

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

整合型計畫：石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究
(整合型計劃第二年)

子計畫：石化產業排放衍生性二元酸之生成變易探討

子計畫：高周波電漿結合觸媒還原處理二氧化硫之研究

子計畫：石化廠區有害空氣污染物之來源鑑別-網格模式驗證

計畫類別：☐個別型計畫 ☒整合型計畫

計畫編號：CNEE 94-05

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人(1/3)：蔡瀛逸

子計畫主持人(2/3)：施明良

子計畫主持人(3/3)：米孝萱

石化廠區有害空氣污染物之來源鑑別-網格模式驗證

計畫參與人員：翁子翔、簡偉庭、翁耀德、陳博泰、楊昆霖、彭企殿

中華民國 95 年 2 月 27 日

整合成果摘要

石化廠區鄰近空氣品質受石化廠污染排放影響甚鉅，針對石化廠污染排放之研究多探討管道排放與污染控制技術，對於周界大氣污染負荷與空間分布關聯亦僅著墨於特殊氣體與揮發性有機物，但對於微量有害空氣污染物之時空解析並無確切之關連分析，而二元酸及二氧化硫的污染來源即是石化燃料燃燒，本研究整合石化產業排放衍生性二元酸的探討，並探討來自於石化工業製程及排放廢氣之二氧化硫的電漿處理，最後以網格模式驗證石化廠區之污染來源。其中 PM_{2.5} 或 PM₁₀ 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度 0.8—1% 的含量。

其中氣膠二元有機酸含量以 oxalic acid 為最大量。在高污染時期，在 PM_{2.5} 或 PM₁₀ 氣膠二元酸主要轉化成 oxalic acid，其所佔總分析之二元酸的比例，從非高污染時期的 69%，上升至 73—80%，顯示高碳數的二元有機酸在大氣中裂解，最後轉化為二個碳鍵(C₂)之 oxalic acid 的最終產物。

此外，以適當之電漿操作參數，可提高污染物轉化率、減低毒性副產物，還原二氧化硫為元素硫。由污染網格模式顯示監測站之總多環芳香烴化合物周界濃度介於 71.6—218 ng/m³，平均值為 132 ng/m³。

總 BaP_{eq} 則介於 4.24—5.70 ng/m³，平均為 4.76 ng/m³。研究結果顯示，石化廠區周界空氣的確受廠區廢氣排放之影響，但密集交通源之 PAH 貢獻量亦佔相當比例，就本研究之結果整體而言污染影響程度並不明顯，均屬背景條件。

子計畫(1/3) 石化產業排放衍生性二元酸之生成變異探討

子計畫主持人：蔡瀛逸

計畫參與人員：翁子翔、簡偉庭

一、中文摘要

二元酸的污染來源主要為石化燃料及生物質燃燒等原生性污染，與人為及生物源的有機前驅物的光化反應導致之二次污染。本研究探討受石化產業影響之大氣環境在不同污染時期之氣膠溶解性無機鹽類與二元酸之濃度變異，結果顯示氣膠組成， $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$ 或 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NH}_4^+$ 之趨勢一直是南台灣大氣氣膠組成之特性。

然而在高污染時期，代表交通排放之 NO_3^- 污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。 $\text{PM}_{2.5}$ 或 PM_{10} 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度 0.8—1% 的含量。其中氣膠二元有機酸含量以 oxalic acid 為最大量。在高污染時期，在 $\text{PM}_{2.5}$ 或 PM_{10} 氣膠二元酸主要轉化成 oxalic acid，其所佔總分析之二元酸的比例，從非高污染時期的 69%，上升至 73—80%，顯示高碳數的二元有機酸在大氣中裂解，最後轉化為二個碳鍵(C2)之 oxalic acid 的最終產物。本研究結果，可提供空品模式模擬之參考。

關鍵詞：石化燃料、乙二酸、丙二酸、丁二酸、日夜濃度

Abstract

Dicarboxylic acids are ubiquitous in the troposphere and one of important organic matters, resulting from marine pathway, fossil fuel burning, biomass burning, cooking, forest biosource and anthropogenic emissions. This study focused on the concentration variations of water-soluble inorganic species and dicarboxylic acids in aerosol during different air quality -periods. The results reveal the concentration of SO_4^{2-} always exceeded contents of NO_3^- and NH_4^+ within both fine and coarse fractions. However, the increase of NO_3^- , presenting the traffic emission, was significant during the period of episode. The percentage contribution of dicarboxylic acids in both $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} was 0.8-1.0 % by mass. Oxalic acid was the biggest single dicarboxylic acids. During the episode, the transformation percentage of dicarboxylic acids in both $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} increased significantly. The percent of oxalic acid in measured dicarboxylic acids raised from 69 % during non-episode to be 73-80 % during episode, indicating the more carbon-bonding dicarboxylic acids decomposed to be 2

carbon-bonding products, oxalic acid during the period of episode. These results can offer the estimation for air quality model application. Keywords: fossil fuel burning, oxalic acid, malonic acid, succinic acids, diurnal variations.

