 時，土壤僅達表面熔融狀態，如果熔融時間增加為 10min 時，土壤可達完全熔融之狀態，原始土壤 Hg 之濃度極高，總量達 24020 mg/kg，經由電漿處理後發現功率與時間兩參數對處理效果有極大之影響，即與電漿輸入土壤之能量有關。低功率下(1600W)處理 5min，總汞去除率只達到~40%，相同功率下，將處理時間增加至 10min，總汞去除率可增加至~92%。如果功率提升至 2400W 以上，總汞去除率則可提升至~99%以上，再增加處理時間或是提高功率，總汞去除率則可達到 99.9% 以上。由於低功率與較短之處理

時間情況下，電漿能量只能達到土壤表面，因此，可觀察到只有土壤樣品表面被熔融玻璃化；當處理時間增加，電漿能量可由土壤表面傳導致內部而增加處理效果。因此，電漿能量(功率與時間乘積)與總汞處理效率呈現正相關之影響。依事業廢棄物毒性溶出標準規定，Hg之溶出標準不得超過 0.2 mg/L，而本研究發現當電漿能量不足時，土壤樣品僅有表面熔融，因此，低功率與短處理時間之溶渣，其 TCLP 溶出濃度超過法規標準，當電漿能量充足時，土壤樣品從表面至內部皆可被熔融玻璃化，因此，其 TCLP 溶出濃度皆符合規定之 0.2 mg/L。

3. 土壤與熔渣之戴奧辛分析

3-1 PCDD/Fs 濃度分析

原始土壤 PCDD/Fs 濃度為 1,939,347 ng/kg，I-TEQ 濃度為 41,041 ng/kg，其中 PCDDs 濃度為 1,287,833 ng/kg，PCDFs 濃度為 651,514 ng/kg，PCDDs/PCDFs 比值為 1.98。與老舊焚化爐飛灰中 PCDD/Fs 濃度接近，但較新焚化爐(含新污染防治設備)飛灰中 PCDD/Fs 濃度高出 10~100 倍【20】。

土壤樣品經高溫電漿輸入功率為 1600W 處理後，熔渣 PCDD/Fs 濃度降低為 1355 ng/kg，其中 PCDDs 濃度為 730 ng/kg，PCDFs 濃度為 624 ng/kg，PCDD/Fs 濃度去除率為 99.9302%，而 I-TEQ 濃度降為 5.20 ng/kg，去除率為 99.9873%；當功率升高為 3600W，熔渣 PCDD/Fs 濃度只剩下 0.234 ng/kg，其中 PCDDs 濃度為 0.141 ng/kg，PCDFs 濃度為 0.093 ng/kg，PCDD/Fs 去除率高達 99.999%，而 I-TEQ 濃度降為 0.0012 ng/kg，去除率也高達 99.999%。

污染土壤經高溫電漿處理所排放之廢氣包括氣相與粒狀物相兩部份。經 1600W 與 3600W 電漿處理之氣相 PCDD/Fs 濃度分別為 323.2 與 423.5 pg/Nm³，可知高功率處理後，雖然氣相 PCDD/Fs 濃度之去除效果較佳，但與低功率與結果接近。在粒狀物相 PCDD/Fs 濃度方面，經 1600W 與 3600W 熱電漿處理之粒狀物相 PCDD/Fs 濃度分別為 17138 與 12055 pg/Nm³，高、低功率處理效果也相當接近。戴奧辛污染土壤於電漿中以瞬間高溫處理時，部份土壤內部或底層中之 PCDD/Fs 未直接接觸到電漿，卻可藉由熱傳導作用而逸散至廢氣中，因此，可推測雖然將電漿功率提高至兩倍以上，但由於廢氣中部分氣相與粒狀物相

PCDD/Fs 為未直接接觸到電漿，造成氣相與粒狀物相 PCDD/Fs 濃度並無明顯差異。

3-2 PCDD/Fs 之特徵剖面

由土壤與熔渣之 17 種 2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs 特徵剖面發現，土壤 PCDD/Fs 濃度百分比主要分佈於 OCDD 與 OCDF，分別佔總 PCDD/Fs 濃度之 58.0% 與 14.8%，而 I-TEQ 濃度百分比主要分佈於 2,3,4,7,8-PeCDF，佔總 I-TEQ 濃度之 42.5%；污染土壤經低功率(1600W)與高功率(3200W)電漿處理後，PCDD/Fs 濃度百分比仍以 OCDD 與 OCDF 為主，高氯數之 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 與低氯數之 PCDDs 等之 PCDD/Fs 濃度百分比有減低趨勢，而高氯數之 OCDD 經由電漿處理後濃度百分比則有增加現象。

I-TEQ 特徵剖面部份，污染土壤經由電漿處理後 I-TEQ 濃度百分比仍以 2,3,4,7,8-PeCDF 佔最高為 25.2%，其中 PCDDs、高氯數之 1,2,3,4,7,8,9-PeCDF 與 OCDF 之 I-TEQ 濃度百分比皆有升高趨勢，但是低氯數之 PCDFs 之 I-TEQ 濃度百分比則有降低現象。

