



工業污染防治

Industrial Pollution Prevention and Control





中華民國七十一年一月創刊

中華民國一一二年九月出刊

編輯 審：江康鈺、吳義林、李公哲、林文印、林凱隆、胡憲倫、凌永健、
查 委 員 馬鴻文、康世芳、張添晉、陳士賢、劉鎮宗、歐陽嶠暉、鄭福田
、顧洋(依姓名筆畫順序)

執行編輯：陳見財、吳宜樺、莊茂森、莊倫綱、陳筱薇、詹奇君

發 行 所：經濟部工業局

出 版 所：經濟部工業局

台北市信義路三段41-3號

TEL：(02)2754-1255

FAX：(02)2704-3753

網址 <https://www.moeaidb.gov.tw/>

財團法人台灣產業服務基金會

台北市大安區106四維路198巷39弄14號1F

TEL：(02)2784-4188

FAX：(02)2784-4186

網址 <https://www.ftis.org.tw>

行政院新聞局出版事業登記證

局版臺誌第三一四七號

中華郵政北字〇五二七號

執照登記雜誌交寄

設計印刷：致琦企業股份有限公司

～ 本刊文章版權所有，非經同意不得轉載 ～

～ 本刊文稿屬個人學術發表，不代表經濟部工業局立場～



工業污染防治

Industrial Pollution Prevention and Control



158 工業污染防治

空氣污染與噪音類

臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

..... 鐘嘉祺、詹坤潔、張宗良、李宏鎧、陳怡誠、王義基 1

固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

..... 陳秉圻、陳怡伶、羅鈞、周劍平、謝仁碩、林怡君、謝知行 21

廢(污)水處理類

可循環式催化氧化型活性碳降解水溶液中二甲基乙醯胺之研究

..... 賴怡芬、莊湘盈、蔡明瀚、周珊珊、黃志彬 51

數位科技「大人物」於智慧水處理之運用

..... 羅英維、張王冠、梁德明 67

非熱電漿產生雞尾酒式活性物種處理新興污染物技術評析

..... 柯致宇、林威澄、謝章興、官文惠 87

土壤處理與毒化物類

過硫酸鹽及過碳酸鹽與催化劑組合對地下水重質非水相液體污染物降解力評估

..... 王昱翔 107

環境管理規劃類

二氧化碳溫室氣體生成奈米碳材之製備及應用技術評估

..... 彭青惠、林大惠、楊宗勳、林錕松 121



本期簡介

「工業污染防治」刊物(以下簡稱本刊物)自民國 71 年發刊至今,已出版 157 期,共刊載 1,840 篇技術論文,為目前環工界歷史最悠久之技術刊物,提供國內產、官、學、研環保人員之專業發表平台。

近年來,國內社會大眾、環保團體及輿情均相當重視各項環保議題,且中央及地方環保主管機關亦積極制修定環保法規。產業界為因應此趨勢與符合法規要求,需多元落實各類工業污染防治(制)技術,據以改善製程及提升管末處理設施效能。為響應環保,本刊物以電子化方式,置於工業局永續發展組委辦之「產業綠色資訊網」,供各界瀏覽下載。

112 年度之文稿範疇包含空污防制及案例、節水廢水回收再利用、廢水及重金屬處理技術、碳中和、資源循環及減碳行動、土壤與地下水整治、毒性化學物質管理、永續發展策略、生命週期評估、減碳管理議題、再生能源發展與應用及淨零碳排。本期共收錄 7 篇,分別撰述「臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究」、「固定源汞排放管制介紹與空品監測分析」、「可循環式催化氧化型活性碳降解水溶液中二甲基乙醯胺之研究」、「數位科技「大人物」於智慧水處理之運用」、「非熱電漿產生雞尾酒式活性物種處理新興污染物技術評析」、「過硫酸鹽及過碳酸鹽與催化劑組合對地下水重質非水相液體污染物降解力評估」、「二氧化碳溫室氣體生成奈米碳材之製備及應用技術評估」,作者慨賜宏文,提供寶貴經驗,特此致謝。

空氣污染與噪音類

臭氧脫硝技術應用於 中小型燃煤鍋爐之研究

鐘嘉祺*、詹坤潔*、張宗良**、李宏鎧**、陳怡誠***、王義基****

摘 要

工業鍋爐為產業營運重要設備，用於提供生產所需之蒸氣或熱能。鍋爐產生之空氣污染物與使用之燃料有直接相關，為符合環保署 109 年 7 月修訂加嚴之鍋爐空氣污染物排放標準，國內許多中小型燃煤鍋爐以加裝臭氧設備以去除廢氣中的氮氧化物 (NO_x)，透過實場試驗，協助產業檢視低溫脫硝技術的可行性，並整理較佳之操作範圍供產業參考。

經由文獻研析及實廠試驗可知，臭氧脫硝技術可有效去除鍋爐廢氣中的氮氧化物，對於硫氧化物也有同時去除之效益。實廠試驗結果， O_3/NO 莫耳比在 1.26 時可達到 70% 以上之去除效率，排氣可符合「鍋爐空氣污染物排放標準」，以蒸氣量 10 ton/hr 之燃煤鍋爐為例，臭氧注入量約在 3kg/hr，以工廠操作時間 8hr/天、300 天/年的情況下，理論上每年操作費用約 512,000 元。

【關鍵字】燃煤鍋爐、氮氧化物、空氣污染防治、臭氧脫硝

* 台灣產業服務基金會

** 元培醫事科技大學環境工程衛生系

*** 台灣安衛環管理顧問股份有限公司

**** 經濟部工業局

專案經理、副理

教授、研究助理

顧問

科長

一、前言

行政院環保署於 109 年 7 月修正公告之「鍋爐空氣污染物排放標準」，大幅加嚴鍋爐粒狀污染物、硫氧化物及氮氧化物之排放限值，不分規模及燃料別，加嚴粒狀污染物至 $30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、硫氧化物 (SO_x) 至 50ppm 及氮氧化物 (NO_x) 至 100ppm，並給予業者緩衝時間進行改善，所有鍋爐須於 109 年 7 月 1 日符合本標準，展延改善時間不得超過 111 年 6 月 30 日。大型鍋爐 (蒸氣量 15 公噸 / 小時以上) 於設置初期已裝設完整防制設備，法規衝擊較小，中小型鍋爐則因早期排放標準較寬鬆，僅設置如旋風集塵器、洗滌塔等簡單防制設備，欲符合加嚴之排放標準，一種方式為改變燃料種類，以天然氣或液化石油氣取代燃油或煤碳；另一種方式則須加裝更有效之空污防制設備

工業鍋爐為產業營運中相當重要的設備，用於提供生產所需之蒸氣或熱能。鍋爐產生之空氣污染物與使用之燃料有直接相關，另外依據不同的鍋爐型式，污染物生成量也有明顯差距。產業基於營運成本考量，大多優先採用價格相對較低之燃料油 (重油) 或煤為鍋爐燃料，然而低價的燃料所造成之空氣污染也相對較高。液體燃料鍋爐多以汰換燃燒器及使用氣體燃料為主要改善措施。固體燃料鍋爐因需改變燃料，故汰換鍋爐為主要之改善措施，且其又有兼具廢棄物去化之需要，故其次換鍋爐有成本高、廢棄物去化困難之因素需進行考量。分析國內尚未改善完成鍋爐面臨之困境，主要為預算考量，難以負擔更換鍋爐或新增防制設備費用。針對更換鍋爐部份，本研究團隊於歷年現場輔導時依據廠商實際營運狀況，建議更換較小容量之鍋爐或改用較低硫分之油品。

空污防制設備部分，粒狀污染物以旋風集塵器 + 袋式集塵設備造價低廉，正常操作可達到 95% 以上之去除效果；硫氧化物 (SO_x) 以洗滌塔亦可達到 80% 以上的去除效率，惟目前已被驗證有效且廣泛應用之氮氧化物 (NO_x) 處理設備，例如選擇性觸媒還原 (SCR)、選擇性非觸媒還原 (SNCR) 不僅設備相對昂貴，且廢氣溫度至少須達到 350°C 以上，方能有較佳的處理效果，多數中小型蒸氣或熱媒鍋爐廢氣無法達到此要求，導致業者面臨無適當防制設備可用之窘境。

二、文獻回顧

2.1 低溫氮氧化物 (NO_x) 防制技術

廢氣中 NO_x 主要來源包括燃料中的氮成份 (Fuel NO_x)，以及空氣中的氮在高溫時產生之 Thermal NO_x。氮氧化物與揮發性有機物 (VOCs) 在空氣中反應，為臭氧、過氧醯基硝酸鹽 (PAN) 等光化學污染物之前驅物，管制 NO_x 排放為改善我國空氣品質之重要策略。

如前所述，中、大型鍋爐已有良好的防制設備可供選用，中小型鍋爐則受限於經費及廢氣條件，且操作人員素質有限，亟需要經濟、有效、維護簡單的防制設備。目前的低溫去除 NO_x (以下簡稱低溫脫硝) 技術，已有實績或完成模廠試驗者包括：臭氧脫硝除硫、低溫 SCR 觸媒、無氨法觸媒脫硝、氧化鋁 / 氧化銅吸附法、電子束法、電暈放電法、介電質放電法等，本團隊於 110 年度現場訪視時發現，國內已有多個臭氧脫硝除硫實際應用案例，並取得縣市環保機關核發之操作許可證。低溫 SCR 觸媒於 105 年由交通大學白曠綾教授團隊研發成功並於國內某鋼鐵廠試驗，在廢氣溫度 180°C 時脫硝效率可達到 80% 以上。其他脫硝技術目前國內較少見試驗或應用實例。以下就臭氧脫硝與低溫觸媒技術作摘要介紹。

2.2 臭氧脫硝除硫

臭氧脫硝系統以臭氧作為脫硝的反應物，其原理為將臭氧均勻的注入煙氣中，使不溶性的氮氧化物 (主要為 NO) 氧化為水溶性較高的氮氧化合物 (NO₂ 或 N₂O₅)。臭氧發生器以純氧為原料，透過電極放電將氧氣分解為氧原子後，再與氧分子結合形成臭氧，配合連續自動監測設備所測得之氮氧化物濃度，定量生產直接注入煙氣中。

臭氧 (O₃) 是氧的高能態存在形式，特性為無色、有特殊臭味、極不穩定、具有強氧化性，常用於滅菌、去污、漂白、除臭等。臭氧分解化學物質的過程中會還原成 (O₂) 或生成水 (H₂O)。由於臭氧的特性使其在水處理行業有廣泛的應用。臭氧在水中

4 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

對細菌、病毒等微生物殺滅率高、速度快，因此飲用水殺菌消毒是臭氧應用的最主要部門。除了在水處理方面的應用，臭氧脫除氮氧化物已經在石油化工的觸媒裂化製程得到廣泛的應用。

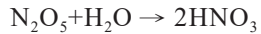
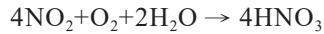
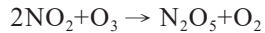
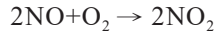
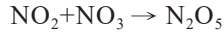
臭氧脫除氮氧化物是一個低溫系統，不需要 SCR 和 SNCR 系統需要較高的反應溫度區間。對酸性氣體或微粒沒有不良的敏感性，部份微粒甚至可能提高反應效率，這些微粒會促進氧化反應。將不溶性的 NO 轉化為溶解度較高的 NO₂，並進一步形成可溶於水的 N₂O₅，Kang 等人 (2020) 之研究顯示，NO 初始濃度 300ppm 之廢氣條件下，當 O₃ 濃度達到 300ppm 時，99.3% 的 NO 將轉化為 NO₂，廢氣中的 NO₂ 與 N₂O₅ 在反應器之後的洗滌塔中溶解於洗滌液，並與洗滌液中的鹼性物質反應生成硝酸鹽。除了氮氧化物之外，廢氣中的硫氧化物亦會形成硫酸鹽類同時溶於洗滌液中，具有同時脫硫脫硝的功能。臭氧的氧化能力極強，從表 1 可知，臭氧的氧化還原電位僅次於氟，比過氧化氫、過錳酸鉀等都高，在廢氣處理中反應與停留時間是決定設備尺寸與造價的重要因素，因此快速去除空氣污染物的技術較能符合市場需求。

表 1 常見物種的氧化還原電位比較

氧化劑	臭氧	氟	過氧化氫	過錳酸鉀	二氧化氯	氯酸	氧
分子式	O ₃	F ₂	H ₂ O ₂	KMnO ₄	ClO ₂	HClO ₃	O ₂
標準電極電位 (mV)	2.07	2.87	1.78	1.67	1.5	1.47	1.23

臭氧氧化吸收脫硝應用於工業領域，較為人知的是「LOTOX NO_x control system」。此技術最早在 20 世紀 90 年代由 Linde BOC 公司開發，之後與杜邦 BELCO 公司的 EDV 洗滌脫硫技術結合，形成 LOTOX-EDV 技術。根據 LOTOX-EDV 系統說明，其 NO_x 去除效率達 95% 以上，無二次空氣污染物，可滿足大多數國家非常嚴格的排放標準，而且在相同脫硝效果的條件下，其投資僅為 SCR 系統的 75%。

臭氧脫硝系統以高階氮氧化物優良的溶解性和酸鹼中和反應為基礎。主要的化學反應如下：



典型燃燒過程中產生的 NO_x 主要組成為約 95% NO 和 5% NO_2 。 NO 不易溶於水，同時也不和鹼性物質反應，而 NO_2 溶解度相對較高，同時可以和脫硫反應中的鹼性物質產生中和反應生成亞硝酸鹽； N_2O_5 則是具有高度溶解性的物質，可以很容易的溶解在水中形成硝酸。目前以氧化法去除氮氧化物的相關技術多基於上述反應式差異僅在於氧化劑的選用。

中國學者對採用臭氧氧化技術同時脫硫脫硝進行試驗，結果顯示在典型煙氣溫度下，臭氧對 NO 的氧化效率可達 84% 以上，結合濕式洗滌法，脫硝效率也在 O_3/NO 莫耳比為 0.9 時達到 86.27%。Mok 等人 (2006) 將臭氧通入煙氣中對 NO 進行氧化，然後採用 Na_2S 和 NaOH 溶液進行吸收，最終將 NO_x 轉化為 N_2 ， NO_x 的去除率可達 95%，另外有學者將 O_3 注入模擬廢氣進行去除 SO_2 、 NO_x 以及 Hg 的研究，然後採用鹼吸收塔對煙氣進行洗滌，結果顯示 NO 和 Hg 的脫除率與 O_3 的注入量有關，當 O_3 投入量達到 200ppm 時， NO 的脫除效率可達到 85%。

利用臭氧脫硝的影響因素主要有莫爾比、濃度分布、反應溫度、反應時間、吸收液性質等，這些因素對脫硝和脫硫效率都有不同程度的影響。

6 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

1. 莫耳比

莫耳比 (O_3/NO) 是指 O_3 與 NO 之間莫耳數的比值。Sun 等人 (2014) 通過 FTIR 檢測反應溫度為 $80^\circ C$ 時，發現當 O_3/NO 莫耳比 <1 時， NO 的氧化產物為 NO_2 ， NO 的氧化率隨 O_3/NO 的提高而上升，當莫耳比 $=1$ 時， NO 基本全部氧化為 NO_2 ；當莫耳比 >1 時， NO_2 部份氧化為 NO_3 ，此時 NO 與 NO 反應為水溶性更高的 N_2O_5 。在 $0.9 \leq O_3/NO < 1$ 的情況下，脫硝率可達到 85% 以上，有的甚至幾乎達到 100%。Jakubiak(2012) 等人之研究中，在廢氣中 NO 濃度 219ppm 時， O_3/NO 莫耳比 1.5 時去除效率為 75%、莫耳比達到 2 時，效率可達到 90%，該文獻同時建議，考量實廠運作時廢氣同時含有 NO 、 NO_2 、 SO_2 及其他微量成份，欲達到 90% 以上的去除效率，莫耳比應達到 2 以上。

2. 濃度分布

O_3 與 NO 莫耳比達到適當的範圍之後，還需要均勻的濃度分布，使臭氧與煙道氣充分混合。

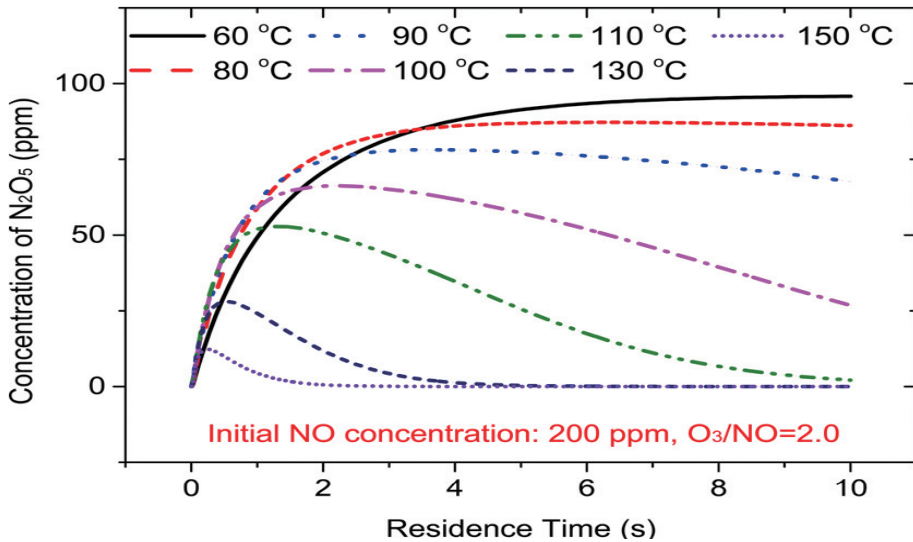
3. 反應溫度

根據臭氧的熱分解特性，在 $150^\circ C$ 的低溫條件下，臭氧的分解率不高，但隨著溫度增加到 $250^\circ C$ 甚至更高時，臭氧分解速度明顯加快。而通過動力學模擬發現 $150^\circ C$ 時 O_3 與 NO_x 之間的反應時間僅需 0.01 秒，因此在典型鍋爐排氣溫度下，臭氧的分解對與 O_3 與 NO_x 之間的反應影響不大。Sun 等人 (2014) 的研究指出，溫度在 $50\sim 150^\circ C$ 時，不同溫度對脫硝性能影響不大，當溫度達到 $250^\circ C$ 時， NO 的氧化效率明顯下降，推測應與 O_3 在高溫下快速分解有關；Wang 等人 (2016) 在 O_3/NO 莫耳比 1.75、停留時間 5 秒的條件下分析溫度對 N_2O_5 生成的影響，發現溫度過 $110^\circ C$ 時 N_2O_5 有明顯分解，至 $180^\circ C$ 時 N_2O_5 完全分解。

4. 停留時間

臭氧在廢氣中的停留時間只要能夠保證氧化反應的完成即可，理論上在 $100^\circ C$ 時只要 1 秒即可達到反應平衡。Wang 等人 (2016) 以模擬計算停留時間對於 NO_2 生成的影響，當反應溫度為 $100^\circ C$ 時，停留時間 0.417 秒時 NO 氧化為 NO_2 效率為 73.56%，停留時間 1.25 秒時效率達到 95.61%，超過 1 秒後長停留時間對氧化效率影響不大。Lin 等人 (2016) 的研究在 NO 初始濃度 200ppm、 $O_3/NO=2$ 的狀況下研究不同溫度與停留時