一、緣由與目的物源的有機前驅物的光化反應導致之二次污染(Chebby and Carlier, 1996)，此二元酸二元酸的污染來源主要為石化燃料及的二次污染源之所以重要，乃是二元酸因

生物質量燃燒等原生性污染，與人為及生芳香族碳氫化合物及烷烯炔類的光化反應所產生(Kalberer et al., 2000)。石化燃料中的汽油成分其有機物在大氣中經由光化反應間接形成 succinic(C4)、malonic(C3)、oxalic(C2) 等不同碳數之二元有機酸(Hatakeyama et al., 1987)；而來自於海洋飛沫之不飽和脂肪酸也經由 O₃ 混合及光化分解後間接分解為 2 個碳至 9 個碳不等之單元酸及二元酸(Kawamura et al., 1996)。

二元酸貢獻在都市及半都會地區氣膠總碳量的 1-3%，而在偏遠海岸環境則可達 10%，隨地點的不同則含量互異(Khwaja, 1995；Kawamura and Sakaguchi, 1999)。在中國南京地區，二元酸貢獻在氣膠總碳量則達 3-8% (Wang et al., 2002)。這些二元酸中，一般以草酸(oxalate)為主要物種，依序為縮蘋果酸(malonate) 及琥珀酸

succinate) (Kawamura et al., 1996)。其中草酸在偏遠環境，濃度介於 10-50 ng m⁻³，至於都市地區可達到 900 ng m⁻³ 的濃度(Kawamura and Sakaguchi, 1999)。

由上述的文獻探討均顯示氣膠二元酸的組成特性與生成在大氣環境的重要性。因此，本研究針對南台灣石化產業所會影響地區之大氣 PM_{2.5} 及 PM_{2.5-10} 氣膠溶解性無機鹽類與二元酸之濃度分布，探討在光化環境下，氣膠二元酸之生成及轉化特性。

二、研究方法

2.1 現地採樣

2.1.1. 都會與沿海氣膠之採樣本研究之採樣地點在台南仁德的嘉南藥理科技大學活動中心頂樓，離地面高度約 15 公尺，距離 1 號省道約 500 公尺，鄰近保安工業區及石化區。為瞭解氣膠二元酸日夜之濃度變化，本研究以多功能固/ 氣分離採樣器(Versatile Air Pollutant Sampler, VAPS, URG-3000K) 分別收集 PM_{2.5-10} 及 PM_{2.5} 之微粒，抽氣流量分別為 2.0 Lpm (PM_{2.5-10})及 15.0 Lpm (PM_{2.5})。

2.1.2. 採樣前樣品之調理

採集之氣膠微粒濾紙之重量以 Metler AT261 Delta 5 位數分析天秤及 Sartorius CP2P 之 6 位數微量天秤稱之。最後將微粒濾紙置入 4 °C 之低溫冷藏箱中，減少微粒中較易揮發之離子成份及有機酸之漏失，待分析氣

膠水溶性陰陽離子及有機酸時用之。

2.1.3. 微粒之化學成份分析

將採集之濾紙放入 PE 瓶中加入 10.0 ml 之純水，封緊瓶口，置入震盪機(Yihder TS-500)振盪萃取 90 分鐘，再以 0.2 μm 之醋酸纖維濾紙過濾，立刻將濾液注入 gradient pump (Dionex GP50)之 IC (Dionex DX-600)中進行分析，其中管柱為 AS11 規格為 250×4mm ID，anion suppression system (ASRS-ultra)，流洗液為 NaOH 水溶性溶液及 MeOH，注入量為 1000 μL ，分析樣品中二元有機酸，包括 succinic acid、malic acid、malonic acid、tartaric acid、maleic acid、oxalic acid 等六種二元酸之含量。

Table 1 為流洗液之條件。

剩下之濾液，再分析水溶性陰、陽離子包括 F⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ (Tsai and Kuo, 2005)。剩下之濾液，再利用 Ion Pac CS12A，CG12A (4 mm)，流洗液為 20 mM MSA，流速為 0.5 mL/min，測定陽離子。

三、結果與討論

3.1

不同污染時期 PM₁₀ 無機成分組成高污染時期及非高污染時期，PM_{2.5} 及 PM₁₀ 水溶性成份佔大氣氣膠質量濃度之百分比如圖 1 至圖 2 所示。由非高污染時期之 PM₁₀ 微粒的組成(圖 1)，發現在台南地區氣膠含量中之無機

鹽類所佔比例以 SO₄²⁻最大，其次為 NO₃⁻，再次者為 NH₄⁺，因採樣地區較靠海邊，亦可觀察到其他無機鹽類分佈於 PM_{2.5} 微粒之含量。

3.2

不同污染時期 PM₁₀ 有機成分組成在佔氣膠質量濃度 1%的二元酸含量，又以 oxalic acid 之含量為最多，其次為 succinic acid，再次者為 malonic acid。在高污染時期之 PM₁₀ 微粒(圖 2)，其無機鹽類中各光化物種(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)成份分佈濃度為主要，然而 PM₁₀ 之 NO₃⁻濃度增加之趨勢與 PM_{2.5} 之 NO₃⁻濃度趨勢相似均明顯上升，但 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 之 SO₄²⁻濃度比例反而下降，顯示高污染時期，代表交通排放之污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。

3.3

不同污染時期 PM₁₀ 塵土成分組成高污染時期，無論在 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 中，其 Mg²⁺、Ca²⁺二種成份比例有較非高污染時期明顯下降之變異，其因乃 Mg²⁺、Ca²⁺二種成份之來源主要為自然界之海洋飛沫及地殼元素之排放，在高污染時期時，因其他光化產物的增加，貢獻在氣膠質量濃度，導致 Mg²⁺、Ca²⁺二種成份在高污染時期其所佔氣膠質量濃度比例下降。