廢氣中氣相 PCDD/Fs 特徵剖面部分，以高功率及低功率電漿處理結果類似，其 PCDD/Fs 濃度百分比皆以 OCDD 與 2,3,7,8-TeCDF 為主，而 I-TEQ 百分比主要物種為 2,3,7,8-TeCDD 與 2,3,7,8-TeCDF。粒狀物相之特徵剖面在不同電漿功率下，I-TEQ 百分比特徵剖面類似，其濃度百分比皆以 OCDD 為主，約佔 70%，而 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 與 OCDF 分別佔 10% 與 20%。但與原始土壤及熔渣之 I-TEQ 特徵剖面則有所不同，其中以 2,3,4,7,8-PeCDF 於粒狀物相中之 I-TEQ 百分比較原始土壤及熔渣中要減少 10~20%，顯示電漿處理後，粒狀物相之 PCDD/Fs 特徵已改變，與原始土壤中之 PCDD/Fs 特徵不同。

五、計畫成果自評

本研究發現高溫電漿在適當能量下可將戴奧辛與汞污染土壤同時處理至符合土壤法規標準，並且產生之熔渣也具有無孔隙與耐壓特性，可作為回收再利用之資材。然而在尾氣排放部分，由於電漿與廢氣直接接觸比例較低，因此，只能在預期效果上下徘徊。將來如能在電漿設備設計上作一調整，應該能夠超出預期目標許多。

六、参考文献

1. Priha, E.; Ahonen, I.; Oksa, P. 2001 Control of Chemical Risks During the Treatment of Soil Contaminated with Chlorophenol, Creosote and Copper-Chrome-Arsenic-Wood Preservatives. *Am. J. Ind. Med.* 39, 402-409.
2. Izumikawa, C. 1996, Metal Recovery from Fly Ash Generated from Vitrification Process for MSW Ash. *Waste Manage.* 16, 501-507
3. Ecke, H.; Sakannkura, H.; Matsuto, T.; Tanaka, N.; Lagerkvist, A. 2000, State-of-the-art Treatment Processes for Municipal Solid Waste Incineration Residues in Japan. *Waste Manage. Res.* 18, 41-51
4. Ward, D. B.; Goh, P. J.; Clarkson, P. J.; Lee, P. H.; Nasserzadeh, V.; Swtthenbank, J. 2002, A Novel Energy-Efficient Process Utilizing Regenerative Burners for the Detoxification of Fly Ash. *Trans. IChemE* 80, B, 315-324
5. Kim, Y. J.; Lee, D. H.; Osako, M. 2002, Effect of Dissolved Humic Matters on the Leachability of PCDD/F from Fly Ash-Laboratory Experiment Using Aldrich Humic Acid. *Chemosphere* 47, 599-605
6. Takeshita, R.; Akimoto, Y. 1991, Leaching of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Debenzofuran in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators to a Water System. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* 21, 245-252
7. Shimizu, Y.; Sato, K.; Kim, S.; Suzuki, T.; Takamatu, M.; Nakamura, M.; Yabushita, H. Yamamoto, T.; Murata, Hiroshi. 2003 Distribution of Dioxins and the Relevance to Soil Characteristics in the Yasu River. *Asian-Pacific Regional Conference on Practical Environmental Technologies*, Dec. 18~21, 2003, Tainan, Taiwan
8. Izumikawa, C. 1996, Metal Recovery from Fly Ash Generated from Vitrification Process for MSW Ash. *Waste Manage.* 16, 501-507
9. Jones, D. A.; Lelyveld, T. P.; Mavrofidis, S. D.; Kingman, S. W.; Miles, N. J. 2002, Microwave Heating Application in Environment Engineering- A Review. *Res. Conser. Rec.* 34, 75-90
10. Reed, G. P.; Ergüdenler, A.; Grace, J. R.; Watkinson, A. P.; Herod, A. A.; Dugwell, D.; Kandiyuti, R. 2001, Control of Gasifier Mercury Emissions in a Hot Gas Filter: the Effect of Temperature. *Fuel* 80, 623-634
11. Fox, R. D.; Alperin, E. S.; Huls, H. H. 1991, Thermal Treatment for the Removal of PCBs and Other Organics from Soil. *Environ. Prog.* 10, 40-44
12. Mino, Y.; Moriyama, Y. 2001, Possible Remediation of Dioxin-Polluted Soil by Steam Distillation. *Chem. Pharm. Bulle.* 49, 1050-1051
13. Kasai, E.; Harjanto, S.; Terui, T.; Nakamura, T.; Waseda, Y. 2000, Thermal Remediation of PCDD/Fs Contaminated Soil by Zone Combustion Process. *Chemosphere* 41, 857-864
14. Harjanto, S.; Kasai, E.; Terui, T.; Nakamura, T. Behavior of Dioxin During Thermal Remediation in the Zone Combustion Process. *Chemosphere* 2002, 47, 687-693
15. Harjanto, S.; Kasai, E.; Terui, T.; Nakamura, T. 2002, Formation and Transport of PCDD/Fs in the Packed Bed of Soil Containing Organic Chloride During a Thermal Remediation Process. *Chemosphere* 49, 217-224
16. Y.X. Zhou ; P. Yan ; Z.X. Cheng ; M. Nifuku ; X.D. Liang ; Z.C. Guan. 2003, Application of non-thermal plasma on toxic removal of dioxin-contained fly ash, *Powder Technology* 135-136, 345-353
17. Izumikawa, C. 1996, Metal Recovery from Fly Ash Generated from Vitrification Process for MSW Ash. *Waste Manage.* 16, 501-507
18. Leech, P. W. 1998, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, pp.2037-2041
19. Boenig, H. *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Technomic Publishing Co., Inc., 1998
20. Chang, M. C.; Chung, Y. T. 1998, Dioxin Contents in Fly Ashes of MSW Incineration in Taiwan. *Chemosphere*, 36, 1959-1968.