間下， N_2O_5 生成濃度變化如圖 1 所示，由圖中可發現無論何種反應溫度，停留時間 2 秒時， N_2O_5 生成濃度為最大值，超過 2 秒之後，反應溫度在 100°C 以下無明顯變化，溫度 110°C 以上則 N_2O_5 濃度開始下降。研究結果與 Wang 等人 (2016) 之研究相符。



註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

圖 1 不同反應溫度時 N_2O_5 濃度隨停留時間的變化

5. 吸收劑

利用臭氧將 NO 氧化為高價態的氮氧化物後，需要進一步地吸收。常見的吸收液有 $NH_3 \cdot H_2O$ 、NaOH、 $Ca(OH)_2$ 等鹼液。不同的吸收劑產生的脫除效果會有一定的差異。Jakubiak 等人 (2012) 採用 NaOH 溶液單獨吸收 NO_x ，發現 NaOH 溶液對 NO_2 的吸收效率只有 25%， N_2O_5 吸收率則可達到 90% 以上，實驗證明高價態 NO_x 更易被鹼性吸收劑吸收。各種氮的氧化物中， N_2O_5 極易溶於水，因此針對 NO_x 的吸收主要集中於 NO_2 (紀瑞軍, 2018)，Sun 等人 (2014) 比較 MgO、CaO、NaOH 對 NO_2 的吸收率，研究結果發現三種水溶液在 $pH > 8$ 時均可達到 70% 以上的吸收率。

值得一提的是，許多研究 (Kang, 2020、Jakubiak, 2012、紀瑞軍, 2018、周揚, 2015) 也發現，廢氣中存在 SO_2 時，會與高價的氮氧化物反應形成 NO，從而阻礙了 NO 的氧化率，但是 SO_2 溶於水生成的鹽類卻能促進 NO_2 的吸收，進而使臭氧脫硝的效率達到 90% 以上 (Wang, 2013)。

8 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

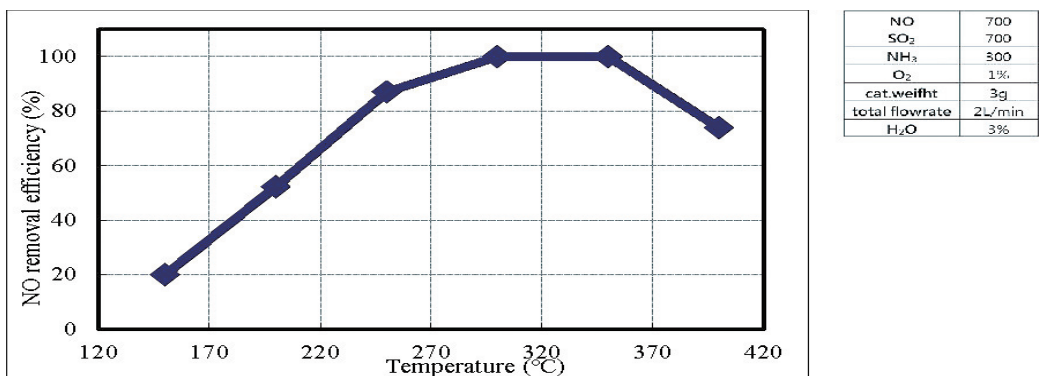
臭氧氧化法作為一種新型的脫硝技術，解決了很多傳統鍋爐廢氣處理的難題，該技術不需要對鍋爐及其附屬設施進行改造，只需在原有排氣管道上選擇合適的位置，並將洗滌塔加以改造即可，相比於其他的煙氣脫硝技術，臭氧氧化法還有下列的技術優勢 (何楠，2017)：

- (1) 顯著的脫硝效率，脫硝的效率可以實現淨零排放
- (2) 相比於 SCR 法，臭氧氧化法的運行成本較低
- (3) 同時實現對汞以及戴奧辛的脫除
- (4) 調整靈活，可根據煙氣的 NO_x 排放濃度變化，根據摩爾比關係調節臭氧添加量
- (5) 無需昂貴的金屬觸媒，無需考慮觸媒中毒等現象

根據以上的技術優勢，利用臭氧進行脫硫脫硝在歐美各國已有許多工程實例。在中國的化工產業也有廣泛的應用。

2.3 低溫 SCR 觸媒

選擇觸媒還原 (SCR) 技術已被廣泛應用於鍋爐、燃燒爐等燃燒設備排放尾氣之氮氧化物處理。傳統 SCR 觸媒以 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 為主，其中是 V_2O_5 反應活性物種， TiO_2 是觸媒載體， $\text{WO}_3(\text{MoO}_3)$ 則為反應促進劑。其反應溫度曲線如圖 2 所示，其最佳反應溫度在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ ，常用於發電廠、汽電共生、玻璃製造等行業，然而一般工業或發電鍋爐為預防觸媒中毒，多將 SCR 設置於粒狀物與硫氧化物防制設備之後，此處的廢氣溫度往往已降至 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 以下，可發現此時氮氧化物去除效率已下降至 40% 以下，如使用傳統 SCR 則須將廢氣再加溫，造成能量浪費，因此國內外學者與觸媒生產廠商均致力於研發在 $80\sim 280^\circ\text{C}$ 可使用的低溫觸媒。

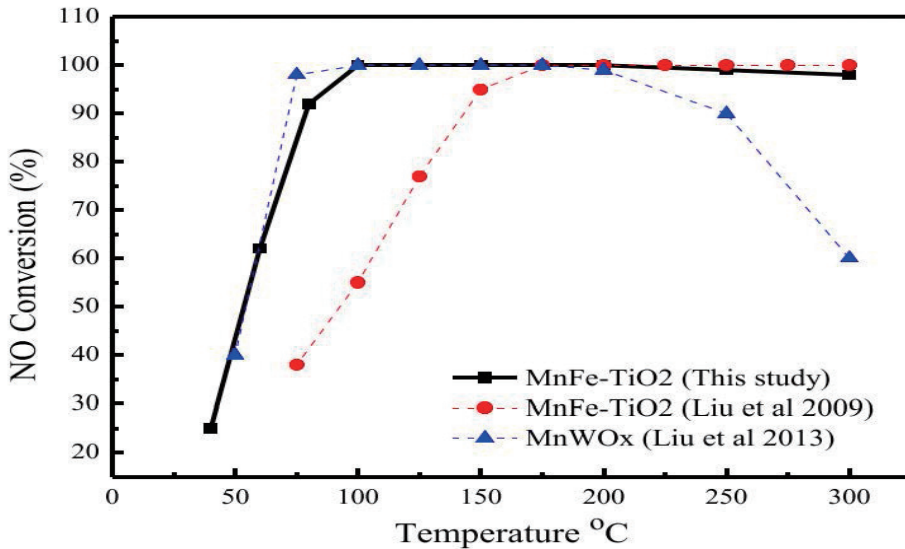


資料來源：韓國 Nano chemical Inc.

圖 2 SCR 觸媒反應溫度曲線

低溫觸媒之主要發展方向包括：銻 (Ce) 基、錳 (Mn) 基與鐵 (Fe) 基。研究表明 CeO_2 可以提高材料結構穩定性與觸媒活性， CeO_2 具有酸鹼度適應性高、毒性較低與成本低廉等優勢，因此被廣泛應用於三元觸媒；錳系觸媒以其低溫還原氮氧化物的效果良好，且可以多種方式製備，添加 Ce 之後可提高其還原活性。鐵基觸媒則以其良好的熱穩定性，主要作為低溫 SCR 觸媒的反應促進劑 (王修文，2019)。

白曠綾等人以噴霧乾燥法製備 SCR 脫硝觸媒 MnFe-TiO_2 ，該團隊開發之觸媒在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 的整個溫度範圍中，都可維持著高達 98% 以上的脫硝效率。與國外學者研發之觸媒效果比較如圖 3 所示，結果顯示該團隊研發之低溫觸媒在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 溫度範圍內可維持 98% 以上的脫硝效率，相較於國外研發之觸媒有更佳的脫硝表現。



資料來源：白曠綾等，低溫脫硝觸媒與燃燒節能技術研發，科技部補助專題計畫，2016。

圖 3 白曠綾團隊研發之低溫 SCR 觸媒反應效率比較

目前低溫 SCR 觸媒的工業應用還存在一些問題如：Mn 基觸媒的抗水抗硫性較差；其他類型的觸媒則因製作技術複雜，因此較少投入商用，目前國內有一家公司曾進行低溫 SCR 觸媒的小規模生產試驗，惟較少成功實廠案例，故本研究針對臭氧脫硝設備進行實廠測試，協助提供還在考慮改換設備之業者參考資料，或是已設置臭氧脫硝設備業者操作參數之參考。

三、研究架構與方法

經考量國內設備普遍性後，本研究針對臭氧脫硝設備進行實廠試驗，評估技術可行性及臭氧使用情形，以下就實驗目的、對象及執行人力、試驗步驟等內容，說明如下：

3.1 實驗目的

- 一、探討使用臭氧添加與氮氧化物去除效率之關係
 - 1. 於蒸氣蒸發量 10 公噸 / 小時之燃煤鍋爐進行實廠試驗
 - 2. 最適操作條件評估
 - 3. 評析使用臭氧脫硝技術之完整效益
- 二、空氣污染物減排效益
 - 1. 減碳效益
 - 2. 經濟效益

3.2 試驗對象及執行人力

實廠試驗對象位於桃園市楊梅區，以生產塑化包材及緩衝材為主，於 110 年汰換 1 座蒸氣蒸發量 10 噸 / 小時之燃煤鍋爐，該廠目前產量穩定，鍋爐操作條件變化小，實廠試驗數據亦可作為中小型鍋爐代表。

防制設備方面，試驗對象已裝設旋風集塵器與袋式集塵器，用於去除廢氣中之粒狀污染物；硫氧化物則以兩段式水洗方式去除，為符合 NO_x 排放濃度低於 100ppm 之法規標準，該廠於 110 年增設臭氧脫硝系統，於袋式集塵器出口、既有洗滌塔入口之風管段注入臭氧，並增設第 3 套洗滌塔，以提升脫硫脫硝效率。考量臭氧與硫氧化物、氮氧化物反應之生成物溶於水呈強酸性，原有洗滌塔內襯增加防腐塗層，新設之第 3 座洗滌塔材質為不鏽鋼，洗滌液中添加 NaOH，以 pH 計與自動加藥機，控制洗滌液酸鹼度維持在 7 以上。

3.3 試驗步驟

試驗實廠試驗架構如圖 4 所示，針對注入臭氧前及排放口前之鍋爐排氣性質進行檢測，同時記錄臭氧設備裝置及洗滌塔之操作狀態，評估使用臭氧脫硝技術對氮氧化物之減量效益，及探討所需要之消耗成本。

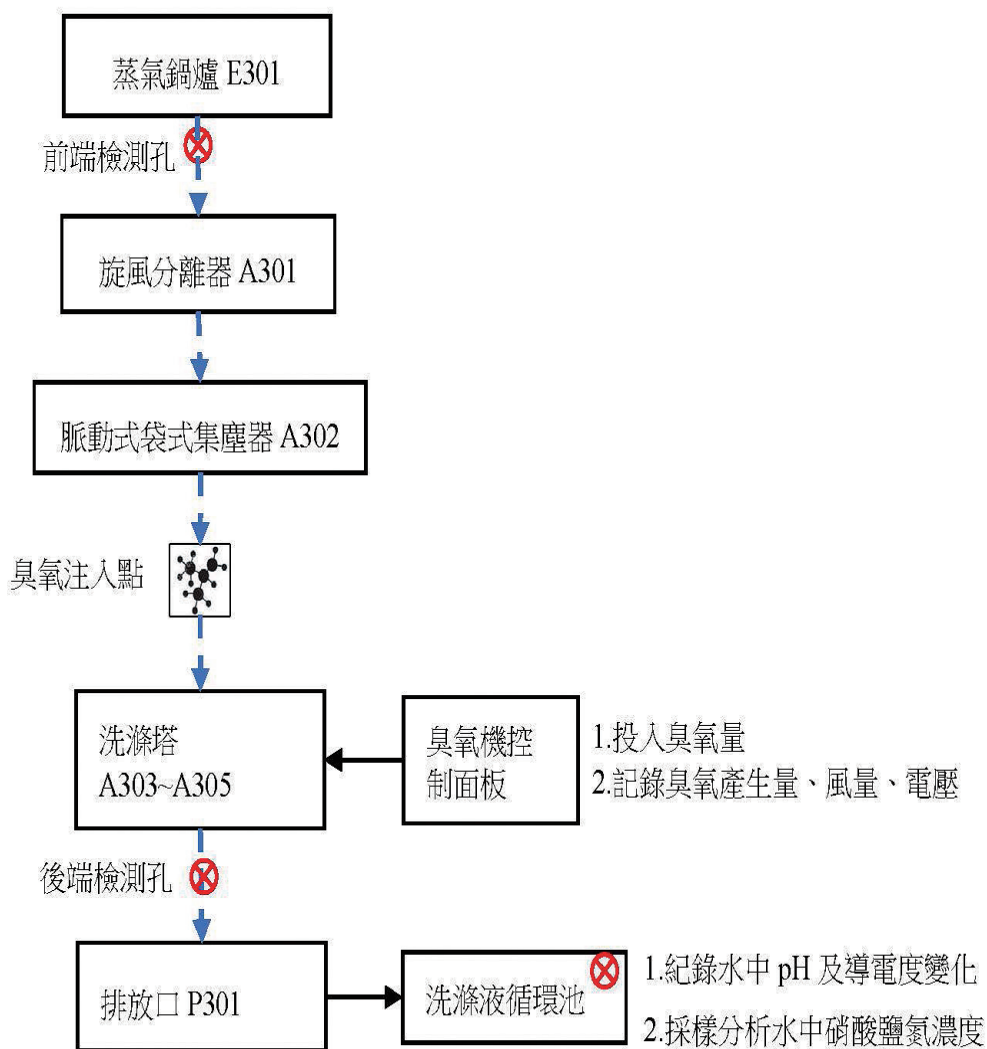


圖 4 實廠試驗架構及檢測位置

12 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

於燃煤蒸氣鍋爐正常操作之條件下，檢測防制設備前 NO_x 濃度 ($\text{NO}+\text{NO}_2$)，為使試驗結果可供鍋爐操作人員及相關同業應用，以臭氧發生量為變因，分為 2.0、2.5、3.0、4kg/hr 共計 4 種投入量，每個投入量記錄 5 組數據，記錄項目包括：臭氧發生量、工作電流、廢氣含氧量、入口 NO_x 濃度、排放管道 NO_x 濃度、排放管道臭氧濃度等數據。試驗步驟如圖 5 所示。

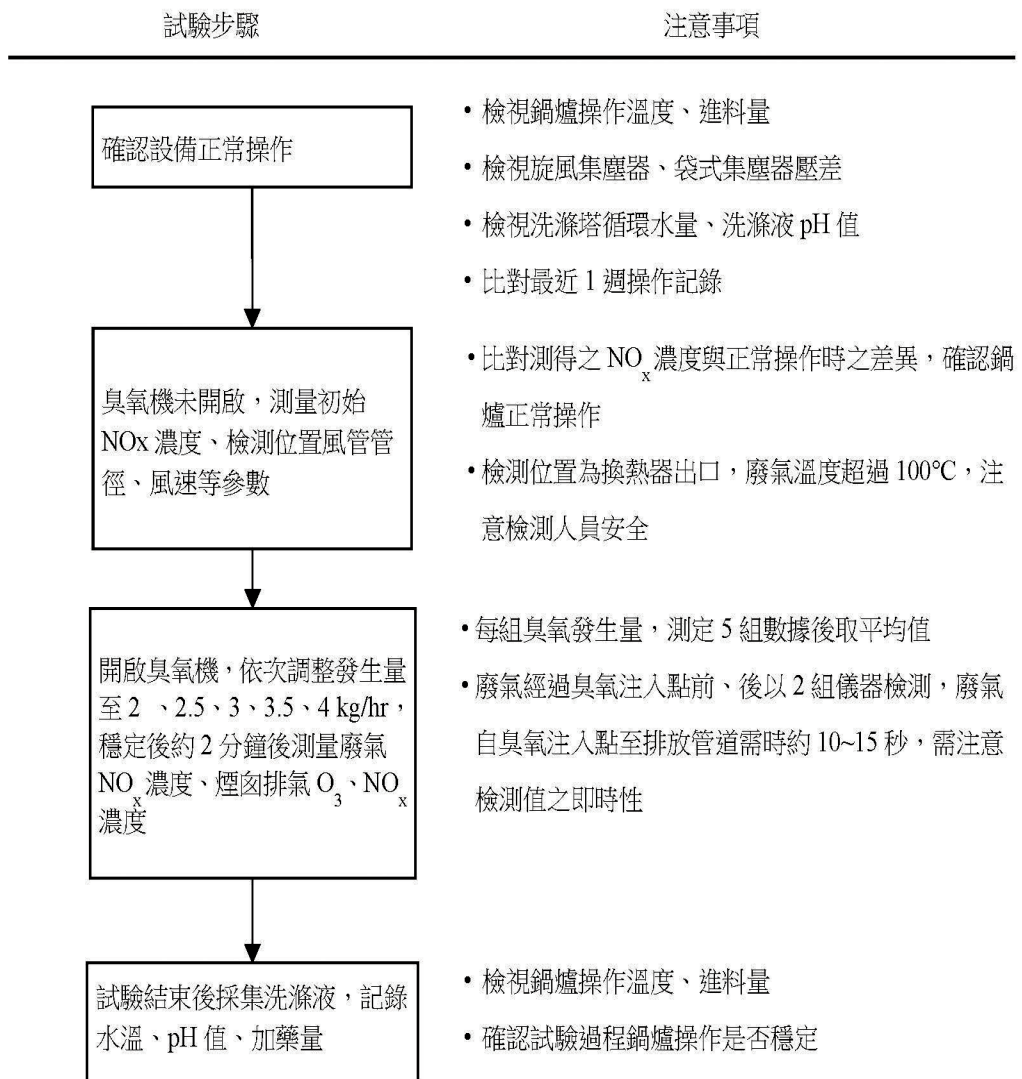


圖 5 實廠試驗步驟

四、試驗結果與討論

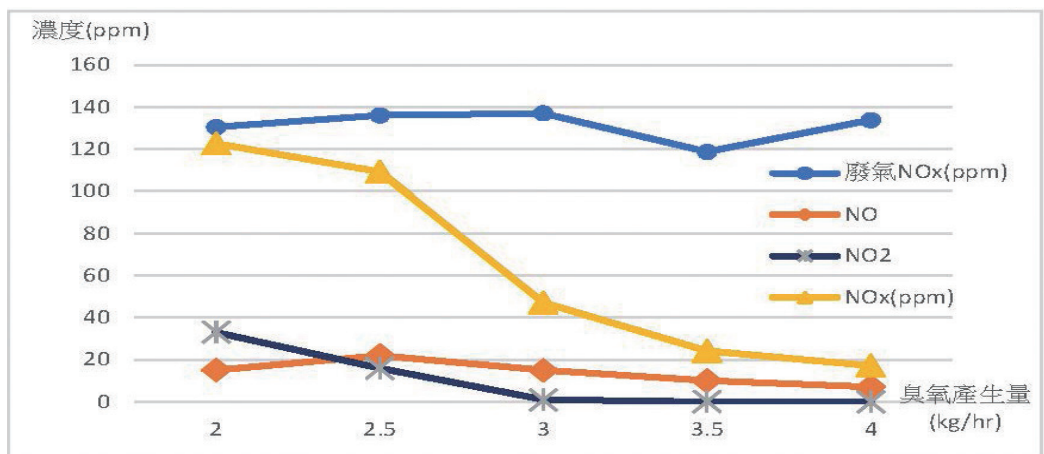
4.1 試驗結果

試驗結果如表 2 所示，不同臭氧產生量與防制設備前、後之氮氧化物濃度變化如圖 6 所示，試驗時鍋爐操作狀況正常，廢氣中氮氧化物成份主要為 NO，試驗期間 NO_x 平均實測濃度 58ppm，平均含氧量 14.31%，經含氧校正後 NO_x 濃度 131ppm，超過法規標準值 (100ppm)。