此外，高污染時期，Cl⁻、K⁺及 NH₄⁺佔 PM₁₀ 質量濃度比例亦較非高污染時期之比例為高，且其三者之間的濃度相關係數均高於 0.8 以上，顯示高污染時期，氣膠污染的貢獻來源尚包括露天農廢燃燒所排放微粒。

3.4

不同污染時期PM10 組成綜合比較在非高污染時期，PM10 之二元酸總量僅略高於PM2.5 微粒，且二元酸之分佈百分比中，六種二元酸成分總量所佔PM2.5 質量濃度之比例($1.00 \pm 0.48\%$)略高於六種二元酸成分總量在PM10 微粒之質量比例($0.86 \pm 0.42\%$)，其中oxalic acid 所佔比例最高，約佔總分析之二元酸的69%，顯示oxalic acid 為高分子量有機物種光化降解的最終產物。

在高污染時期之二元有機酸之總量佔PM10 質量濃度之比例($0.82 \pm 0.27\%$)較非高污染時期略為下降。但分佈於其中之二元酸物種之含量比例，以malic acid、maleic acid 及oxalic acid 所佔比例都有上升之趨勢，其中oxalic acid 佔總分析之二元酸的73%，較非高污染時期的69%高，尤其在PM2.5 氣膠，其oxalic acid 佔總分析之二元酸比例由非污染時期的69%，大幅增高至80%。Oxalic acid 之污染來源除了上述所指出的人為污染外，在海洋飛沫及土壤所釋放之有機酸成分，都含有大量之oxalic acid。在高污染時期之PM2.5 氣膠，二元酸大量轉化成oxalic acid，而succinic acid 和malonic acid，合佔總分析之二元酸的11%，兩者在非高污染時期，合佔總分析之二元酸的22%。從比例變異之結果顯示，高污染時期氣膠二元酸大量石化產物光化裂解並轉化成oxalic acid 成為最終產物。

此外，非高污染時期，平均混合層高度為 $320.2 \pm 273.8\text{m}$ ，而高污

染時期平均混合層高度為 $277.0 \pm 176.8\text{m}$ ，顯示在高污染時期大氣混合層轉低，導致區域性的污染物無法達到擴散而累積在當地。

四、結論

南台灣石化產業影響區域之環境PM2.5 及PM2.5-10 氣膠溶解性無機鹽類與二元酸，無論是高污染時期或非高污染時期，氣膠組成中， $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$ 或 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NH}_4^+$ 之趨勢一直是南台灣氣膠組成之特性。然而在高污染時期PM10 之 NO_3^- 濃度增加之趨勢與PM2.5 之 NO_3^- 濃度趨勢相似，均較非高污染時期明顯上升，顯示高污染時期，代表交通排放之污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。PM2.5 或PM10 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度0.8—1%的含量。南台灣郊區之氣膠二元有機酸含量以oxalic acid 為最大量，succinic acid 次之，再其次為malonic acid，相較於其他各地，oxalic acid、succinic acid 及malonic acid 亦為大氣氣膠中二元有機酸最主要之成分，顯示二元有機酸之碳鍵裂解經歷四個碳鍵(C4) 及三個碳鍵(C3)，最後轉化為二個碳鍵(C2)之oxalic acid 成為最終產物，此種氣膠二元酸濃度的變異在高污染時期尤為明顯。本研究結果，可提供空品模式模擬之參考。

五、參考文獻

1. Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment* 30, 4233-4249.
2. Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H., Akimoto, H., 1987. Identification of C2-C10 ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid and C2-C3 α -dicarbonyls. *Environmental Science and Technology* 21, 52-63.
3. alberer, M., Yu, J., Cocker, R.G., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2000. Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. *Environmental Science and Technology* 34, 3
4. 4894-4901. 4. Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment* 30, 1709-1722.
5. Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research* 104, 3501-3509.
6. Khwaja, H.A., 1995. Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and Related Compounds at a Semiurban Site. *Atmospheric Environment* 29, 127-139.
7. Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM10 and PM2.5 aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 36, 1941-1950. PM10 mass concentration: $95.2 \pm 26.9 \mu\text{g m}^{-3}$

圖 1. 非高污染時期大氣 PM10 氣膠中之各成分所佔之百分比
PM10 mass concentration: $110.8 \pm 24.9 \mu\text{g m}^{-3}$

圖 2. 高污染時期大氣 PM10 氣膠中之各成分所佔之百分比

Sodium (4.40 ± 3.22)% Others (40.95 ± 16.48)% Sulfate (16.67 ± 9.33)% Dicarboxylic acid (0.86 ± 0.42)% Nitrate (10.29 ± 5.36)% Bromine (0.92 ± 1.03)% Nitrite (2.16 ± 3.51)% Chloride (4.42 ± 1.83)% Fluorine (1.30 ± 1.26)% Calcium (3.01 ± 0.80)% Ammonium (9.42 ± 3.18)% Potassium (3.25 ± 1.26)% Magnesium (2.37 ± 0.83)% Oxalic acid (69.21 ± 39.60)% Maleic acid (2.23 ± 1.97)% Tartaric acid (0.76 ± 0.81)% Malonic acid (10.03 ± 5.39)% Malic acid (5.95 ± 3.32)% Succinic acid (11.81 ± 6.77)% Oxalic acid (72.66 ± 26.18)% Maleic acid (4.56 ± 3.33)% Tartaric acid (0.541 ± 0.66)% Malonic acid (8.69 ± 3.39)% Malic acid (6.18 ± 2.46)% Succinic acid (7.373 ± 2.98)% Sodium (4.73 ± 1.08)% Others (42.62 ± 14.75)% Sulfate