表 2 實廠試驗結果

臭氧		防制設備前端						排放管道					
臭氧產生量	臭氧流量	臭氧濃度	溫度	O ₂	NO	廢氣 NO _x (ppm)		O ₃	O ₂	NO	NO ₂	NO _x (ppm)	
(kg/hr)	(Nm ³ /h)	(g/m ³)	(°C)	(%)	(ppm)	實測值	實測值	(ppb)	(%)	(ppm)	(ppm)	實測值	校正值
2	46.8	44.6	109.1	14.56	54	56	130	850.90	15.13	15	33	48	123
2.5	46.7	53.9	113	14.38	58	60	136	1139.50	15.78	22	16	38	109
3	47.3	65.8	114.2	14.32	60	61	137	5753.40	15.9	15	1	16	47
3.5	47.1	78.1	117.3	13.92	55	56	119	7984.10	14.8	10	0	10	24
4	45.8	92	114.4	14.38	57	59	134	22269.80	14.87	7	0	7	17
平均	46.74	66.88	113.6	14.31	57	58	131	7599.54	15.30	14	10	24	64

資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫



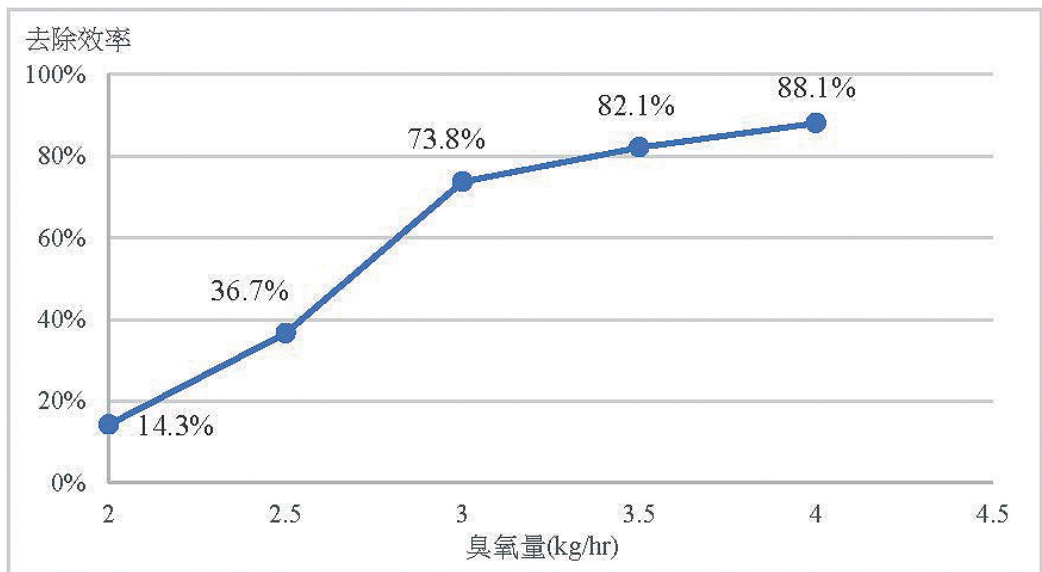
註：NO_x 濃度為校正值

資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

圖 6 廢氣經過防制設備前後之氮氧化物濃度變化

14 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

試驗開始階段 (臭氧產生量 2kg/hr)，雖然在煙囪可測得臭氧濃度，但排氣中 NO_x 濃度仍高，處理效率僅 14%，但可發現廢氣中 NO 占比由 96% 下降至 31%，顯示臭氧對 NO 有良好的氧化效果，去除效率不佳之主要原因應是 NO 轉化為 NO_2 ，但溶解度仍然不高，難以透過洗滌塔去除。當臭氧產生量提高至 3kg/hr 以上， NO_2 進一步氧化為 NO_3 及 N_2O_5 ，此時廢氣中 NO_2 濃度降至低點，產生量達到 3.5kg/hr 時廢氣中 NO_2 降到 0ppm，系統對 NO_x 去除效率達到 82% 以上，臭氧添加量與去除效率如圖 7 所示。

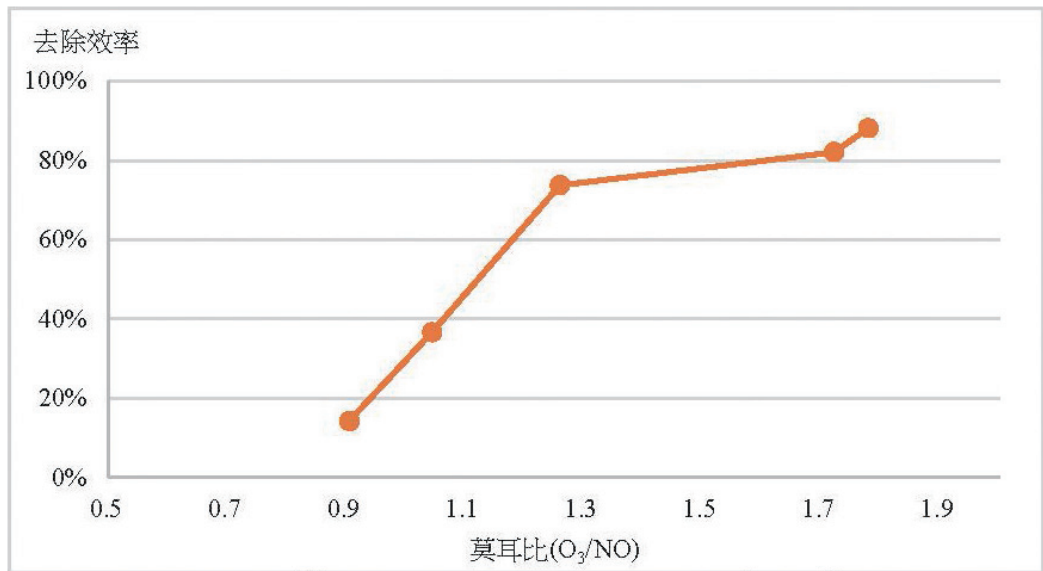


資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

圖 7 臭氧添加量與去除效率

試驗之 O_3/NO 莫耳比與去除效率關係如圖 8 所示，可發現在莫耳比 1.2 以下時系統對氮氧化物之去除效率不佳；莫耳比達到 1.7 以上時去除效率可達到 80% 以上，Jakubiak 等人 (2012) 研究欲達到 90% 以上之效率，實廠應用建議為 2 以上，試驗結果與其他學者研究相符。考量試驗之目的係在建立符合實廠操作之參數，當 O_3/NO 莫耳比 1.26 時排放管道 NO_x 濃度 16ppm，經含氧校正後為 45ppm 已低於我國「鍋爐空

氣污染物排放標準」，故不再測試莫耳比 2 以上之狀況，且試驗於莫耳比 1.78，即臭氧產生量 4kg/hr 時，煙囪測得之臭氧濃度達到 22ppm，已有明顯臭氧逸散情況，不僅容易造成臭氧污染，且過量添加臭氧亦不符合操作經濟效益。



資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

圖 8 莫耳比 (O₃/NO) 與去除效率關係

4.2 實廠操作狀況討論

根據原始設計與試驗結果，發現臭氧產生量在 3kg/hr 時可達到最適處理效率，與設計最大操作條件下的臭氧用量相較，約可減少 0.5kg/hr，考量臭氧會同時氧化廢氣中的 SO_x、Hg，建議 O₃/NO 莫耳比應大於 1.6 以上，但不建議超過 1.8，以避免過多未反應之臭氧造成洗滌塔、風管與排放管道之腐蝕，以及排氣中臭氧濃度過高。

表 3 為某蒸氣量 10ton/hr 燃煤鍋爐，臭氧脫硝設備之理論操作成本評估，在入口氮氧化物濃度 218ppm 條件下，以工廠操作時間 8 小時 / 天、300 天 / 年條件下，最大操作成本約為 512,000 元 / 年；最小操作成本為 285,600 元。本試驗對象未裝設污染

16 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

物連續自動監測系統，無法根據廢氣濃度自動調整臭氧添加量，建議於排放管道進行至少 1 週之氮氧化物監測，比對鍋爐操作狀況，建立符合該廠之臭氧量—鍋爐操作條件曲線，以利現場人員操作鍋爐時進行調整。

表 3 燃煤蒸氣鍋爐 (10 公噸 / 小時) 臭氧脫硝設備操作成本評估

序號	設備	單位	預估耗量	裝機耗量	單價	預估操作成本
預估操作成本最大值						
脫硝後 <80 ppm						
1	臭氧發生器	KWH	26.25	45.00	2.20	57.76
2	純氧消耗量	kg/h	35.01	60.00	4.40	154.03
3	內循環冷卻水泵	KWH	0.75	0.75	2.20	1.65
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	14.40			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				213.44
脫硝後 <40 ppm						
1	臭氧發生器	KWH	40.41	60.00	2.20	88.89
2	純氧消耗量	kg/h	53.87	80	4.40	237.05
3	內循環冷卻水泵	KWH	0.75	0.75	2.20	1.65
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	19.20			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				327.59
預估操作成本最小值						
脫硝後 <80 ppm						
1	臭氧發生器	KWH	14.56	45.00	2.20	32.02
2	純氧消耗量	kg/h	19.41	60.00	4.40	85.39
3	內循環冷卻水泵	KWH	0.75	0.75	2.20	1.65
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	-			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				119.07
脫硝後 <40 ppm						
1	臭氧發生器	KWH	21.14	60.00	2.20	46.51
2	純氧消耗量	kg/h	28.19	80	4.40	124.02
3	內循環冷卻水泵	KWH	1.50	1.50	2.20	3.30
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	19.20			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				173.82

資料來源：某保麗龍廠臭氧脫硝設備工程計算書

目前應用較廣之脫硝技術包括臭氧脫硝技術、傳統 SCR、低溫 SCR 以及 SNCR。各類技術之比較如表 4 所示，不同燃燒設備之廢氣溫度有其適用之氮氧化物處理設備，以中小型燃煤鍋爐而言，由於燃燒溫度較低，不適合使用 SNCR 且操作不當容易產生氨逸散問題，造成異味污染；傳統 SCR 則必須安裝於鍋爐出口、防制設備前端以取得適當之反應溫度，燃煤鍋爐廢氣中含有之大量粒狀污染物及重金屬容易造成觸媒阻塞及毒害；低溫 SCR 可安裝於袋式集塵器之後，可避免觸媒阻塞或毒害，然目前並無國產觸媒可用，進口觸媒則有費用高昂之顧慮。綜上所述，臭氧脫硝為較適用於中小型燃煤之處理設備。但必須注意臭氧發生器、液氧儲存之安全措施，以及週邊設備防腐蝕問題。

表 4 氮氧化物處理設備比較

比較項目	臭氧脫硝	低溫 SCR	傳統 SCR	SNCR
操作溫度	150~300℃	150~200℃	300~500℃	850~950℃
處理效率	90% 以上	70~80%	90% 以上	60%~65%
還原劑	無	氨水	液氨、氨水或尿素	氨水或尿素
氧化劑	O ₃	無	無	無
莫耳比	0.8~2.0	1.0~1.1	1.0~1.05	1.0~1.5
反應器	直接注入	觸媒	觸媒	直接注入
初設成本	中	高	高	低
操作成本	中	高 (觸媒更換)	高 (觸媒更換)	低
二次污染物	O ₃ 、廢水中硝酸鹽 - 氮	NH ₃ (5~10ppm)	NH ₃ (5~10ppm)	NH ₃ (10~20ppm)

五、結論與建議

為解決中小型鍋爐受限於經費及廢氣條件，難以選擇傳統脫硝設備問題，本文試驗計畫透過實廠檢測廢氣排放濃度及操作參數調校，探討臭氧脫硝之設備效能及 NO_x 削減率，評估符合鍋爐排放標準之可行性，提供臭氧脫硝設備操作建議，以降低產業面臨之環保風險。另透過計算臭氧脫硝設備之用電量、液氧用量、液鹼用量等費用，以評估最適操作條件下之操作成本，並進一步與其他常見之脫硝技術（如 SCR）比較，針對整體操作條件及能源成本探討，評估不同脫硝技術之適用對象，以因應未來淨零碳排及節能減碳議題，提供產業選擇脫硝設備之參考。

經由文獻研析及實廠試驗可知，臭氧脫硝技術可有效去除鍋爐廢氣中的氮氧化物，對於硫氧化物也有同時去除之效益。實廠試驗結果， O_3/NO 莫耳比在 1.26 時可達到 70% 以上之去除效率，排氣可符合鍋爐空氣污染物排放標準。

臭氧脫硝技術在國內已有多處實績，經由實廠試驗、現場輔導等方式收集各廠操作經驗，提出以下建議：

1. 投資設備前必須針對現場鍋爐排放狀況進行完整了解，建議以 5 年內之排氣檢測報告，分析廢氣量、污染物濃度之最大值與最小值，以決定設備規格尺寸。
2. 建議要求設備供應商依據現場廢氣條件，提供完整的操作成本計算書，以及設備能耗、去除效率之保證。
3. 臭氧為強氧化劑，目前各廠均以液氧經高壓放電產生臭氧，建議設備規劃時應將液氧儲槽、臭氧發生器等設備遠離火源，並設置液氧洩漏偵測、環境臭氧濃度監測等安全預警設施。
4. 文獻指出臭氧於廢氣中之停留時間在 1~2 秒即可達到良好的脫硝效率，現場操作時考量廢氣條件較複雜，且為使臭氧與廢氣中的硫氧化物、氮氧化物等完全反應，臭氧注入點至廢氣排放口建議保留 4 秒以上的反應時間，注入點以後之風管、洗滌塔、排放管道等設備應採用不鏽鋼材質以避免腐蝕。
5. 建議在臭氧注入點前端適當位置，裝設氮氧化物連續自動監測設備，以廢氣中氮氧化物濃度自動調整臭氧用量，可減少現場操作人員調整臭氧量之工作負荷，同時有效控制液氧用量，節省操作成本。

6. 臭氧產生器為設備重要核心，且為高壓放電，建議於完工驗收後與製造商簽訂保養維護合約，由專業人員定期維護，以確保設備正常運作。
7. 臭氧脫硝後洗滌塔之洗滌液含有硝酸鹽，建議應檢視廠內廢水處理設施，必要時增設硝酸鹽氮處理單元。

參考文獻

- Kang, M.S., Shin, J., Yu, T.U., and Hwang, J., (2020) Simultaneous removal of gaseous NO_x and SO_2 by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide, *Chemical Engineering journal*.
- Sun C.L., Zhao N., Zhuang Z.K., et al. (2014) Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO_2 by ozone determined by in situ IR measurements, *Journal of Hazardous Materials*.
- Jakubiak, M.P., Kordylewski, W.K., (2012) Pilot-scale studies on NO_x removal from flue gas via NO ozonation and absorption into NaOH solution, *Chemical and Process Engineering*.
- Wang H.Q., Zhou K., Sun C.L. et al. (2016) Numerical evaluation of the effectiveness of NO_2 and N_2O_5 generation during the NO ozonation process, *Journal of Environmental science*.
- Lin F.W., Wang Z.H., Ma Q. et al. (2016) N_2O_5 formation mechanism during the ozone-based low-temperature oxidation deNO_x process, *Energy and Fuels*.
- 紀瑞軍、徐文青、王健、嚴超宇、朱廷鈺，(2018) 臭氧氧化脫硝技術研究進展，*化工學報*。
- 周揚、李彩亭、喻明娥、付孟帆、趙令葵、曾光明，(2015) 臭氧應用於煙氣淨化的研究進展，*環境化學期刊*。
- Wang M, Sun Y, Zhu T. (2013) Removal of NO_x , SO_2 , and Hg from simulated flue gas by plasma-absorption hybrid system, *IEEE Transactions on Plasma Science*.

何楠、蔡永祥、盧威廷、趙佳佳，(2017) 工業鍋爐煙氣臭氧氧化結合化學吸收同時脫硫脫硝技術探討，「工業鍋爐」。

王修文、李露露、孫敬方、萬海勤，(2019) 我國氮氧化物排放控制及脫硝催化劑研究進展，工業催化。

Han, Z., Zou, T., Wang, J., Dong, J., et al. (2020) A Novel Method for Simultaneous Removal of NO and SO₂ from Marine Exhaust Gas via In-Site Combination of Ozone Oxidation and Wet Scrubbing Absorption, Journal of Marine Science and Engineering.

Sun, B.C., Sheng, M.P., Gao, W.L., Zhang, L.L., et al. (2017) Absorption of Nitrogen Oxides into Sodium Hydroxide Solution in a Rotating Packed Bed with Preoxidation by Ozone, energy and fuels.

Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., et al. (2014) Simultaneous Removal of NO and SO₂ from Flue Gas by Ozone Oxidation and NaOH Absorption, Industrial & Engineering Chemistry Research.

Groebe, R., Domanski, Gebhardt, J., (2021) NO_x reduction via ozone injection and caustic wet scrubbing in a hazardous waste treatment plant, Linde company.

Mok, Y.S., Lee, H.J., (2006) Removal for sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique, Journal Fuel Process Technology.