(13.55±4.39)% Dicarboxylic acid
 (0.82±0.27)% Nitrate
 (12.09±8.04)% Bromine
 (0.68±0.84)% Nitrite
 (1.14±0.75)% Chloride
 (5.84±1.25)% Fluorine
 (0.93±1.08)% Calcium
 (2.47±0.83)% Ammonium
 (9.56±3.37)% Potassium
 (3.28±0.99)% Magnesium
 (2.29±0.27)%
 PM2.5 mass concentration:
 56.2±16.2 µg m-3

圖 3. 非高污染時期大氣 PM2.5
 氣膠中之各成分所佔之百分比
 PM2.5 mass concentration:
 72.9±15.5 µg m-3
 圖 4. 高污染時期大氣 PM2.5 氣膠中之各成分
 所佔之百分比
 Sodium
 (2.68±3.87)% Others
 (49.16±20.27)% Sulfate
 (18.33±11.30)% Dicarboxylic acid
 (1.00±0.48)% Nitrate
 (9.96±6.41)% Bromine
 (0.15±0.21)% Nitrite
 (1.62±4.22)% Chloride
 (3.00±2.09)% Fluorine
 (0.09±0.12)% Calcium
 (1.16±0.30)% Ammonium

(10.14±3.81)% Potassium
 (2.45±1.53)% Magnesium
 (0.28±0.10)% Succinic acid
 (11.80±6.85)% Malic acid
 (5.90±3.35)% Malonic acid
 (9.92±5.45)% Tartaric acid
 (0.70±0.81)% Maleic acid
 (2.15±2.03)% Oxalic acid
 (69.53±39.84)% Sodium
 (2.18±0.68)% Others
 4.75±13.60)% Sulfate
 (15.44±6.34)% Dicarboxylic acid
 (1.01±0.59)% Nitrate
 (11.55±6.43)% Bromine
 (0.04±0.08)% Nitrite
 (0.24±0.17)% Chloride
 (3.20±1.45)% Fluorine
 (0.05±0.09)% Calcium
 (0.54±0.15)% Ammonium
 (9.17±3.12)% Potassium
 1.33±0.90)% Magnesium
 (0.17±0.07)% Succinic acid
 (6.78±2.78)% Malic acid
 (4.69±2.64)% Malonic acid
 (5.44±1.86)% Tartaric acid
 (0.52±0.64)% Maleic acid
 (2.91±2.92)% Oxalic acid
 (79.66±54.27)%

子計畫(2/3) 高週波電漿結合觸媒還原處理二氧化硫之研究

子計畫主持人：施明良

計畫參與人員：翁耀德、陳博泰

中文摘要

二氧化硫普通來自於石化工業製程及排放廢氣，是酸雨主要來源。因此，如何以更有效及經濟性之技術處理、破壞或轉化這些毒性物質，以避免其流佈於環境中，一直是學者研究之焦點。

本計畫利用微波電漿系統，於設計粉末活性碳進料及活性碳床系統，利用電漿產生活化高能物種，還原二氧化硫為元素硫。研究目的在於建立適當之電漿操作參數，以提高污染物轉化率、減低毒性副產物，並探討固相物之表面特徵、表面化學、觸媒作用及反應機制。

反應物及產物之定性及定量主要將以傅立葉紅外光譜儀為之。實驗中將探討微波電漿輸入功率、進料方式、濃度及組成、添加劑種類及濃度及系統壓力等參數，分別對污染物破壞率及產物特徵之影響。

關鍵詞：電漿、二氧化硫、觸媒、分解

Abstract

Toxic compounds exist different environmental mediums, such as sulfur dioxide is mainly emitted

from the petroleum industrial processes and combustion. Therefore, to develop an effective and energy-saved technology to destroy and convert above toxic compound into nontoxic compounds has been proceeded actively.

This work will utilize an RF plasma torch to convert the toxic compound into nontoxic byproducts. A powder activated carbon feeding apparatus or fixed activated bed will be designed and used for reducing SO₂ into elemental sulfur. The purpose of this work is primarily to seek the optima operating conditions of microwave plasma, elevate the conversion, reduce the formation of toxic byproducts, and discuss the surface characteristics, surface chemistry, catalytic behaviors and reaction mechanisms for solid mediums.

The qualitative and quantitative analyses of reactants and products were achieved via FTIR. The effects of operating parameters, including applied power, feeding style, feeding concentration and compositions, additives and system pressure, on removal efficiency of pollutants and byproduct distributions, were

evaluated.

Keywords: Plasma; Sulfur Dioxide; Catalyst; Decomposition; Conversion

一、緣由與目的

二氧化硫(SO₂)，其自然來源主要為火山活動。工業製法為燃燒硫、硫化氫、黃鐵礦 FeS₂ 等金屬硫化物，或利用鈣、鎂、鐵等的硫酸鹽的加熱分解而得。其為無色、具刺激臭的有毒氣體，具強腐蝕性；可溶於丙酮、乙醇、四氯化碳、苯、甲醇、乙酸、乙醚、氯仿。氣體是對稱的多邊型 SO₂ 分子，S-O 距離 0.14308 nm， $\angle$ OSO 119.32°，偶極矩 1.59D，S-O 具強鍵結解離能 523 kJ/mol。無水時，SO₂+H₂S 無觸媒時室溫下完全不反應，300 °C 以上急速反應生成硫和水。

SO₂ 是製造硫酸、殺蟲劑、殺菌劑、選礦、漂白劑、農藥、醫藥等的原料。人為之排放源主要來自煤炭、石油等燃料中的硫經燃燒釋出、金屬煉製燃燒硫化礦及硫酸之製造。其危害除了引起結膜炎、還會侵害呼吸道，引起咳嗽、呼吸困難、胸痛等症狀。慢性中毒則因為呼吸道狹窄而發生類似喘息症狀，高濃度吸收時，因肺浮腫、聲門浮腫，甚至致人於死。因此 SO₂ 之排放總是備受關注。

SO₂ 可藉由適當之還原劑如硫化氫、一氧化碳、氫氣或是碳等 (Murthy, et al., 1976; Ratcliffe & Pap, 1980) 處理，其回收產物包括有硫酸、元素硫、液態二氧化硫及二硫化碳等 (Bejarano, et al., 2001)。其中以 flue gas

desulfurization (FGD)製程最具經濟效益 (Murthy, et al., 1976)。此外，如果回收產物可為固體狀態 (如元素硫)，則在儲存與運輸上會更為安全、便利及具經濟效益。

各種形式之碳如褐煤、沸石、燃煤等常用在去除排氣中之 SO₂ (Ratcliffe & Pap, 1980; Bejarano, et al., 2001; Srinivasan & Grutzeck, 1999; Lizzio & DeBarr, 1997)。其中在 700°C 條件下，oilsands coke 可 SO₂ 還原成元素硫已被提出 (Bejarano, et al., 2001)。另外，活性碳也曾被用來吸收 SO₂ 將其轉化成硫酸 (Lizzio & DeBarr, 1997)。

以電漿技術轉化 SO₂ 再回收產物之技術已有研究提出，其方式是藉由電子束、電暈、介電質放電等將 SO₂ 從排放廢氣中移除及轉化成硫酸 (Frank, 1992; Molt, et al., 1998; Van Veldhuizen, et al., 1998; Chang et al., 1992)。然而這些方法通常只適用於低濃度 SO₂ 且常會有臭味之副產物生成。電漿系統中，由於電子具高效率與高能量等優點，因此常應用於材料表面改質、電漿輔助化學氣相沉積技術，及類鑽碳薄膜之生成等。另外亦有利用微波電漿，在低壓或常壓之條件下，將經濟價值較低的煤炭或甲烷/二氧化碳，轉化為乙烯、乙炔等 (Kamei et al., 1998; Sekiguchi and Mori, 2003)。

本計畫利用微波電漿系統，於設計粉末活性碳進料及活性碳床系統，利用電漿產生活化高能物種，還原二氧化硫為元素硫。研

究目的在於建立適當之電漿操作參數，以提高污染物轉化率、減低毒性副產物，並探討固相物之表面特徵、表面化學、觸媒作用及反應機制。

二、研究方法

本研究主要將 SO₂ 及載流氣體 (N₂)，分別經質量流量控制器定量，導入混合器中均勻混合，再進入微波電漿火炬反應器中。並以微波(2.45 GHz) 產生器產生之高能電場，將氣體激發產生電漿火炬後，進行 SO₂ 轉化反應。反應前後之反應物及產物濃度變化，主要以 FTIR 加以定性及定量。實驗參數條件為 SO₂ 進流濃度 1000 ppm，混合氣體總流量 10 slm，操作壓力 40-100 torr，電極距離 0-4 cm，活性碳床高度 0-2 cm，輸入功率 200-1200 W。

三、結果與討論

1. 電極距離對二氧化硫轉化率之影響由實驗結果得知電極距離是影響二氧化硫轉化率之重要因素，圖 1(A) 顯示，只有在適當電極離下，微波電漿才能將二氧化硫轉化成元素硫，其中，以電極距離 2 cm 時效果最佳。

2. 輸入功率與壓力對二氧化硫轉化率之影響由圖 1 可知，只有在適當的電極距離下，輸入功率才具有正面之影響。功率對轉化率之影響顯示，當壓力 40 torrs，電極距離大於 2 cm 時，需輸入較大功率才能使二氧化硫轉化率產生(活性碳床高度 4 cm)，當電極距離維持在 2~3 cm 時(活性碳床高度 1 cm)，轉化率隨功率提

高而上升。當壓力提高至 100 torrs，於各種功率條件下，二氧化硫轉化率明顯降低。在電漿系統中，操作壓力影響反應物之碰撞頻率與電子之平均動能，因此高壓下，粒子的平均自由路徑較短，無法提供電子足夠的距離以累積較高之動能，此外，較高壓力代表單位體積中，所存在之粒子數較多，在相同輸入功率下，每一個粒子平均所分配到之能量較少，導致電子平均能量較低，故轉化率無法隨輸入功率增加而有明顯地上升。