經濟部工業局 (2022)，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫成果報告。

空氣污染與噪音類

固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

陳秉圻*、陳怡伶*、羅鈞*、周劍平**、謝仁碩***、林怡君***
謝知行***

摘 要

汞沸點低、經高溫燃燒後主要以氣態形式存在，且不易被空污防制設備捕捉，為具長程傳輸能力之有害空氣污染物；氣態汞排放於大氣後最終會透過生物體機制轉換成為甲基汞，該物質對人體及環境會產生巨大危害；鑒於日本過去曾發生甲基汞公害事件、影響深遠，聯合國環境總署爰於 2013 年通過「水俣公約」，要求以生活中淘汰汞、工業製程中減少汞及降低固定源汞排放 3 大管制目標，降低汞對人體及環境之危害；其中與固定污染源減排有關且被列為應優先管制之 3 大行業分別為廢棄物焚化爐、燃煤鍋爐及水泥旋窯。

環保署基排放管制權責，歷經多年努力在法規部分已發布廢棄物焚化爐、燃煤鍋爐及一般性固定源有害重金屬之汞有關 3 項排放標準，目前配合循環經濟之政策推動，刻正對水泥旋窯進行汞排放現況調查、國外資料蒐集，以增訂合宜水泥業汞排放標準；此外，持久以來透過排放量更新及排放檢測，以瞭解國內汞排放結構及排放特性；在大氣濃度掌握部分，從 2006 年起即逐年進行國內氣狀汞及粒狀汞空品監測，以瞭解一般大氣現況，歷年一般空品站平均濃度介於 2.0~4.0ng/m³ 且逐年降低，粒狀汞較氣狀汞低，粒狀汞 / 氣狀汞比例約 1.2%~10.9%；另對排放源集中區監測評估主要排放源對周遭環境衝擊，分別選定排放源集中之高雄、宜蘭及台中地區，以 Tekran Model

22 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

2537x 汞自動連續儀器進行元素汞、粒狀汞及反應性汞長時間連續監測；監測結果顯示元素汞平均濃度分別為：臨海工業區 $5.27\text{ng}/\text{m}^3$ 、蘇澳地區 $3.57\text{ng}/\text{m}^3$ 、台中港附近 $2.60\text{ng}/\text{m}^3$ ，顯示臨海工業區受排放源影響濃度較為偏高。

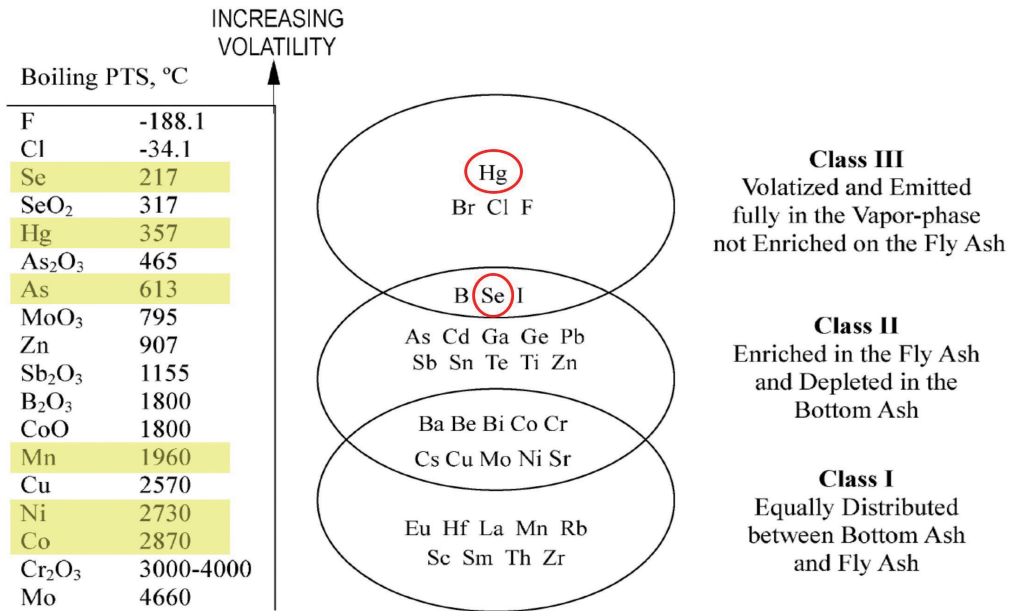
【關鍵字】汞、水俣公約、有害空氣污染物(HAPs)

* 環興科技股份有限公司
** 財團法人工業技術研究院
*** 行政院環境保護署

環境規劃一部
能源與環境研究所
空氣品質及噪音管制處

一、前言

重金屬種類繁多且具型態多樣、流布廣泛、無法被分解等多重特性；在環境中遵循物質不滅定律、不同控制技術也僅能做到相的移轉而無法予以破壞去除；如重金屬為有害類型又長期累積於人體及環境中，勢將會產生重大危害。依據國外對煤燃燒研究顯示(圖 1)，煤中含有之重金屬經高溫燃燒後，多數沸點高之重金屬因不易揮發，將會附著於細小顆粒上；若透過良好除塵設備，可將其有效捕集在飛灰中，避免排放於大氣；惟有汞較為特殊，其沸點低、易揮發，故高溫燃燒後排放主要以氣態為主，如僅使用集塵設備難以捕捉，管制上也是最為棘手(Xu,2004)。



資料來源：Xu, M. (2004). Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. Fuel Processing Technology

圖 1 燃煤中金屬元素特性分析示意圖

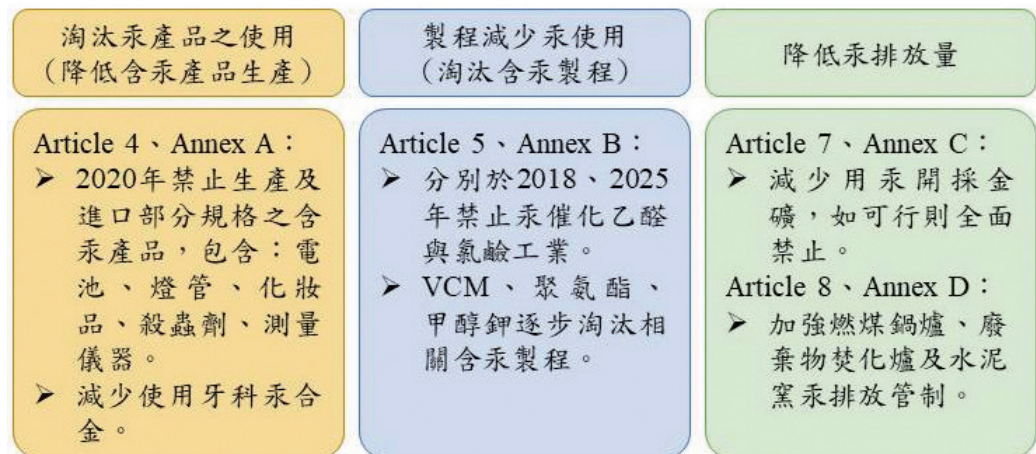
依國內外對燃煤研究指出，經燃燒後汞之廢氣樣態，主要以 3 種型態分布存在：元素汞 (GEM)、氧化汞 (RGM) 及粒狀物結合汞 (PHg)(Galbreath 等人，2000 年)。其中 PHg 因附著於飛灰上，可經由除塵設備予以移除；RGM 較易溶於水，透過濕式

24 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

除酸設備 (WFGD) 可將其捕捉於石膏或脫硫廢水中；GEM 則不溶於水且以氣態形式為主，但利用觸媒氧化設施 (SCR) 可將其轉化為 RGM 而予以移除，或直接以活性碳吸附捕捉，然國際間燃煤電廠安裝活性碳除汞之案例不多，而最終未被捕捉之汞就會自煙囪排放於大氣。

進入大氣之 GEM 在經過長時間傳輸過程經化學反應會逐漸被氧化成 RGM，最終經乾溼沈降至地表或水體中，RGM 一旦進入地表水體中，在微生物催化反應作用下，最終將會轉換為甲基汞 (methyl- mercury)；甲基汞經生物濃縮會對人體神經系統產生重大危害，在魚體內濃度累積型態尤為明顯，縱使遠在地球兩端南北極之地區，雖無任何汞排放源，但魚體內仍可檢驗出甲基汞存在。

鑒於汞會透過生物鏈累積而對人體產生重大且不可回復之影響，日本水俣病公害案例已證實甲基汞對人體危害甚鉅，故聯合國環境總署 (以下簡稱 UNEP) 於 2013 年 10 月在日本九州地區熊本縣簽署全球「水俣公約」，公約中明確提出 3 大管制策略包括：降低日常生活汞生產與使用、減少工業製程汞使用及降低固定源汞排放量；其中廢棄物焚化爐、燃煤電廠及水泥旋窯等 3 大主要排放源就明確被列入應減排之對象 (UNEP 水俣公約管制策略架構整理如圖 2)。



資料來源：UNEP and Minamata Convention on Mercury (2019), Minamata Convention on Mercury

圖 2 聯合國環境總署水俣公約 3 大管制策略架構圖

國內對汞排放管制工作起步甚早，早於 1993 年發布廢棄物焚化爐空氣污染物排放標準時，就已對汞訂定管制濃度值，要求加強廢棄物中含汞物質回收及強化管末處理設備，期有效降低汞排放濃度；而配合國際間對燃煤發電所排放汞應共同管制趨勢，環保署亦於 2014 年在修訂電力業空氣污染物排放標準中，特別增列汞排放標準值，要求燃煤電廠需以完善防制設備或選購低汞煤源，以符合排放標準值。

而水泥窯在全球推動循環經濟過程中扮演極為關鍵角色，利用旋窯燃燒溫度高及停留時間長等操作特性，可有效破壞分解有害物質，且若廢棄物中含有水泥所需原料成分亦可減少原物料使用量，充分達到資源再利用目的；惟廢棄物若含有汞成分，經過高溫煅燒後會再釋出，在防制上就會相當棘手，目前正以全方位政策推動考量、排放特性研究及參採國外管制標準，期能研訂出適切之水泥業汞排放標準，並以不影響循環經濟推動且可與國際間相互接軌之排放標準值為最高原則。

本文係針對歷年來有關國內汞排放管制工作，包括：標準研訂、排放結構及主要業別排放特性進行介紹，並針對長期以來對國內大氣汞監測結果進行分析。

二、甲基汞公害案例介紹 - 日本水俣病

水俣病是在日本、甚至是全球所發生過之最大規模汞公害疾病、震驚國際，談及對汞管制必要性，就需先行介紹甲基汞在日本所造成之水俣病公害事件。此一疾病肇因於 1909 年 1 家「新日本窒素肥料」公司在九州地區之熊本縣、水俣市附近設立運轉；該公司原本以生產肥料為主，後續於 1932 年起開始生產乙醛 (Acetaldehyde)，但該製程會有副產品甲基汞伴隨產生。由於早年環保意識不足，該工廠遂將含有甲基汞的廢水在未經處理下就直接排放至附近水俣灣 (Bay) 海域中，前後歷經有 20 餘年；直至 1956 年水俣病的病症被陸續發現確認，日本政府遂展開原因調查，在 1959 年由熊本大學發布正式調查結果，證實該病症主因係水俣灣附近魚貝類已遭受到甲機汞污染，當地民眾在長期食用被污染的魚貝類後，導致甲基汞侵蝕人體腦神經系統而引發的大規模疾病。

在 1962 年更陸續發現，懷孕中的婦女因為食用被甲基汞污染的魚類，會經由胎盤造成胎兒水銀中毒而產下類似腦性小兒麻痺的先天性水俣病患者，日本政府於 1968

26 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

年正式發布水俣病為甲基汞污染事件後，該窒素工廠也正式停工，但甲基汞污染該海灣時間已長達 30 餘年，最終透過食物鏈累積危害居民，已造成無法挽回之悲劇，相關日本水俣病污染案例發生沿革整理如圖 3 所示。



資料來源：

內文：新潟県(令和元年度改訂), 新潟水俣病のあらまし, <https://www.pref.niigata.lg.jp/sec/seikatueisei/1195661749709.html>

圖片：Wikimedia Commons (2008), File:Minamata map illustrating Chisso factory effluent routes jp.png, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Minamata_map_illustrating_Chisso_factory_effluent_routes_jp.png

圖 3 日本水俣病污染事件發生沿革

在醫學上早已證實甲基汞會對人體神經系統產生巨大危害，而日本水俣病對人民所造成之典型症狀包括：手足麻痺、運動神經失調、視力狹窄、聽力及語言障礙、平衡機能喪失、眼球運動機能障礙、肢體劇烈顫抖等；依據日本環境部統計資料顯示，至 2013 年 5 月，被確診水俣病患者有 2,977 人，因時間過於久遠，其中有 2,331 人已經死亡，而日本政府於 1995 年支付受四肢受到週期性抽動症影響病患政治和解金約 11,000 人，爾後於 2020 年公布《水俣病特別措施法》，該法案援助的申請人數已高達 65,151 人，相關數據仍不斷更新中。

水俣病公害事件對日本政府及人民已造成無法彌補之傷害，也給予世界各國在汞管制方面有相當大警惕，各國均需以全方面管制策略著手，對汞需做到降低、減少及減排等減量措施，確保民眾免於再受到汞危害。

三、我國固定污染源汞排放管制介紹

3.1 排放標準研訂

在汞排放標準研訂部分，目前已發布 3 項與汞有關排放標準整理如表 1 所示；其中「廢棄物焚化爐空氣污染物排放標準」早於 1992 年即發布實施，該標準中訂有汞排放標準值，後續於 2006 年加嚴排放標準值；此外，於 2004 年修訂「電力設施空氣污染物排放標準」時，特別針對汽力機組及燃煤汽電共生鍋爐增訂汞排放標準值；而近年來為加速有害空氣污染物 (Hazardous Air Pollutants, HAPs) 排放管制，於 2021 年 2 月發布第一批「固定污染源有害空氣污染物排放標準」，率先針對 15 項 VOCs 及 7 項有害重金屬訂定管道及周界標準，而備受關注之汞即列為首批優先管制對象。

表 1 我國已發布與重金屬汞相關排放標準彙整表

法規名稱	發布 / 修正日期	實施標準 ^{註 1}
(一) 固定污染源空氣污染物排標準	1992/04/10 發布 2021/06/29 修正	其他空氣污染物 (重金屬包含：汞、鎘、鈷、鉻、銅、鎳、鉑、錳、鎢、硒、銻、鉬等)，依 ^{註 1} 所列方法計算
(二) 廢棄物焚化爐空氣污染物排放標準	1992/11/30 發布 2006/12/25 修正	2007 年 1 月 1 日 (含) 以後設立之廢棄物焚化爐 (一) 處理量未達 4 公噸 / 小時 * 汞及其化合物：0.05 mg/Nm ³ (二) 處理量 4 公噸 / 小時以上 * 汞及其化合物：0.05 mg/Nm ³ 2007 年 1 月 1 日前設立之廢棄物焚化爐 (一) 處理量未達 4 公噸 / 小時 * 汞及其化合物：0.1 mg/Nm ³ (二) 處理量 4 公噸 / 小時以上 * 汞及其化合物：0.05 mg/Nm ³

28 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

(三) 電力設施空氣污染物排放標準	1994/05/04 發布 2004/12/01 修正 增訂汞標準	汞及其化合物： (一) 汽力機組：固體燃料新設污染源 $2\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 固體燃料既存污染源 $5\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (二) 汽電共生設備鍋爐以總熱效率換算： 固體燃料新設污染源： $2\sim 3\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 固體燃料既存污染源： $5\sim 13\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		
(四) 固定污染源有害空氣污染物排放標準	2021/02/26 發布	適用對象	汞排放管道標準值	汞周界標準值
		新設	依註 1 所列方法計量	$1\mu\text{g}/\text{m}^3$
		既存		

註 1：固定污染源有害空氣污染物排放標準中未列排放管道排放標準之有害空氣污染物，應依下列方法計算其排放管道之排放標準：

(1) 低排放管道，即 $h \leq 6\text{m}$ (公尺) 時。

$$q = a \cdot b^2$$

b：污染源之排放管道口至該污染源周界之最短水平距離，其單位為 m(公尺)。

(2) 較高排放管道，即 $h > 6\text{m}$ 時。

(a) $b \geq 5(h-6)$

$$q = a \cdot b'^2$$

b'：污染源之排放管道口至該污染源周界線上垂直高度 6m(公尺)處之最短距離，其單位為 m(公尺)。

(b) $b < 5(h-6)$

$$q = a \cdot b''^2$$

b''：以污染源之排放管道口中心為頂點向下十二度俯角所形成之圓錐與他人建築物(無人留守之倉庫除外)相交時，自該排放管道口中心至該建築物之最短距離，其單位為 m(公尺)。

(c) $b < 5(h-6)$ 且無前述 2. 之狀況，即污染源距離建築物甚遠或建築物低於 6 m(公尺)，致以污染源之排放管道口中心為頂點向下十二度俯角所形成之圓錐與他人建築物並無相交時。

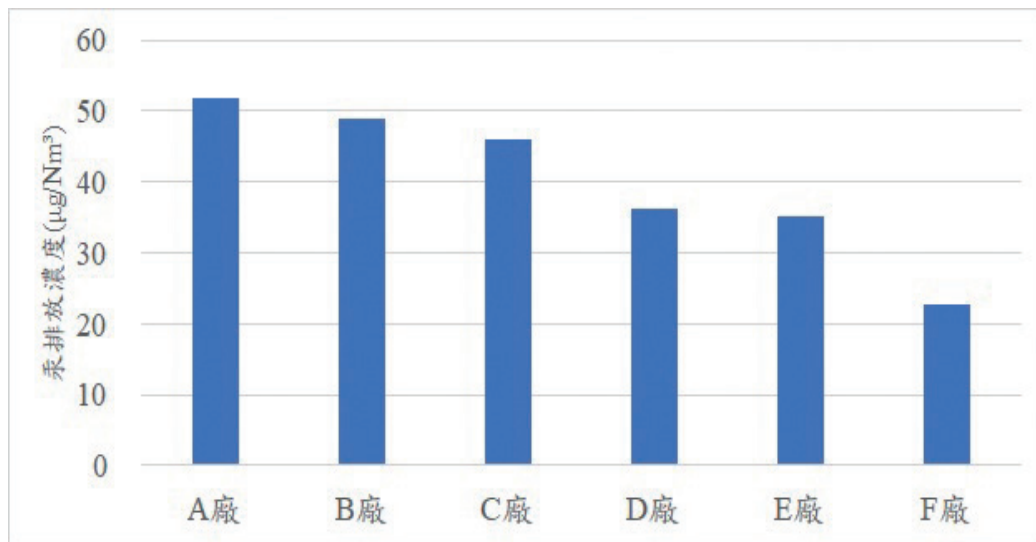
$$q = a \cdot 25 \cdot (h-6)^2$$

針對水泥業部分，如前所述，水泥旋窯具有燒溫度高等等製程特性，國內外業者均利用此一特性，可代為焚化有害廢棄物，若廢棄物中含有許多水泥所需原料物質，亦可節省原物料使用量充分達到資源再利用目的，故水泥窯在全球推動循環經濟過程中扮演極為重要角色。

惟原料、燃煤或代處理之廢棄物中會含有微量汞，且既有空污防制設備（僅有除塵、SNCR 等）對汞的移除效果有限，目前正參採國外管制標準、國內排放現況及廢棄物資源化再利用觀點評估，以研訂出適用於我國之汞排放標準；蒐集世界各國有關水泥業空氣污染物排放標準整理如表 2 所示。目前歐盟、美國及中國有特別針對汞訂出排放標準，除美國標準值相較嚴格外，普遍各國標準值大都為 $50\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，依據行政院環保署於 2022 年針對國內六座水泥窯現行生料磨煙囪進行汞排放檢測，結果整理如圖 4；由檢測結果發現，現行排放濃度大都可符合歐盟等國排放標準。一般在排放標準發布後，也隨時參採技術發展趨勢、國外最新管制標準及國內排放現況，機動對標準值進行檢討、加嚴，使我國排放管制標準可與國外趨勢接軌。