3 活性碳床高度對二氧化硫轉化率之影響

圖 1 顯示提高活性碳床高度可增加二氧化硫轉化率。比較不同活性碳床高度(h = 1 cm, h = 2 cm)可發現，即使在不同壓力(P = 40 torrs, P = 100 torrs) 條件下，二氧化硫轉化率皆可提高 5%。此結果顯示，活性碳床具有一定之催化效應，因而提高二氧化硫轉化程度。

四、參考文獻

1. Bejarano, C.A., Jia, C. Q. and Chung, K. H., Environ. Sci. Technol., 35, 800-804, 2001.
2. Chang, M. B., Kushner, M. J., Plasma Chem. Plasma Process., 12, 565-580, 1992
3. Frank, N. W., Radiat. Phys. Chem., 40, 267-272, 1992.
4. Kamei, O., Onoe, K., Marushima, W. and Yamaguchi, T., "Brown Coal Conversion by Microwave Plasma Reactions under Successive supply of

- Methane”, Fuel, 77, 1503-1506, 1998.
5. Lizzio, A. A. and DeBarr J. A., Energy Fuels, 11, 284-291, 1997.
 6. Murthy, K. S., Rosenberg, H. S. and Engdahl, R. B., J. Air Pollut. Control Assoc., 26, 851-855, 1976
 7. Ratcliffe, C. T. and Pap, G., Fuel, 59, 237-243, 1980.
 8. Sekiguchi, H., Mori, Y., “Stream Plasma Reforming Using Microwave Discharge”, Thin Solid Films, 435, 45-48, 2003.
 9. Srinvasan. A. and Grutzeck, M. W., 10. Van Veldhuizen, E. M., Zhou, L. M. Environ. Sci. Technol., 33, and Rutgers, W. R., Plasma Chem. 1464-1469, 1999. Plasma Process., 18, 91-111, 1998.

圖 1. 二氧化硫在不同電極距離、活性碳觸媒床高度、操作壓力(40 torrs 及 100 torrs) 與功率(200-1200W) 下之轉化率

Conversion Ratio % Conversion
Ratio %

子計畫(3/3)：石化廠區有害空氣污染物之來源鑑別-網格模式驗證

子計畫主持人：米孝萱

計畫參與人員：楊昆霖、彭企殿

摘要

石化廠區鄰近空氣品質受石化廠污染排放影響甚鉅，針對石化廠污染排放之研究多探討管道排放與污染控制技術，但對於周界大氣污染負荷與空間分布關聯亦僅著墨於特殊氣體與揮發性有機物，但對於微量有害空氣污染物之時空解析並無確切之關連分析，因此本子題計畫於總計畫中針對污染網格模式強化污染源與承受體空氣品質之關連。研究結果顯示四點監測站之總多環芳香烴化合物周界濃度介於 71.6~218 ng/m³，平均值為 132 ng/m³。總 BaP_{eq} 則介於 4.24~5.70 ng/m³，平均為 4.76 ng/m³。研究結果顯示，石化廠區周界空氣的確受廠區廢氣排放之影響，但密集交通源之 PAH 貢獻量亦佔相當比例，就本研究之結果整體而言污染影響程度並不明顯，均屬背景條件。

前言處裝置玻璃纖維濾紙用以過濾粒根據國內外相關文獻對於中大型狀物相之顆粒，並在喉部加裝玻璃石化廠排放廢氣之檢測分析結果顯示，套筒內填充泡棉和樹脂，以示，的確有微量之空氣毒物存在，這吸附氣相之 PAHs(與煙道採樣用之些空氣毒物中以多環芳香烴化合物玻璃套筒相同)。本研究計進行 16

(PAHs) 之含量較高，最令人關切。為次之大氣 PAHs 檢測。

瞭解石化廠區對周界環境之衝擊，對 2-2PAH 分析方法於石化廠之煙道廢氣進行有害性空氣由於 PAHs 之濃度無法以直接監測污染物之檢測，有助於建立微量有害法測知，因此採得之樣品必須經過性空氣污染物之排放特徵資訊。更進樣品萃取、濃縮、淨化及再濃縮等一步針對區域性空氣品質進行採樣分過程，再以氣相層析質譜儀析工作，再以空氣污染物擴散模式進(GC/MS)進行 PAHs 之分析；GC 之行電腦模擬推估與實際監測結果進行型式為美國 HP 公司出品之特徵值比對，以完整說明空氣品質狀 HP5890，配有 HP7673 自動注射器況及污染源對環境之衝擊。本研究係及電腦工作站，MS 之型式為針對台灣南部某石化工業區廠區周界 HP5972。PAHs 分析種類共 21 種。

四個採樣點進行多環芳香烴化合物之 2-3 石化廠區及周界採點相對位置檢測分析，再以美國 ISCST3 空氣污染為瞭解石化廠煙道廢氣排放後對擴散模式進行 PAHs 擴散模擬，以說明周界空氣品質影響，四採樣點之選石化廠之煙道廢氣排放後對周界環境定以石化廠之周界相對位置分別空氣品質之影響。為林園東隆

宮、石化廠區大門、中二、實驗設備與方法芸國小及汕尾國小等，假設範圍內 2-1 大氣之 PAHs 採樣設備為平坦地形，不考慮高程之變化。

周界大氣之採樣以 PS-1 採樣器 2-4 空氣污染擴散模式

(General Metal Work Co.) 為之，可本研究之擴散模式，係採用美國同時收集粒狀物相與氣相中之 EPA 認可之 ISCST3 模式為基礎，PAHs。其所利用之原理為：於入口進行計算及電腦模擬應用。

三、結果與討論

就本研究針對四個採樣點分別以每月頻率進行採樣分析之結果整理如表 1~表 4 所示，整體檢測結果分別說明如下。

表 1. 採樣點 A 之周界大氣中 PAHs 之濃度分布

採樣點 A(東隆宮)(n=3) PAHs			
Conc. Range (ng/m3)	Average Conc. (ng/m3)	RSD(%)	Gas Phase Distribution (%)
Nap 19.5-235	133	81.2	97.9
AcPy 1.06-2.29	1.55	41.9	72.7
Acp 1.05-1.66	1.41	22.7	61.4
Flu 1.31-2.35	1.86	28.0	67.1
PA 1.71-4.59	3.19	45.1	76.7
Ant 1.52-1.99	1.81	13.8	55.3
FL 1.48-2.61	2.07	27.5	62.8
Pyr 1.37-2.25	1.85	23.8	61.8
CYC 0.43-7.16	2.91	127	80.5
BaA ND-2.28	1.40	72.9	50.1
CHR 1.27-1.63	1.51	13.9	52.3
BbF 1.58-1.93	1.81	11.0	50.3
BkF			

1.30-1.51	1.43	7.69	49.5	BeP
1.16-1.36	1.26	7.94	46.4	BaP
1.79-2.16	2.02	9.90	49.5	PER
1.95-5.29	3.20	56.9	62.6	IND
1.03-2.32	1.52	46.1	25.2	DBA
2.30-2.75	2.57	9.34	49.7	BbC
0.25-0.51	0.36	38.9	26.9	BghiP
0.70-1.49	1.00	43.0	24.5	COR
0.08-0.54	0.28	85.7	10.7	Total
45.1-272	168	68.5	89.5	
Total				
BaPeq	4.79-6.42	5.70	14.6	

註：N.A. 表 not available。

表 2. 採樣點 B 之周界大氣中 PAHs 之濃度分布就四點分布結果而言四點監測站之總多環芳香烴化合物周界濃度介於 71.6~218 ng/m3，平均值為 132 ng/m3。總 BaPeq 則介於 4.24~5.70 ng/m3，平均為 4.76 ng/m3。東隆宮(A 點)之總 PAHs 表 3. 採樣點 C 之周界大氣中 PAHs 之濃度分布

採樣點 C(汕尾國小)(n=3) PAHs			
Conc. Range (ng/m3)	Average Conc. (ng/m3)	RSD(%)	Gas Phase Distribution (%)
Nap 21.4-70.6	42.5	59.5	95.2
AcPy 0.57-2.58	1.53	66.0	75.7
Acp 1.05-1.32	1.21	11.6	63.6
Flu 1.54-2.00	1.71	14.6	70.9
PA 2.00-5.03	3.13	53.0	80.8
Ant 1.20-1.98	1.60	24.4	58.8
FL 1.37-1.88	1.63	16.0	61.5
Pyr 1.19-1.73	1.48	18.2	61.3
CYC 0.61-4.53	1.93	117	87.4
BaA 0.98-1.82	1.45	29.7	39.0
CHR 1.04-1.30	1.20	11.7	52.1
BbF 1.28-1.66	1.49	12.8	50.8
BkF 0.99-1.24	1.15	12.2	51.0
BeP 0.85-1.10	0.96	13.5	49.7
BaP 1.45-1.83	1.66	11.4	50.1
PER			

1.59-3.84 2.65 42.6 67.7 IND
 0.81-1.97 1.52 41.4 41.1 DBA
 0.92-2.33 1.79 42.5 41.7 BbC
 ND-0.65 0.33 69.7 70.3 BghiP
 0.53-1.26 0.99 40.4 40.9 COR
 0.10-0.20 0.13 46.2 20.8
 Total 42.2-104 72.1 43.0 81.0
 Total BaPeq 2.96-5.29 4.31 28.1

註：N.A. 表 not available。

表 4. 採樣點 D 之周界大氣中
 PAHs 之濃度分布

採樣點 B(中芸國小)(n=3) PAHs
 Conc. Range (ng/m³) Average
 Conc. (ng/m³) RSD(%) Gas Phase
 Distribution (%) Nap 21.4-306
 186 79.0 98.6 AcPy 1.34-1.85 1.64
 16.5 67.1 Acp 1.00-1.54 1.21 24.0
 62.4 Flu 1.29-2.32 1.94 29.4 73.4
 PA 1.65-4.31 3.40 44.7 81.6 Ant
 1.47-1.79 1.60 10.6 57.5 FL
 1.47-2.50 2.05 25.4 68.2 Pyr
 1.34-2.82 2.03 36.9 70.6 CYC
 0.68-1.67 1.05 51.4 77.2 BaA
 1.65-1.98 1.86 9.68 51.0 CHR
 1.18-1.61 1.35 17.0 55.9 BbF
 1.41-1.63 1.56 8.33 51.4 BkF
 1.11-1.28 1.21 7.44 50.5 BeP
 1.01-1.07 1.04 2.88 48.8 BaP
 1.55-1.82 1.71 8.19 50.2 PER
 1.66-2.48 2.07 19.8 56.2 IND
 0.88-1.86 1.24 43.5 24.8 DBA
 1.94-2.33 2.15 9.30 50.2 BbC
 0.12-0.45 0.30 56.7 55.9 BghiP
 0.61-1.26 1.03 35.0 39.7 COR
 0.08-0.48 0.22 105 13.0 Total
 48.0-342 216 70.4 93.1
 Total BaPeq 4.35-5.16 4.80 8.54