表 2 水泥業相關空氣污染物排放標準彙整表

空氣 污染物	我國			歐盟 (2013)	德國 (2007)	美國 (2007)	中國大陸 (2014)
	現行標準 (2021)	宜蘭縣 (2014)	高雄市 (2017)				
NO _x (ppm)	220 (CEMS 8 小時內有 效數據算 術平均值)	350、 400 (連續 2 小時)	350(連續 24 小時) 250(每 2 小時)	<98~220	<98~220	160~200	195 (特定地區 156)
粒狀物 (mg/Nm ³)	30	-	-	30	20	6~20	30 (特定地區 156)
SO _x (ppm)	100	-	-	<18~140	18	30	70
Hg ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	78~1,236 (固定源 標準)	-	-	50	50 (原 30)	13	50
總 F (mg/Nm ³)	4~65 (固定源 標準)	-	-	1	1	-	5 (特定地區 3)



資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

圖 4 我國水泥窯汞排放濃度現況分析圖 (2022 年)

3.2 排放結構分析

依據 UNEP 與 the Arctic Monitoring and Assessment Programme (以下簡稱：AMAP) 共同合作於 2019 年發表全球汞排放量顯示，以 2015 年為基準年，推估全球汞排放量約為 2,220 (2,000~2,820) 公噸 / 年，其中以小規模人工金礦冶煉、水泥窯、非鐵金屬初級冶煉 (鋁、銅、鉛、鋅)、煤燃燒及廢棄物焚化等業別是現行全球汞主要排放源，相關資料整理如表 3 所示；如以地理區位來看，有 49% 排放貢獻量是源於亞洲 (包含：東亞及東南亞地區)，其次則為南美洲 18.4%。

雖然小規模人工冶煉金礦及非鐵金屬初級冶煉該 2 項業別在國際間而言是汞最主要排放源，但該 2 項製程有地區特殊性 (在國內即不存在該 2 項業別)；而與一般民生有息息相關之水泥窯、燃煤電廠及廢棄物焚化等行業則是各國皆有之主要排放源，故被列入水俣公約要求減排對象。

表 3 世界各國各業別汞排放量彙整表 (2015 年基準年)

行業別	汞排放量 (範圍), 公噸	占比 (%)
1 人工小規模金礦冶煉 (ASGM)	838 (675~1,000)	37.7
2. 生質燃燒 (家戶、工業及電廠)	51.9 (44.3~62.1)	2.33
3. 水泥製造業 (原料及燃料, 包含: 煤)	233 (117~782)	10.5
4. 火化場	3.77 (3.51~4.02)	0.17
5. 鹼氣生產 (汞製造程序)	15.1 (12.2~18.3)	0.68
6. 非鐵金屬初級冶煉 (鋁、銅、鉛、鋅)	228 (154~338)	10.3
7. 大規模金礦製造業	84.5 (72.3~97.4)	3.8
8. 汞製造業	13.8 (7.9~19.7)	0.62
9. 石油煉製業	14.4 (11.5~17.2)	0.65
10. 初級鋼鐵製造業	29.8 (19.1~76.0)	1.34
11. 固定源煤燃燒 (家戶 / 住宅及交通運輸)	55.8 (36.7~69.4)	2.51
12. 固定源氣燃燒 (家戶 / 住宅及交通運輸)	0.165 (0.13~0.22)	0.01
13. 固定源油燃燒 (家戶 / 住宅及交通運輸)	2.70 (2.33~3.21)	0.12
14. 固定源煤燃燒 (工業製程)	126 (106~146)	5.67
15. 固定源氣燃燒 (工業製程)	0.123 (0.10~0.15)	0.01
16. 固定源油燃燒 (工業製程)	1.40 (1.18~1.69)	0.06
17. 固定源煤燃燒 (電廠)	292 (255~346)	13.1
18. 固定源氣燃燒 (電廠)	0.349 (0.285~0.435)	0.02
19. 固定源油燃燒 (電廠)	2.45 (2.17~2.84)	0.11
20. 煉鋼二次冶煉 (電弧爐)	10.1 (7.65~18.1)	0.46
21. 氯乙烯製程 (使用汞觸媒)	58.2 (28.0~88.8)	2.6
22. 產品生產之副產廢棄物	147 (120~223)	6.6
23. 一般廢棄物焚化 (可控制燃燒源)	15.0 (8.9~32.3)	0.67
總計	2,220 (2,000~2,820)	100

資料來源：Technical background report to the global mercury assessment 2018，AMAP/UN Environment 2019

至於國內排放量結構，依據環保署推估 2021 年我國汞排放量為 1.684 公噸，各行業別排放量整理如表 4 所示，若與全球汞排放量相較(2015 年全球排放量)，國內汞排放總量相當低；而 UNEP 所要求減排之行業別水泥旋窯、燃煤電廠及燃煤汽電共生鍋爐及廢棄物焚化爐，皆是國內汞主要排放源，國際間要求減排對象與國內主要排放源相當一致。

表 4 我國行業別汞排放量彙整表 (2021 年基準年)

編號	污染源	國內數量	活動強度		汞排放量		
			年活動量	單位	公噸 / 年	不確定性	比例
1	大型垃圾焚化爐	61	6,275,157	公噸廢棄物	0.168	6.18%	9.95%
2	中型一般廢棄物焚化爐	1	4,984	公噸廢棄物	0.000	7.07%	0.01%
3	有害廢棄物焚化爐	2	87,442	公噸廢棄物	0.003	4.35%	0.17%
4	醫療焚化爐	12	44,908	公噸廢棄物	0.002	3.43%	0.09%
5	事業廢棄物焚化爐	94	615,638	公噸廢棄物	0.020	4.39%	1.52%
6	火化場	36	186,868	具遺體	0.007	11.5%	0.42%
7	車輛燃料－汽油車	-	7,849,589	萬公里車行里程	0.006	42.4%	0.60%
	車輛燃料－輕型柴油車		1,447,614	萬公里車行里程	0.000	42.4%	
	車輛燃料－重型柴油車		1,053,499	萬公里車行里程	0.000	42.4%	
	車輛燃料－機車		5,162,047	萬公里車行里程	0.004	42.4%	
	車輛燃料燃燒－油氣雙燃料車		34,747	萬公里車行里程	0.000	42.4%	
	車輛燃料燃燒－油電車		165,691	萬公里車行里程	0.000	42.4%	
	車輛燃料燃燒－特種車		98,042	萬公里車行里程	0.000	42.4%	
8	燃煤發電鍋爐	21	32,477	千公噸燃煤	0.141	1.81%	8.34%
9	燃煤汽電共生鍋爐	70	15,691	千公噸燃煤	0.147	1.88%	8.68%

10	燃煤蒸汽鍋爐	364	6,532	千公噸燃煤	0.103	25.7%	6.19%
11	燃油鍋爐	4,500	391,159	公秉燃油	0.010	4.22%	0.23%
12	燃材及其他燃料鍋爐	265	2,996	公噸燃料	0.004	22.45%	0.62%
13	水煤漿鍋爐	12	159,366	公噸燃料	0.002	6.23%	0.10%
14	水泥旋窯	13	11,193,347	公噸熟料	0.347	2.60%	20.6%
15	瀝青拌合	113	8,763,278	公噸瀝青產量	0.078	10.97%	4.61%
16	燒結爐	6	19,765,788	公噸燒結礦	0.220	3.12%	13.0%
17	電弧爐 - 一般碳鋼	21	8,488,125	公噸鋼胚	0.205	6.48%	12.1%
18	電弧爐 - 不鏽鋼	6	1,214,032	公噸鋼胚	0.022	4.42%	1.32%
19	電弧爐 - 合金鋼	4	96,944	公噸鋼胚	0.006	9.87%	0.38%
20	煉鋼業集塵灰高溫冶煉設施	7	340,802	公噸集塵灰	0.131	4.11%	7.77%
21	非鐵金屬冶煉 - 銅二級冶煉	131	315,487	公噸進料	0.012	6.74%	0.72%
22	非鐵金屬冶煉 - 鋁二級冶煉	327	871,777	公噸進料	0.023	4.25%	1.38%
23	非鐵金屬冶煉 - 鉛二級冶煉	10	80,003	公噸進料	0.000	7.08%	0.02%
24	非鐵金屬冶煉 - 鋅二級冶煉	5	13,000	公噸進料	0.000	20.6%	0.00%
25	非鐵金屬冶煉 - 鎂二級冶煉	3	3,791	公噸進料	0.000	15.0%	0.01%
26	稻草露天焚化	-	35,639	公噸稻草焚燒量	0.002	42.4%	0.12%
27	農業廢棄物燃燒	-	75,306	公噸農廢焚燒量	0.015	42.4%	0.86%
28	紙錢燃燒	-	205,013	公噸紙錢燃燒	0.005	42.4%	0.27%
總計					1.684	2.15%	100%

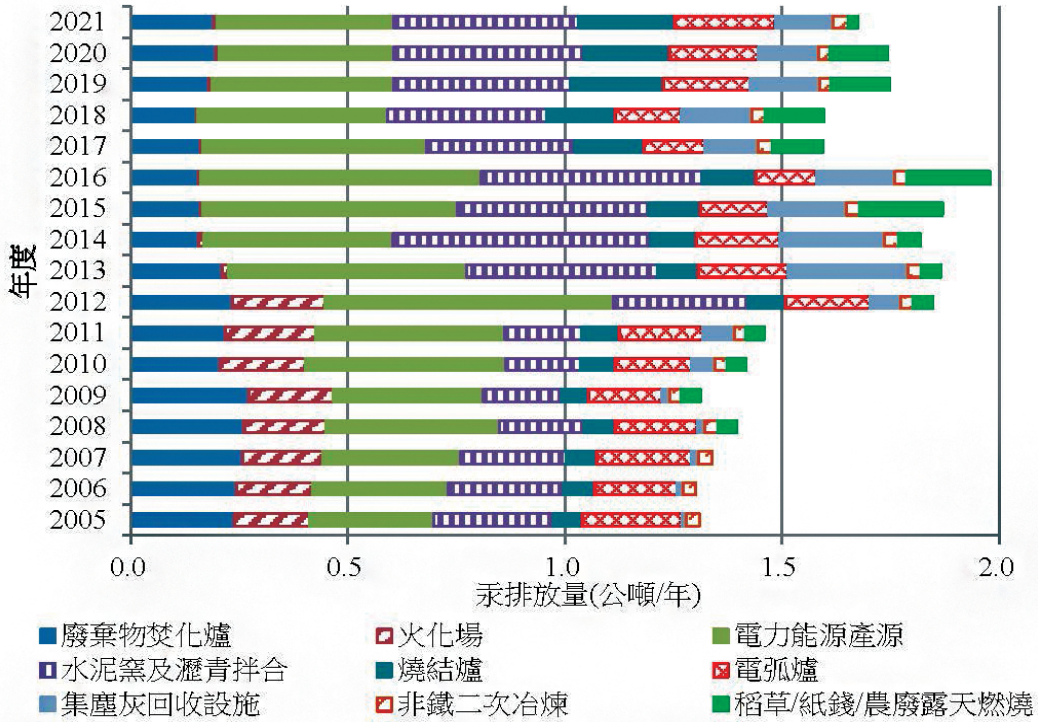
資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

水泥窯為現行國內最大汞排放源，除本身原料（石灰石等）及燃料（煤）中就含有微量汞，加上國內目前許多燃煤電廠飛灰、底灰、脫硫石膏、氟化鈣污泥及焚化廠水洗飛灰等都投入水泥窯中，該等廢棄物原本就含有汞，在旋窯高溫煅燒後汞會不斷地再度釋出，再加上因為節能因素，製程有高溫廢氣循環預熱設計，造成氣態汞在製程中不斷累積循環，是造成水泥業排放量大原因；至於燃煤電廠及燃煤汽電共生鍋爐，雖然其煤用量活動強度大，但國內煤源主要都來自印尼、澳洲等地，汞含量原本就不高且空污防制設備完善，對汞有相當好的移除效果，可有效降低排放於大氣濃度，整體排放量並不大。

在排放量結構上也發現與煉鋼之燒結製程及電弧爐碳鋼之汞排放量比例並不低；目前雖國際間尚未有任何國家針對煉鋼製程所排放汞進行立法管制，但也應是減排之對象。其中燒結爐汞來源應是粉鐵礦及冶金煤均挖取自於地殼中，原本就可能含有相當微量之汞經燃燒後釋出，再加上現行燒結製程之空污防制設備配置順序（ESP+FGD+SCR）不同於燃煤電廠（SCR+ESP 或 BH+FGD），縱使燒結 SCR 可將 GEM 轉換為 RGM，但後端缺乏 FGD 來去除 RGM，反而直接排放於大氣中，對整體汞移除效果並無太大幫助，建議可從低汞原料及燃料著手，並檢討現行空污防制設備搭配除汞技術是否具有調整空間，方能有效降低汞排放量。

電弧爐碳鋼廠汞來源應是與廢鐵雜質良窳有關，現行電弧爐末端空污防制設備僅有袋濾集塵器（BH），僅能針對 PHg 有效，建議應強化廢鐵品質管控，降低汞排放量。從整體排放量結構來看，主要排放源仍以固定污染源為主（約佔 95% 以上），移動源及露天燃燒逸散源並非主要排放源。

整理歷年來國內各主要排放源汞排放量變化如圖 5，從 2005 年至 2021 年國內汞排放介於 1.30 公噸 / 年 ~1.98 公噸 / 年，歷年排放量變化均不大且主要排放源也相當類似；唯有火化場排放量推估早期數據較為缺乏，故使用國外排放係數，後續透過國內實際檢測建立本土化係數以推估排放量（自 2013 年起），故排放量有明顯降低。



資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

圖 5 我國歷年主要行業別汞排放變化趨勢圖

3.3 排放特性探討

如前所述，國內外對燃煤電廠汞排放特性研究調查發現，汞燃燒後在煙氣中以 GEM、RGM 及 PHg 3 種型態存在，可依不同型態特性採用不同移除機制。在現行嚴格電力業空氣污染排放標準管制下，國內燃煤電廠都會安裝完善除酸、除塵防制設備，空污防制設備依序為：SCR+ESP 或 BF+FGD，除可有效降低一般污染物濃度以符合排放標準外，對汞的捕捉效果也相當良好，一般燃煤機組空污防制設備對汞的有效捕集率大約可達 70%~90%。

為瞭解國內燃煤電廠汞廢氣經過不同防制設備實際狀況，環保署於 2012 年委託中興工程顧問公司選擇國內 2 處電廠（分別位於南部及東部）進行排放汞物種特性調查分析，調查結果如表 5 所示；由表中數據可以發現，在燃煤鍋爐出口後端，汞物種均以粒狀汞 (PHg) 所占比例最高；經過第一道空污防制設備 SCR 後，由於觸媒會將大部分 GEM 氧化成為 RGM，所以 GEM 濃度降低而 RGM 升高，但總汞濃度差異不大。

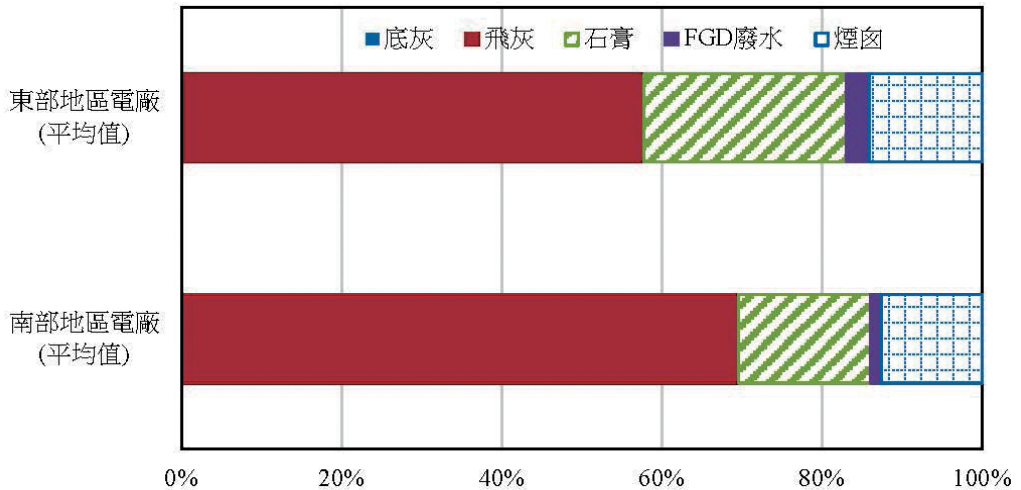
再經過除塵設備 (ESP) 後，PHg 大部分都已被移除；最後廢氣經過濕式脫硫設備 (FGD)，大部分 RGM 也被捕集於脫硫廢水中，故最終所排放之總汞以 GEM 比例最高，最終排放濃度能符合既有電力業汞排放標準（既存標準 $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ），2 處電廠空污防制設備對汞去除率分別為 87.3% 及 87.8%，移除汞效率應屬相當良好。

表 5 2 座燃煤電廠不同空污防制設備汞物種分析結果彙整表

電廠名稱	汞物種	汞排氣濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)				去除率
		鍋爐出口	SCR 後	ESP 後	FGD 後 (煙囪)	
南部地區電廠 (平均值)	Hg _p	3.31	2.89	0.036	0.010	98.8%
	Hg ²⁺	0.018	0.432	0.391	0.106	-
	Hg ⁰	1.013	0.410	0.380	0.431	-
	Hg _{Total}	4.33	3.74	0.807	0.548	87.3%
東部地區電廠 (平均值)	Hg _p	4.06	4.10	0.028	0.076	99.3%
	Hg ²⁺	0.044	1.19	1.85	0.131	-
	Hg ⁰	2.85	0.674	0.620	0.644	-
	Hg _{Total}	6.95	5.97	2.50	0.851	87.8%

資料來源：行政院環境保護署 (2013)，固定污染源戴奧辛及重金屬排放區域總量管理計畫，EPA-101-FA12-03-A060。

進一步探討最終汞流布去向，其分析結果整理如圖 6 所示，2 座電廠結果相當一致，大部分汞主要被捕捉於飛灰中，其次則於石膏中，排放於大氣比例分別為 12.6% 及 14.1%，比例並不高。



資料來源：行政院環境保護署 (2013)，固定污染源戴奧辛及重金屬排放區域總量管理計畫，EPA-101-FA12-03-A060。

圖 6 國內 2 座燃煤電廠汞最終流布分析示意圖

四、大氣汞空品監測

為進一步瞭解汞排放管制對空品之影響，環保署自 2007 年底開始持續針對一般空品站及排放源集中區進行大氣汞監測作業；茲將監測結果分析如下：

4.1 一般空品站

一般空品站之大氣汞監測係依據環檢所公告之「空氣中汞檢測方法－冷蒸氣原子螢光光譜儀法」(NIEA A304.10C) 手動式監測方法，而粒狀汞則使用置於開放式鐵氟龍濾紙匣中之玻璃纖維濾紙採集，使用真空泵將空氣吸引入粒狀採樣系統。採集之樣品使用雙金汞齊－冷蒸氣原子螢光光譜儀 (cold vapor atomic fluorescence spectrometry, CVAFS) 分別檢測氣狀及粒狀汞，氣狀汞以 CVAFS 直接測定吸附管採集

38 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

的氣狀汞總量，檢測 PHg 需先用酸萃取玻璃纖維濾紙，再以氯化亞錫還原為汞原子，以惰性氣體 (N₂) 吹萃取液釋放出汞原子並以塗覆金之玻璃珠吸附管收集，接著用雙金汞齊 CVAFS 測定收集在吸附管中汞的總量，再送回實驗室進行分析。相關監測結果說明如下：

一般空品站監測選定原則係以一縣市、一測站為原則 (監測站整理如表 6 所示) ，以建立各縣市環境背景資料庫；監測頻率部分，每一測站至少監測 2 次 / 年以上，每次監測時間以手動式連續採 24 小時以上，然後將採集樣品送回實驗室分析，本項監測工作持續迄今。而排放源集中區之監測係針對國內重大排放源較集中區已自動連續監測設備長期監測；茲針對監測結果說明如下：

表 6 國內一般空品站大氣汞監測地點彙整表

測站編號	縣市	監測地點	測站編號	縣市	監測地點
1	新北市	萬里站 (綜合商場)	12	雲林縣	崙背站 (崙背國中)
2	新北市	汐止站 (忠厚市場)	13	嘉義縣	新港站 (新港國小)
3	臺北市	松山站 (松山國小)	14	嘉義市	嘉義站 (嘉義大學新民校區)
4	桃園縣	桃園站 (西門國小)	15	臺南市	新營站 (新營國小)
5	新竹縣	湖口站 (信勢國小)	16	臺南市	臺南站 (中山國中)
6	新竹市	新竹站 (東門國小)	17	高雄市	仁武站 (八卦國小)
7	苗栗縣	苗栗站 (苗栗縣議會)	18	高雄市	楠梓站 (楠梓國小)
8	臺中市	大里站 (大里市公所)	19	屏東縣	屏東站 (中正國小)
9	臺中市	西屯站 (啟聰學校)	20	宜蘭縣	宜蘭站 (復興國中)
10	南投縣	南投站 (康壽國小)	21	花蓮縣	花蓮站 (中正國小)
11	宜蘭縣	宜蘭站 (復興國中)	22	台東縣	台東站 (台東縣政府)

資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

整理我國及世界各國有關重金屬空品基準如表 7 所示，其中與大氣汞有關環境基準部分，WHO 訂定基準濃度為 1,000 ng/m³(年均值)，日本大氣汞空品指針值為 40 ng/m³(年均值)，而我國並未針對大氣汞訂定環境空品基準。

表 7 我國與世界各國重金屬空氣品質標準及基準值彙整表

國家 / 組織	項目	重金屬物質		標準 / 基準值	單位	計算基準	備註
我國	空氣品質標準	鉛	Pb	150	ng/m ³	3 個月移動平均值	-
美國	空氣品質標準	鉛	Pb	150	ng/m ³		-
歐盟	空氣品質限值 (Limit value)	鉛	Pb	500	ng/m ³	年平均値	2005/01/01 起
	空氣品質目標值 (Target values)	砷	As	6	ng/m ³	年平均値	2012/12/31 起
		鎘	Cd	5	ng/m ³	年平均値	2012/12/31 起
WHO	空氣品質基準值 (Guideline Values) 針對非致癌物質	鎘	Cd	5	ng/m ³	年平均値	-
		鉛	Pb	500	ng/m ³	年平均値	-
		錳	Mn	150	ng/m ³	年平均値	-
		氣態汞	Hg	1,000	ng/m ³	年平均値	-
	空氣品質基準 (Guidelines) 針對致癌物質	釩	V	1,000	ng/m ³	24 小時値	-
		砷	As	-	ng/m ³	-	-
		六價鉻	Cr ⁶⁺	-	ng/m ³	-	-
		鎳	Ni	-	ng/m ³	-	-
日本	降低有害大氣污染物健康風險指針值	汞	Hg	40	ng/m ³	年平均値	-
		鎳	Ni	25	ng/m ³	年平均値	-
		砷及無機砷	As	6	ng/m ³	年平均値	2010/10/15 新增
		錳及無機錳	Mn	140	ng/m ³	年平均値	2014/4/30 新增

40 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

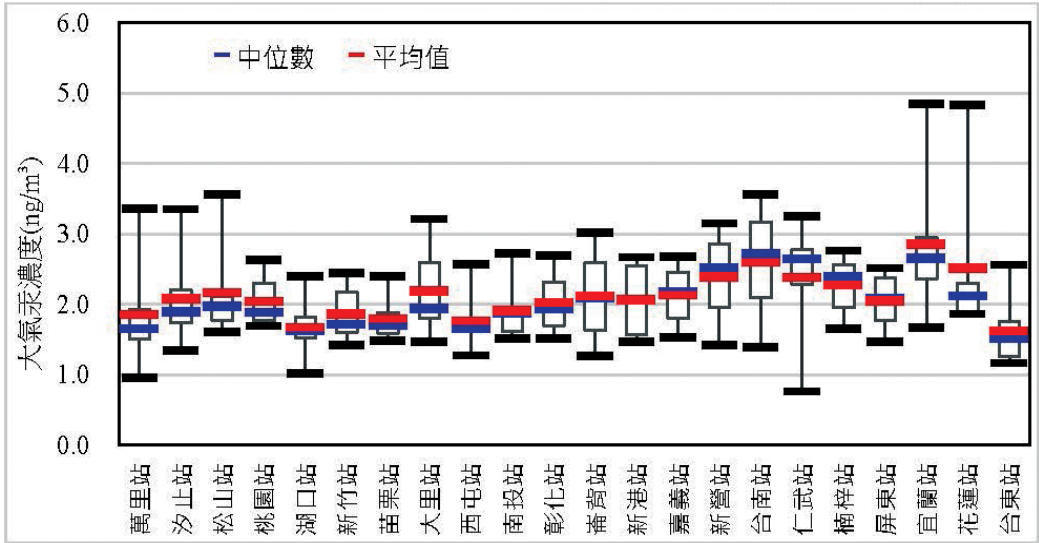
註：1. 日本執行空氣中重金屬濃度檢測時，採取粒狀物不分徑，以總粒狀物為基準（有害大氣污染物質測定方法マニュアル（平成 23 年 3 月改訂），<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>）。

2. 世界衛生組織之氣態汞空氣品質基準值之設定是依據對人體的影響。該研究指出，目前大氣中監測得之汞濃度不會對人體造成危害，然為制定可供依循的數量化指標，以暴露於汞環境之工人其暴露濃度與尿液中汞含量關係，配合 20 的不確定係數，求得氣態汞之空氣品質基準值為 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

資料來源：

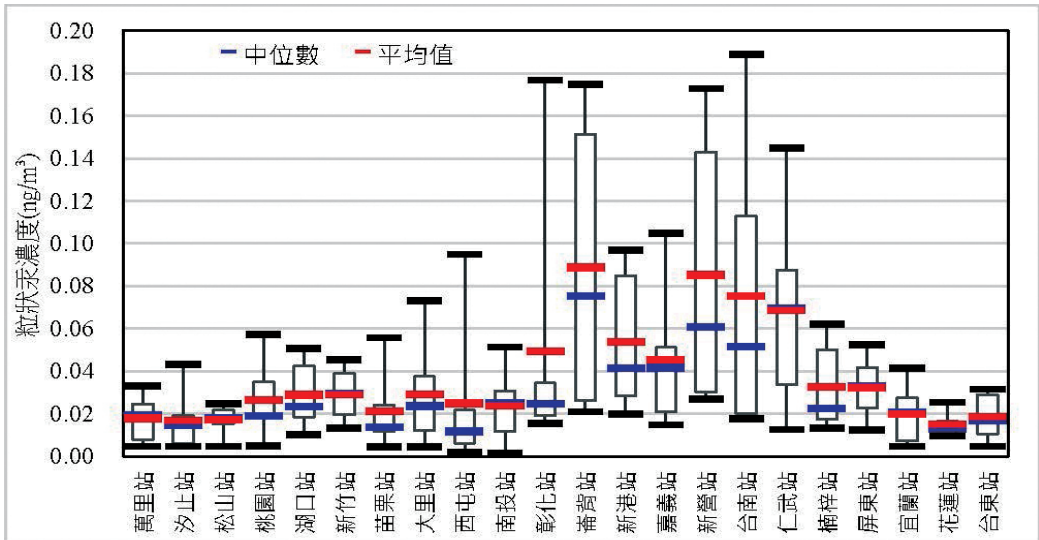
1. NAAQS Table, Commodities Now July 2017, [Online]. Available:<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>
2. WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition, 2000, Commodities Now December 2015, Available: www.euro.who.int/data/assets/pdf/0005/74732/E71922.pdf
3. Air Quality Standards, Commodities Now December 2015, [Online]. Available: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>
4. 有害大氣污染物質調査結果データの説明, Commodities Now July 2017, [Online]. Available: http://tenbou.nies.go.jp/envgis_explain/hazardous_air/content.html

綜整由最近 3 年 (2020~2022) 氣態汞監測結果如圖 7、而粒狀汞監測結果如圖 8，其中年平均值有逐年下降趨勢 (2020 年平均值 $2.25\text{ng}/\text{m}^3$ 、2021 年平均值 $2.11\text{ng}/\text{m}^3$ 、2021 年平均值 $1.96\text{ng}/\text{m}^3$)，顯示國內大氣汞濃度逐漸改善。我國一般空品區大氣汞濃度遠低於 WHO 大氣汞 (Hg) 濃度的建議值與日本降低有害污染物健康風險指針值；在濃度部分，國內大氣汞濃度以宜蘭及花蓮地區較高，且這二地區有出現接近 $5.0\text{ng}/\text{m}^3$ 高值，推測應是與水泥業較為集中有關。



資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

圖 7 近 3 年 (2020~2022 年) 國內各測站大氣汞濃度分布趨勢圖

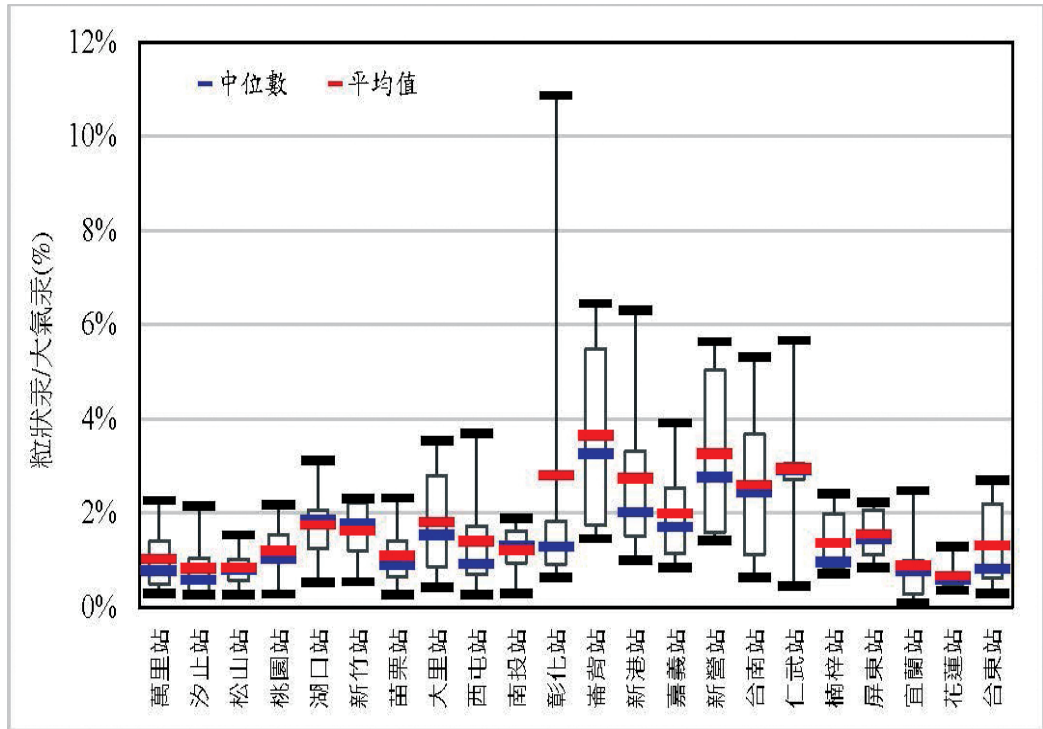


資料來源：行政院環境保護署 (2023 年)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

圖 8 近 3 年 (2020~2022 年) 國內各測站粒狀汞濃度分布趨勢圖

42 固定源汞排放管制介紹與空品監測分析

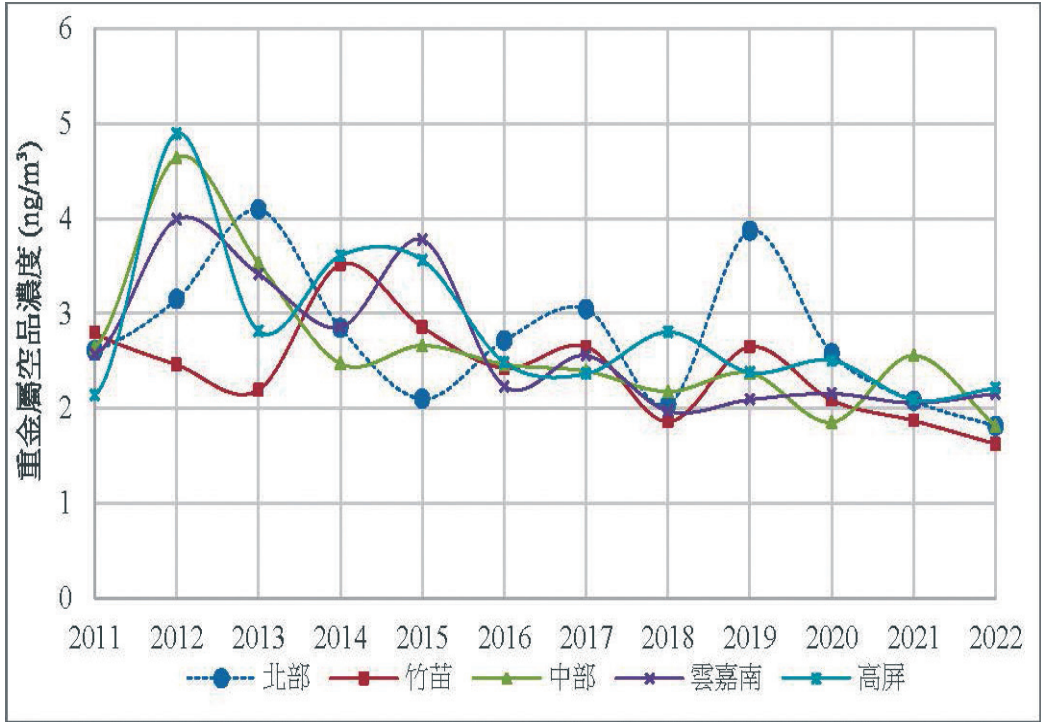
而粒狀汞部分，則以雲嘉南、高屏地區濃度較高，主要應該是與西半部該地區粒狀物濃度原本就較高有相關性，北部地區濃度大約在 0.02 ng/m^3 左右，中南部地區介於 $0.049 \sim 0.089 \text{ ng/m}^3$ ；氣態汞濃度高於粒狀汞，粒狀汞與大氣汞比例約 $1.2\% \sim 10.9\%$ ，整理如圖 9 所示。



資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

圖 9 近 3 年 (2020~2022 年) 國內各測站粒狀汞 / 大氣汞比例圖

由於一般空品站監測係使用手動式採樣、實驗室分析，監測時間僅 24 小時 / 次，若於空品不良季別監測，其結果很容易受到採樣當時氣候條件影響，分析 11 年來 (2011 年~2022 年) 國內空品區監測結果整理如圖 10，各空品區濃度變化相當大，例如：北部空品區於 2019 年 2 月監測當時，甚至出現平均濃度接近 4 ng/m^3 高值，變異性相當大。



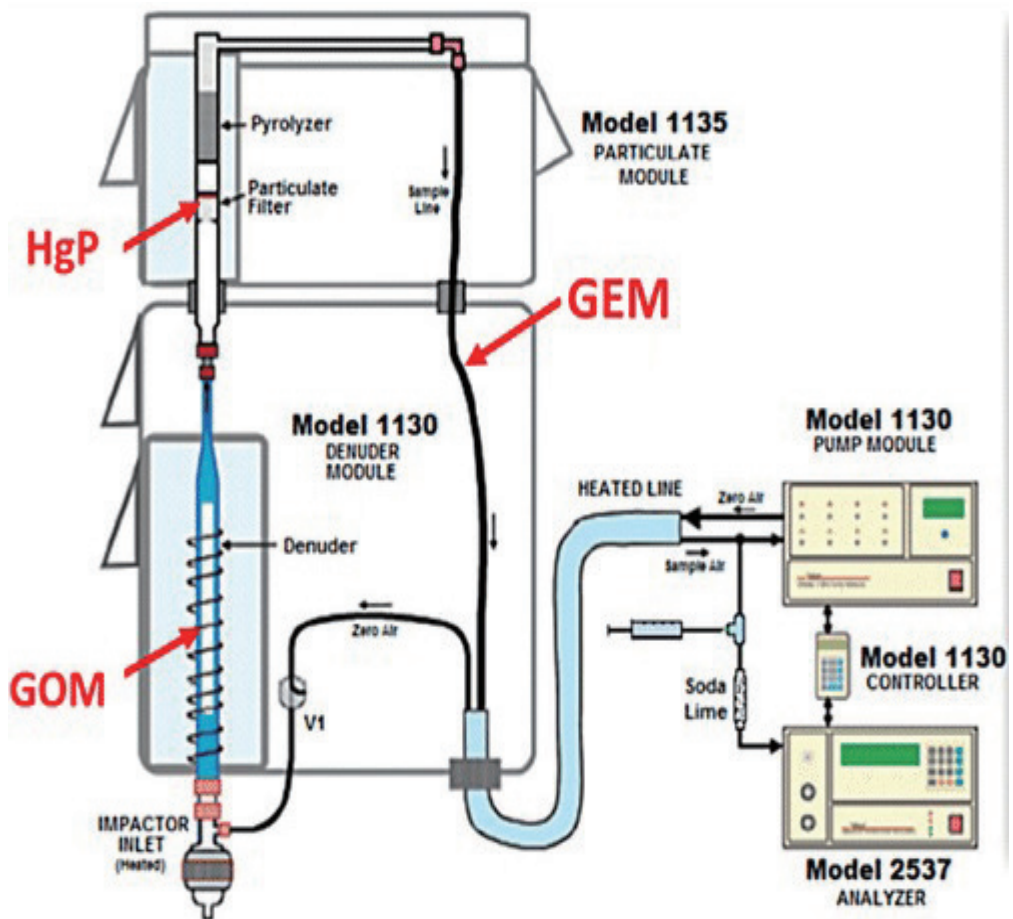
資料來源：行政院環境保護署 (2023)，戴奧辛與重金屬減量推動、溯源採樣及環境監測專案計畫，EPA-111-FA-1203-A084。

圖 10 國內各空品區汞 (Hg) 歷年年平均值分布圖 (2011 年 ~2022 年)