採樣點 D(中油林園廠大門
 口)(n=3) PAHs
 Conc. Range

(ng/m³) Average Conc. (ng/m³)
 RSD(%) Gas Phase Distribution
 (%) Nap 24.8-54.4 42.9 37.1 74.8
 AcPy 1.07-1.64 1.37 21.2 56.2
 Acp 0.99-1.84 1.41 30.5 61.8 Flu
 1.20-3.10 2.01 48.8 68.1 PA
 1.83-3.45 2.60 31.2 65.3 Ant
 1.27-1.75 1.49 16.1 52.6 FL
 1.40-2.00 1.65 18.8 56.5 Pyr
 1.25-1.81 1.50 19.3 56.1 CYC
 0.53-4.49 1.89 120 27.4 BaA
 ND-2.02 0.95 88.4 35.7 CHR
 1.11-1.38 1.20 12.5 50.6 BbF
 1.38-1.69 1.50 11.3 49.8 BkF
 1.04-1.34 1.14 14.9 50.1 BeP
 0.50-1.07 0.84 35.7 39.5 BaP
 1.55-1.86 1.65 10.9 49.8 PER
 1.62-3.71 2.49 43.8 43.6 IND
 0.86-2.01 1.51 39.1 40.5 DBA
 0.98-2.38 1.78 40.4 40.9 BbC
 0.14-0.63 0.42 59.5 57.8 BghiP
 1.07-1.29 1.15 10.4 49.5 COR
 0.07-0.23 0.13 69.2 21.2
 Total 45.7-85.6 71.6 31.4 65.1
 Total BaPeq 3.07-5.13 4.24 25.0

註：N.A. 表 not available。註：
 N.A.

表 not available。
 濃度範圍為 45.1~272 ng/m³，平
 均值為 168 ng/m³，而總 BaPeq
 之濃度範圍為 4.79~6.42
 ng/m³，平均值為 5.70 ng/m³，
 多以氣相 PAH 分布為主。在採
 樣點 B(中芸國小)之監測結果其
 周界濃度介於 48.0~342 ng/m³，
 平均值為 216 ng/m³。總 BaPeq
 則介於 4.35~5.16 ng/m³，平均為
 4.80 ng/m³。汕尾國小(C 點)之總
 PAHs 濃度範圍為 42.2~104
 ng/m³，平均值為 72.1 ng/m³，而
 總 BaPeq 之濃度範圍為
 2.96~5.29 ng/m³，平均值為 4.31

ng/m³。
 在採樣點 D(中油大門口) 之監測
 結果其周界濃度介於 300
 45.7~85.6 ng/m³，平均值為 71.6
 ng/m³。總 BaP_{eq} 則介於
 3.07~5.13 ng/m³，平均為 4.24
 ng/m³ (如表 1~表 4)。就四點之個
 別濃度之平均值與其偏差結果如
 圖 1 所示。四點間監測結果個別
 PAH 均以 Nap 之濃度最高，其
 餘各別 PAHs 均呈現相似之濃度
 分布。由於四個採樣點除受石化
 廠區影響外，亦受交通源或測點
 周邊可能排放之面源影響，進一
 步的觀測結果與分析仍需考慮其
 貢獻量，方能判定。就本研究之
 結果整體而言污染影響程度並不
 明顯，均屬背景條件。東隆宮
 Concentration(ng/m³)
 Concentration(ng/m³)
 Concentration(ng/m³)
 Concentration(ng/m³)

200
 100
 6
 4
 2
 0

中芸國小

300
 200
 4
 2
 0
 150

汕尾國小

100
 50
 8

6
 4
 2
 0
 100
 75
 50
 4
 2
 0

中油林園廠大門口

NapAcPyAcpFluPAAntFLPyrCY
 CBaACHRBbFBkFBePBaPPERI
 NDDBABbCBghiPCORTotal

PAHs

圖 1.四採樣點之個別濃度之平均
 值與其偏差圖

四、參考文獻

Journal of Environmental Science
 and 1. US-EPA, Method TO-13,
 The Health PART A-
 Environmental Science
 Determination of Bezo(a)pyrene
 [B(a)P] and Engineering, Vol. 31,
 No. 8, and other Polynuclear
 Aromatic pp.1981-2003 (1996).
 Hydrocarbons (PAHs) in Ambient
 Air 3. Lee, W. J., Wang, Y. F., Lin,
 T. C., Chen, Y. Using Gas
 Chromatographic (GC) and Y., Lin,
 W. C., Ku, C. C., Cheng, J. T.,
 High Performance Liquid "PAH
 Characteristics in the Ambient Air
 Chromatographic (HPLC)
 Analysis", of Traffic-Source", The

Science of Total (1988).
Environment, Vol. 159,
pp.185-200 (1995).

2. Mi, H. H., Lee, W. J., Lin, T. C.,
Wu, T. L., 4. 米孝萱, 「移動性污

染源排放多環芳香烴 Chao, H. R.,
Wang, L. C., ” PAH Emission 化
合物之特徵」, 博士論文, 國立成
功大 from a Gasoline-Powered
Engine “, 學環境工程學系, 台
南(1998) 。