4.2 排放源集中區

除一般空品站大氣汞監測之外，環保署於 2013~2015 年間也對排放源較集中區域以 Tekran 2537X 汞自動連續設備進行汞長期連續監測，目的在於瞭解主要排放源對周遭環境可能衝擊 (行政院環境保護署，2013~2015)，依序選定鋼鐵業集中之高雄臨海工業區 (2013 年)、水泥業集中宜蘭蘇澳地區 (2014 年) 及燃煤電廠、鋼鐵廠附近之台中港工業區 (2015 年)，每一測點均連續監測達 3 個月以上。

Tekran 2537X 設備可連續分析氣態汞 (簡稱 GEM)、粒狀汞 (簡稱 PHg) 及氧化汞 (簡稱 GOM) 等 3 類汞物種，為國際間普遍採用汞自動連續監測設備 (同監資處鹿林山測站)，設備示意詳圖 11。大氣由圖底部泵浦吸入，氣體先經過氣固分離器 (denuder)，GOM 經過分離器會被吸附；氣體再經過一個石英纖維過濾器，可捕捉粒徑小於 $2.5 \mu m$ 之微粒以分析 $PHg_{2.5}$ 濃度；最後氣體直接進入分析儀，直接分析得到 GEM。本套設備平均每 5 分鐘可以監測一筆 GEM 數據，每小時 (或 2 小時) 得到一筆 $PHg_{2.5}$ 及 GOM。



資料來源：環境保護署 (2013)，固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查及管制計畫，EPA-102-FA12-03-A096。

圖 11 Tekran 2537X 汞自動連續設備儀器示意圖

3 年排放源集中區汞監測結果整理如表 8 所示；3 個地區元素汞平均濃度分別為高雄臨海工業區 5.27 ng/m^3 、蘇澳地區 3.57 ng/m^3 、台中港附近 2.60 ng/m^3 ，粒狀汞及反應性汞濃度相對較低，本文同時蒐集國內其他研究機構所進行之國內大氣汞背景監測資料（監資處南投鹿林山背景站、台大環工所席行正教授在北部地區水源保護區）一併比較分析，排放源集中區明顯受到多重排放源影響，濃度較為偏高，尤其在高雄臨海工業區因眾多汞排放源集中，大氣汞濃度明顯較為偏高。

表 8 國內排放源集中區汞自動連續監測結果彙整表

監測地點	高雄臨海工業區	宜蘭蘇澳地區	臺中港區附近	鹿林山測站 (海拔 2,862m)	台灣北部水源保護區
監測時間	2013/08 ~ 10	2014/07 ~ 11	2015/06~08	2004 ~ 2007	2015~2016
汞物種	GEM	GEM	GEM	GEM	GEM
資料筆數	11,586	11,952	15,182	65,679	34,872
以下數值單位	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3	ng/m^3
最小值	1.62	0.48	0.54	0.24	0.73
中位數	4.45	2.79	2.29	1.62	2.01
最大值	111	31.6	135	5.75	62.8
平均值	5.27	3.57	2.60	1.73	2.15
標準差	4.81	2.90	2.48	0.61	0.89

資料來源：

1. 固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查及管制計畫，2013 年，EPA-102-FA12-03-A096
2. 固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查及管制計畫，2014 年，EPA-103-FA12-03-A054
3. 固定污染源戴奧辛及重金屬管制策略推動與調查計畫，2015 年，EPA-104-FA12-03-A109
4. 鹿林山測站：Guey-Rong Sheu, Neng-Huei Lin, Jia-Lin Wang, Chung-Te Lee, Chang-Feng OuYang, Sheng-Hsiang Wang, “Temporal distribution and potential sources of atmospheric mercury measure data high- elevation background station in Taiwan,” Atmospheric Environment44, 2010
5. 台灣北部地區水源保護區：Jui-Chi Wang, Hsing-Cheng Hsi “Monitoring the variation of atmospheric mercury at a clean water reservoir in northern Taiwan,” 台大環境工程學研究所，Feb. 2016

五、結論與建議

汞為影響民眾健康甚鉅之 HAPs，我國對汞排放管制起步甚早，早於 1993 年發布「廢棄物焚化爐空氣污染物排放標準」中就将重金屬汞納入管制項目，並於 2006 年因應國際管制趨勢將排放標準值予以加嚴；而針對國內排放濃度低但使用量大之燃煤鍋爐，也於 2012 年增訂、發布汞排放標準，並於 2021 年所發布之「固定污染源有害空氣污染物排放標準」中納入一般性重金屬汞之管道及周界標準，依據我國排放量結構顯示，水泥旋窯是下一管制重點行業別；從一般空品站大氣監測結果顯示，現行大氣汞濃度有逐年下降、改善趨勢，顯示管制已有相當良好成效。

HAPs 排放管制是現階段空污排放管制施政重點，故排放管制立法工作仍需持續推動，對於汞而言，許多排放研究調查、空品監測目的在於協助法規研訂及建置環境基線資料庫，仍有賴持續執行，例如：對於法規已生效之行業別持續加強稽查管制，督促業者做好排放管控、辦理環境空品監測及排放調查工作等等。針對上述歷年來排放管制成效介紹及空品解析後，提出以下未來應繼續精進之方向建議：

1. 水泥業是國內主要重大排放源也是國際間共同管制對象，目前立法管制對象除粒狀物、 NO_x 及 SO_x 外，汞是一必需面對課題，然排放標準之研訂確實應需多方面考量，參酌國外管制標準、國內排放現況、技術可行及整體循環經濟之政策推動，方為適當之排放標準。
2. 國內鋼鐵業燒結工場及電弧爐碳鋼廠 2 項行業別汞排放量大，目前雖未立法排放管制，但仍應持續推動汞減排，2 項製程既有防制設備僅對 PHg 有較佳移除效果，但汞主要以氣態形式存在，整體去除效率不佳，建議應採源頭管制及既有空污防制設備之檢討，使用含汞量較低之原物料或強化廢鐵品質管制，同樣可以達到減少汞排放量目的。
3. 為建立持久性環境背景基線資料庫，相關一般空品站監測及重大行業別排放檢測建議應持續辦理。

參考文獻

- European Environment Agency (Last modified in 2021), Air quality standards, <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-concentrations/air-quality-standards>
- Guey-Rong S., Neng-Huei ., Jia-Lin W., Chung-Te L., Chang-Feng OuYang, Sheng-Hsiang W. (2010), Temporal distribution and potential sources of atmospheric mercury measure data high- elevation background station in Taiwan, Atmospheric Environment44.
- Herminé Nalbandian (2012), Trace element emissions from coal, IEA Clean Coal Centre, CCC/203 ISBN 978-92-9029-523-5
- Jui-Chi W. and Hsing-Cheng H. (2016), Monitoring the variation of atmospheric mercury at a clean water reservoir in northern Taiwan, 台大環境工程學研究所 .
- Kevin C. Galbreath, Christopher J. Zygarlicke, (2000), Mercury transformations in coal combustion flue gas, Fuel Processing Technology, Volumes 65–66, 2000, Pages 289-310
- World Health Organization Regional Office for Europe (2000), Air quality guidelines for Europe, 2nd ed.
- UNEP and Minamata Convention on Mercury (2019), Minamata Convention on Mercury - Text and Annexes, <https://www.mercuryconvention.org/en>
- United States Environmental Protection Agency (Last updated in 2022), NAAQS Table, <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>.
- Wikimedia Commons (2008), File: Minamata map illustrating Chisso factory effluent routes jp.png, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Minamata_map_illustrating_Chisso_factory_effluent_routes_jp.png

Xu, M (2004), Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology*, 85(2-3), 215–237.

AMAP/UN Environment (2019), Technical background report to the global mercury assessment, <https://www.unep.org/globalmercurypartnership/resources/report/technical-background-report-global-mercury-assessment-2018>

環境省 (2017), 平成 29 年度 大気汚染状況について (有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告), https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h29/index.html

新潟県 (令和元年度改訂), 新潟水俣病のあらまし, <https://www.pref.niigata.lg.jp/sec/seikatueisei/1195661749709.html>

行政院環境保護署 (2022), 資訊網站 <https://topic.epa.gov.tw/hg/cp-86-130-e656c-3.html>, 毒物及化學物質局。

行政院環境保護署 (2007), 「固定污染源毒性空氣污染物 (戴奧辛及重金屬) 管制規範研擬、控制技術評估及排放清冊調查計畫」結案報告, EPA-95-1606-02-01。

行政院環境保護署 (2008), 「固定污染源毒性空氣污染物 (戴奧辛及重金屬) 排放清冊調查及管制計畫」結案報告, EPA-96-FA12-03-A115。

行政院環境保護署 (2009), 「固定污染源毒性空氣污染物 (戴奧辛及重金屬) 排放調查及管制計畫」結案報告, EPA-97-FA12-03-A135。

行政院環境保護署 (2010), 「固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查與健康風險評估計畫」結案報告, EPA-98-FA12-03-A178。

行政院環境保護署 (2011), 「固定污染源戴奧辛、多環芳香烴 (PAHs) 及重金屬排放調查與管制計畫」結案報告, EPA-99-FA12-03-A194。

行政院環境保護署 (2012), 「固定污染源戴奧辛及重金屬排放區域總量管理計畫」結案報告, EPA-101-FA12-03-A060。

行政院環境保護署 (2013), 「固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查及管制計畫」結案報告, EPA-102-FA12-03-A096。

行政院環境保護署 (2014), 「固定污染源戴奧辛及重金屬調查及管制計畫」結案報告, EPA-103-FA12-03-A054。

行政院環境保護署 (2015), 「固定污染源戴奧辛及重金屬管制策略推動與調查計畫」結案報告, EPA-104-FA12-03-A109。

行政院環境保護署 (2016), 「固定污染源戴奧辛及重金屬管制策略與調查計畫」結案報告, EPA-105-FA12-03-A167。

行政院環境保護署 (2017), 「固定污染源戴奧辛及重金屬調查管制及減量策略推動計畫」結案報告, EPA-106-FA12-03-A162。

行政院環境保護署 (2018), 「環境有毒空氣污染物排放調查、監測與管制策略研擬計畫」結案報告, EPA-107-FA12-03-A122。

行政院環境保護署 (2019), 「固定污染源環境空氣戴奧辛及重金屬排放調查與減量推動計畫」結案報告, EPA-108-FA12-03-A093。

羅 鈞、陳怡伶 (2020), 「燃煤發電廠重金屬排放管制標準評析」, 中興工程季刊第 148 期, P 51 – P 60。

羅 鈞、陳怡伶、陳秉圻 (2020), 「水泥業重金屬汞排放與廢棄物循環再利用之分析探討」, 中興工程季刊第 149 期, P 55 – P 64。

行政院環境保護署 (2020), 「固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查、環境空品監測與減量推動計畫」結案報告, EPA-109-FA1203-A163。

行政院環境保護署 (2021), 「固定污染源戴奧辛及重金屬空氣品質監測及輔導減量計畫」結案報告, EPA-110-FA-1203-A124。

行政院環境保護署 (2022), 「戴奧辛及重金屬減量推動、朔源採樣及環境監測計畫」結案報告, EPA-111-FA-1203-A084。

廢(污)水處理類

可循環式催化氧化型活性碳降解水溶液中 二甲基乙醯胺之研究

賴怡芬*、莊湘盈**、蔡明瀚**、周珊珊***、黃志彬****

摘 要

二甲基乙醯胺 (N,N-Dimethylacetamide, DMAC) 常用於半導體業與化工石化業等產業，然而 DMAC 的高穩定性使其難以自行降解，且已被證實對人體具有神經及生殖毒性，目前既有處理技術無法有效降解大量且高濃度之 DMAC 製程廢水，其產物最終多轉為氨氮及硝酸鹽氮。在氨氮及硝酸鹽氮管制日益嚴格之下，尋找有效處理含氮廢水之新型技術刻不容緩。因此，本研究將以可循環式催化氧化型活性碳 (catalytic oxidative activated carbon, COAC) 進行 DMAC 催化氧化降解試驗，評估在不同操作條件下的去除效果，同時與傳統活性碳 (AC) 比較多批次循環的去除差異，並探討降解過程中所生成的中間產物變化及機制。

研究結果顯示，在添加量 10g 及初始 pH7 的操作條件下，DMAC 去除率可達到 98% 以上；接著將 COAC+O₃ 及 AC+O₃ 進行 6 個連續批次試驗，COAC+O₃ 平均去除率為 98%，且在第六批次去除率仍有 96.3%，而 AC+O₃ 平均去除率為 57.2%，在第六批次去除率僅剩 1.19%，顯示 COAC 在多批次循環下，表面披覆多金屬有助於降解 DMAC，相較於傳統 AC 具有更高的去除效益。為釐清降解過程中的機制變化，進行自由基清除及表面披覆不同金屬比較試驗，在添加自由基清除劑濃度 100 mM 條件下，COAC+O₃ 及 AC+O₃ 對 DMAC 去除率分別為 50% 及 53%，以此推測 COAC 表面金屬會促使更多氫氧自由基產生，並參與 DMAC 的降解過程；COAC 所披覆的三金屬具有協同催化氧化效果，在第六批次仍保有 96.3% 的去除率，然而以 AC 披覆單一或

雙金屬其去除率均小於 40%，不具有可循環再生之效果。最後，以最佳條件進行 15 批次連續降解 DMAC 試驗，平均去除率為 89.8%，且在多批次降解後對於硝酸鹽氮、氨氮、有機氮及氮氣選擇性分別為 0.41%、0.93%、9.74%、88.9%，證實 COAC 具有高氮氣轉換效率，同時中間產物分析結果也顯示轉變之含氮產物量少，可達到礦化效果。綜述以上結果，可得出 COAC 是具有前景的材料，其降解含氮有機物後所生成之有機氮、氨氮及硝酸鹽氮的濃度遠小於目前常見處理技術，面對未來日趨嚴格的排放標準，COAC 催化臭氧化技術應用於處理含氮廢水具有相當大的優勢與潛力。

【關鍵字】催化臭氧化、活性碳、二甲基乙醯胺、氮氣選擇性

* 國立陽明交通大學 環境工程研究所

碩士

** 國立陽明交通大學 環境工程研究所

博士候選人

*** 國立陽明交通大學 環境科技及智慧系統研究中心

執行長

**** 國立陽明交通大學 環境工程研究所

終身講座教授

一、前言

隨著全球科技業、化工石化業，甚至生產人造纖維製造等技術突破與需求日漸增長下，人類所使用的新興化學品更換快速且多元多變，為因應這些產業所排放出來的廢水，以現有處理技術來看效果有限且進步緩慢，因此發展處理含有新興污染物廢水之技術，是目前首要積極研發並突破的方向。

二甲基乙醯胺 (N, N-dimethylacetamide, DMAC) 為一種高極性含氮化合物，因高沸點、熱穩定性、不易水解等特性，廣泛應用於許多產業別，如半導體產業、光電、石化、製藥造等製程及原料使用。然而 DMAC 屬於 CMR 第一級物質 (substance of carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction)，亦即對人體具有致癌性、生殖細胞致突變性或生殖毒性物質，因此處理含 DMAC 之廢水具有刻不容緩的急迫性。在 2015 年所發布的水污染防治法 14 條之 1，針對指定事業排放量達 10,000 CMD 業別，已將 DMAC 列為應揭露化學物質，並從 2021 年 1 月 1 日開始管制，排放標準為 0.1 mg/L。

DMAC 常見處理方式主要為生物處理、接著為化學處理及物理處理，然而目前技術仍面臨許多限制，如 DMAC 經處理後容易降解成氨氮、硝酸鹽氮及其他有機氮物質等產物，再加上台灣近年針對氨氮與硝酸鹽氮管制日益加嚴，因此發展一有效處理 DMAC 並減少氨氮、硝酸鹽氮含量之技術為首要目標。本研究以新型技術 - 可循環式催化氧化型活性碳 (catalytic oxidative activated carbon, COAC)，透過催化臭氧化方式處理 DMAC，預期有效去除 DMAC 以外，同時可生成少量氨氮、硝酸鹽氮及其他有機氮產物，提供未來處理相同類型的有機氮廢水一新型且有效之參考技術。

二、研究方法

2.1 可循環式催化氧化活性碳 (catalytic oxidative activated carbon, COAC)

COAC 係以具有高比表面積之活性碳為基底，於製備過程中使用界面活性劑作為特殊配方，披覆多金屬氧化物 (Ru-A-M) 於表面，所形成複合薄膜化金屬氧化物的

活性碳材料 (圖 1)。其中, Ru 披覆量約為 0.01%, 因 Ru 具有多種氧化態, 價數在不同氧化條件可從 +3~+8, 使得此材料兼具良好活性碳吸附及催化氧化還原特性, Ru(III)-Ru(VII)的氧化電位高達 6.20V, 明顯較氫氧自由基 (2.80V) 及臭氧 (2.07V) 高, 顯示其具有較傳統高級氧化程序更佳的氧化能力, 並可整合臭氧進行同步吸附氧化和活化再生。

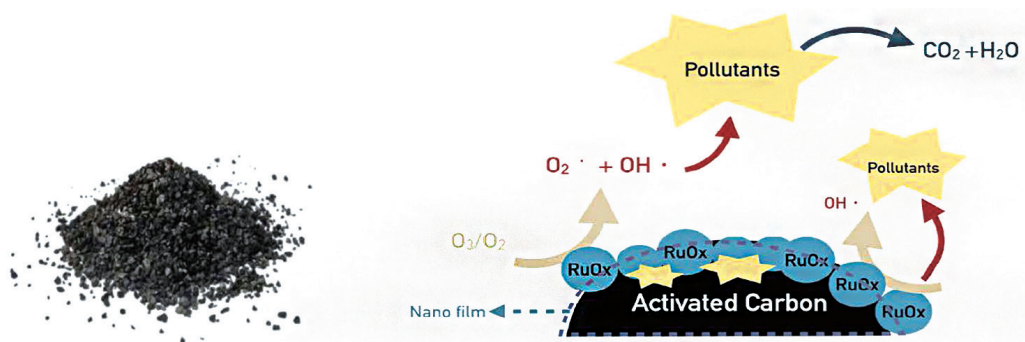


圖 1 可循環式催化氧化型活性炭處理技術

2.2 COAC 降解 DMAC 試驗及可能機制探討

本研究所有批次 DMAC 降解試驗皆在 500 mL 進三口瓶中進行, 臭氧則是以純氧透過臭氧製造機產生, 進樣流率為 3.5 g/hr。在各個批次試驗中, 固定取 250 mL 已知濃度的 DMAC 自配廢水 (濃度為 1,810 mg/L) 至 500 mL 進三口瓶中, 同時加入所需的材料劑量, 進行 120 分鐘的降解試驗, 期間溫度均控制在 $23 \pm 1^\circ C$, 在試驗結束後用針筒抽取水樣並以 $0.45 \mu m$ 濾膜過濾後進行水質分析。

首先探討材料添加量及溶液初始 pH 對 DMAC 降解效率的影響, 在不同材料添加量試驗中, pH 固定為 7 的情況下, 調整不同添加量為 5、10、20、40 克; 而在不同初始 pH 試驗中, 則固定材料添加量為 40 克, 調整不同初始 pH 為 5、7、9、11, 以此找出最佳操作參數條件。接著, 在最佳添加量及初始 pH 下, 比較 COAC 與活性碳各自搭配臭氧於多批次的 DMAC 去除差異, 同時進行其他對照組試驗, 分別為 O_3 、AC、AC+ O_3 、COAC、COAC+ O_3 , 用以釐清吸附及氧化各自對於 DMAC 的去除貢獻。最後, 透過自由基清除劑試驗 (0-100 mM) 及不同活性金屬排列組合 (M, M&A, Ru), 釐清 COAC 在臭氧過程中產生的氫氧自由基量及活性金屬作用。

2.3 COAC 穩定性試驗及氮氣選擇性

以 COAC 催化臭氧化方式，在最佳操作條件下對 DMAC 進行 15 批次降解試驗，觀察 DMAC 去除效率的穩定性及氨氮、硝酸鹽氮、有機氮生成量評估 COAC 搭配臭氧化技術的潛力，最後根據 DMAC 減少量與生成之含氮產物計算氮氣選擇性。選擇性計算方式參考自 Chen et al. (2021)，由於在氧化過程中所產生之氮氣較難收集並定量，因此以 100% 各自扣掉硝酸鹽氮選擇性、氨氮選擇性、有機氮選擇性作為氮氣選擇性，其計算公式如下：

$$\text{Selectivity of NO}_3\text{-N} = \frac{\text{Concentration of formed NO}_3\text{-N}}{\text{Concentration of consumed DMAC}} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity of NH}_3\text{-N} = \frac{\text{Concentration of formed NH}_3\text{-N}}{\text{Concentration of consumed DMAC}} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity of Org-N} = \frac{\text{Concentration of formed Org-N}}{\text{Concentration of consumed DMAC}} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity of N}_2 = 100\% - \text{Selectivity of (NO}_3\text{-N + NH}_3\text{-N + Org-N)}$$

本研究選用之 DMAC 為一種含氮比 16% 的有機氮污染物，根據 Zhuo et al. (2018) 及 Chen et al. (2017) 研究指出在降解過程中 DMAC 會轉換成其他不同含氮之中間產物，故初步選定以 N- 甲基乙醯胺 (N-methylacetamide)、乙醯胺 (Acetamide)、醋酸 (Acetic acid) 等三種物質進行分析，同時以高效能液相層析儀 (HPLC)、液相層析質譜儀 (LC-MS)、離子層析儀 (IC) 進行所有化合物定性分析，確認多批次降解過程中所產生的中間產物。

三、結果與討論

3.1 材料特性分析

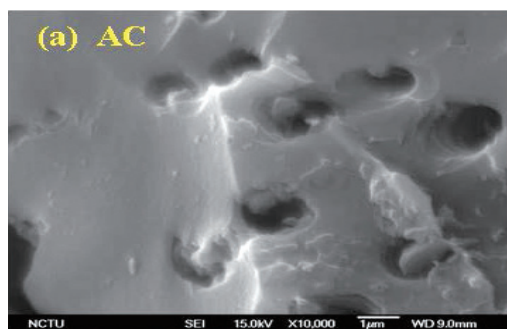
本研究將所使用之材料 COAC 及活性碳 (activated carbon, AC) 進行比表面積與孔隙分析，如表 1 所列。由結果可得出 COAC 及其他披覆金屬之材料因製備過程會使金

屬沉積於活性炭表面上，因此相較活性炭而言，比表面積會下降約 1.8 ~ 8.5%，而所有材料孔徑落在 1.8-1.9 nm 之間，孔洞大小 <2 nm 較接近於微孔 (micropores)。

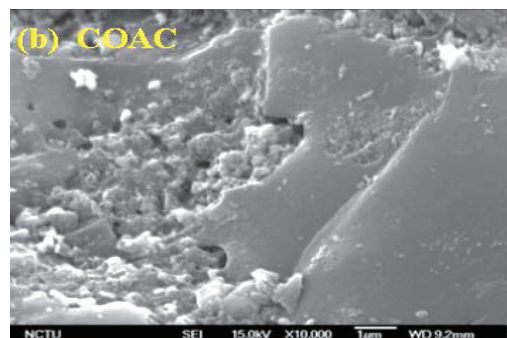
表 1 AC 及 COAC 之比表面積、孔洞容積與孔洞直徑

	AC	COAC
BET 比表面積 (m ² /g)	959.1	877.1
孔洞容積 (cm ³ /g)	0.49	0.36
孔洞直徑 (Å)	19.09	18.71

本研究以 SEM-EDS 進行材料表面掃描分析，觀察金屬在表面的沈積情形，並分析元素組成及比例差異，如圖 2 所示。結果顯示 AC 呈現較乾淨且平滑的表面，孔洞也清晰可見，EDS 結果顯示出有微量 Mn 及 Pb 元素；而 COAC 經過披覆金屬過程後可看出材料表面有金屬沉積的情形發生，且孔洞有被金屬覆蓋的跡象，EDS 結果顯示所佔比例最多為金屬 M，是作為基底嫁接金屬 A 及 Ru 金屬用，由此結果說明本研究所使用之材料 COAC 確實有披覆鈦金屬成分。



Element	Weight%	Atomic%
C	93.46	95.19
O	6.26	4.79
Mn	0.04	0.01
Zn	-0.03	-0.01
Ru	0.00	0.00
Pb	0.26	0.02



Element	Weight%	Atomic%
C	86.22	90.87
O	11.06	8.75
M	0.90	0.21
Zn	-0.01	0.00
Ru	1.09	0.13
A	0.74	0.05

圖 2 AC 及 COAC 之表面型態及元素組成比例結果

3.2 不同添加量及初始 pH 對 COAC 降解 DMAC 之差異

本研究首先進行不同材料添加量及初始 pH 對 DMAC 降解影響，瞭解 COAC 對 DMAC 的去除表現，如圖 3 所示。結果顯示在添加量 5g 下，去除率從第二批次開始下降，代表表面活性位點被佔據，而導致位點不足無法分解臭氧達到有效降解效果，當添加量提高到至少 10g，去除率皆保持在 96% 以上，由結果可得知 COAC 劑量提升可增加表面活性位點，使臭氧分解產生更多氫氧自由基加速 DMAC 的降解。然而，當添加量提高到 20 及 40g 時，對 DMAC 去除率皆沒有太大改善，因此在後續實驗中最佳添加量選用 10g。溶液的 pH 值會影響到臭氧分解、觸媒表面羥基狀態及有機化合物的解離，因此本實驗以 pH 5、7、9、11 於相同實驗條件進行連續 6 批次試驗，結果顯示在中性條件 pH7 的第 6 批次下可維持至少 96% 去除率，而 pH 為酸性或鹼性條件下，去除率皆隨著批次增加而下降。Ma et al. (2005) 研究指出 pH 為酸性條件下，有利於有機物吸附在催化劑表面，推測可能為 DMAC 吸附在材料表面造成活性位點被佔據，降低原位降解反應，導致後續去除率大幅下降；當 pH 為鹼性條件下，水中氫氧根增加雖有利於臭氧分解產生氫氧自由基，但去除率仍隨著批次增加而下降，何 (2021) 研究指出在鹼性條件下批覆於材料表面之 Ru 金屬有溶出現象，因此推測可能是材料表面金屬溶出，從而減少部分由 Ru 所分解貢獻的氫氧自由基。

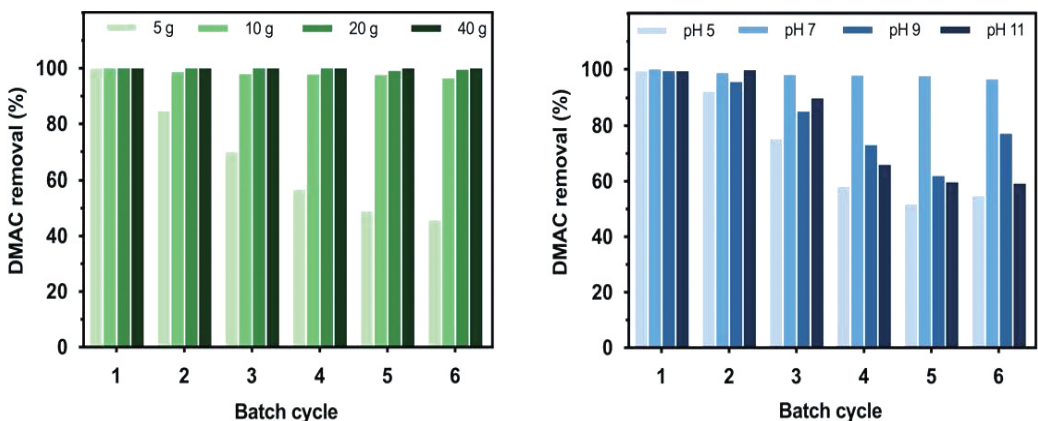


圖 3 不同添加量 (左) 及初始 pH (右) 的 DMAC 去除效率比較

(反應條件：[DMAC]₀ = 1,810 mg/L、反應時間 = 120 min、溫度 = 23°C)

3.3 不同處理方法對於 DMAC 之去除比較

為比較氧化與吸附的差異，分別進行單純臭氧化、材料吸附及材料搭配臭氧之試驗，並比較 DMAC 及 DOC 的去除差異，如圖 4 所示。由結果可得知單純以 O_3 進行氧化處理 2 小時後，DMAC 及 DOC 去效率僅有 27% 與 13%，以此證明單純臭氧並無法有效打斷 DMAC 鍵結而導致去除效果不理想；接著以 AC 與 COAC 進行單純吸附比較，在第六批次 DMAC 及 DOC 去除率僅剩下 20.5% 與 15.1%，說明單靠吸附無法達到有效去除效果；最後以 AC+ O_3 及 COAC+ O_3 進行 DMAC 降解比較，整體去除率相較單純吸附有明顯較好的效果，然而 AC + O_3 去除率隨著多批次處理後逐漸下降，於第六批次時 DMAC 及 DOC 去除率僅剩 34.2% 與 25.4%，推測去除下降是吸附大量 DMAC 後，吸附位點被佔據而無法以臭氧清除掉有機物造成。COAC+ O_3 由實驗結果證實披覆多金屬於表面可發揮催化臭氧化能力，於六個循環批次後 DMAC 及 DOC 去除率仍高達 96.4% 與 77.5%，遠比傳統活性碳去除效果更佳。

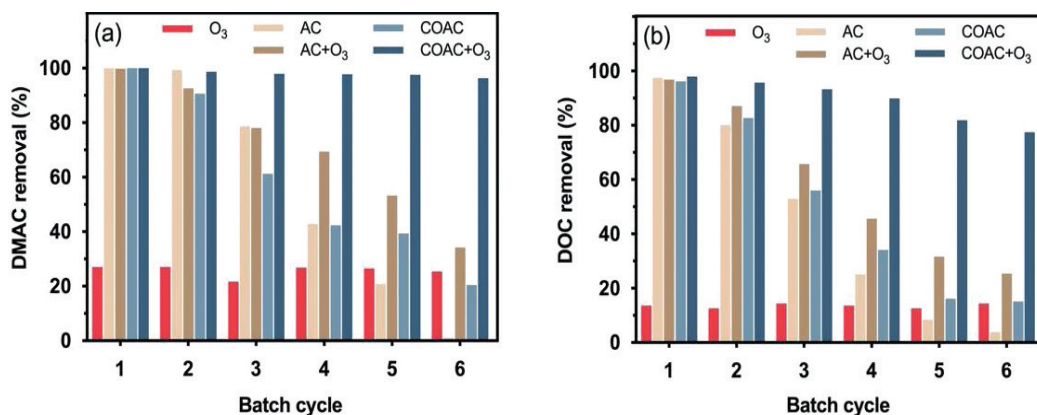


圖 4 不同處理方法對 DMAC (a) 及 DOC (b) 之去除效率差異

(反應條件：[DMAC]₀ = 1,810 mg/L、pH = 7、材料添加量 = 10g、反應時間 = 120 min、溫度 = 23° C)

3.4 COAC 催化臭氧化降解 DMAC 之可能機制

自由基清除劑 (radical scavenger) 常用於催化臭氧化過程中作為驗證自由基的存在及作用，其中第三丁基醇 (tert-butyl alcohol, TBA) 因不易吸附在催化劑表面，是最常見的氫氧自由基清除劑 (Zhang et al., 2018)。結果如圖 5 所示，COAC 未添加臭氧

的狀態下，不論 TBA 濃度為何，其去除率結果與 AC+O₃ 之差異不大，推測在未添加臭氧條件下，COAC 去除 DMAC 主要以吸附機制為主；當 TBA 添加濃度提高至 100 mM 時，COAC+O₃ 之去除效率從 97% 下降至 50%，去除率與 COAC 及 AC+O₃ 結果相似，證明臭氧化過程中 COAC 表面金屬會促使氫氧自由基產生，並參與 DMAC 的降解過程。所有觸媒皆是以活性碳為載體，保有原本吸附特性，從圖 6 結果推測前兩批次皆是以吸附方式去除污染物，而隨著越多循環批次開始則可看出披覆金屬的差異性，結果可得出披覆兩種金屬以上的材料效果相較單金屬來得好，Kim et al. (2020) 研究結果也發現雙金屬更有利於氧化及與臭氧間的反應。有趣的是，Krisbiantoro et al. (2021) 研究指出貴金屬相較過渡金屬具有更高的催化活性，然而 AC-Ru 的結果卻與 AC 相當，推測 Ru 金屬在反應過程中較易溶出，需搭配其他嫁接金屬作為基底支撐才可發揮其效用。比較不同觸媒於第六循環批次下對於 DMAC 去除效果：COAC (96.4%) > AC-M&A (35.0%) > AC (21.5%) > AC-Ru (21.1%) > AC-M (17.8%)，最後結果同樣以 COAC 降解效果最好且持久，COAC 於表面披覆金屬氧化物可增加表面活性並產生催化臭氧化功效，進而促進臭氧分解形成自由基達到快速礦化有機物效果。

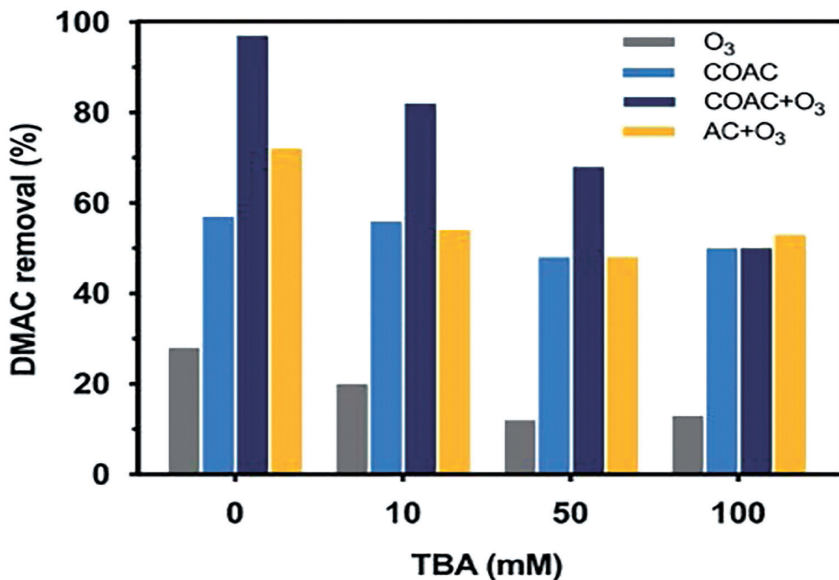


圖 5 自由基清除試驗對 DMAC 之去除影響

(反應條件：[DMAC]₀ = 1,810 mg/L、pH=7、材料添加量 = 10g、反應時間 = 120 min、溫度 = 23° C)

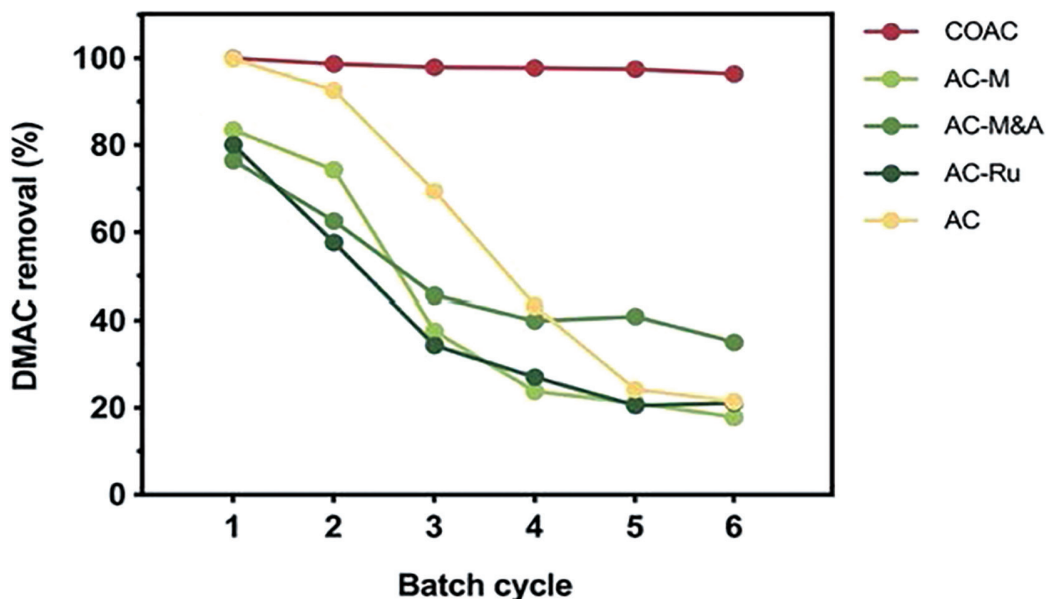


圖 6 不同披覆金屬組合對 DMAC 之去除影響

(反應條件：[DMAC]₀ = 1,810 mg/L、pH=7、材料添加量 = 10g、反應時間 = 120 min、溫度 = 23° C)

3.5 穩定性試驗及氮氣選擇性

由 3.2 及 3.3 節得出 COAC 搭配臭氧之最佳操作參數條件，並進行連續 15 批次 DMAC 降解試驗，評估 COAC 催化臭氧方式是否可重複利用且有效降解 DMAC，以驗證材料穩定性，並更進一步分析以 COAC 搭配臭氧降解 DMAC 過程中所產生的中間產物。批次降解 DMAC 試驗結果如圖 7 所示，在 15 批次後 DMAC 去除率仍保有 69.9%，其平均去除率為 89.8%；重複降解 15 批次後總氮及有機氮去除率開始下降（總氮：90% 降至 53%，有機氮：90% 降至 58%），生成之氨氮與硝酸鹽氮濃度也逐漸增加（均 < 10mg/L）。根據批次結果計算其對於不同氮物質之選擇性，分別為 $S_{NO_3-N} = 0.41\%$ 、 $S_{NH_3-N} = 0.93\%$ 、 $S_{Org-N} = 9.74\%$ 、 $S_{N_2} = 88.9\%$ ，顯示 COAC 催化臭氧化技術用於降解水溶液中的 DMAC，具有長期操作之穩定性及高氮氣轉換性。圖 8 為 COAC 技術與傳統 Fenton 法或臭氧法的處理結果比較，顯示 COAC 催化臭氧化技術可達到較高的 DOC 去除率 (98%) 與總氮去除率 (93%)，亦產生較少氨氮與硝酸鹽氮（均 < 5 mg/L），實據其優異之處理效率（圖 8）。

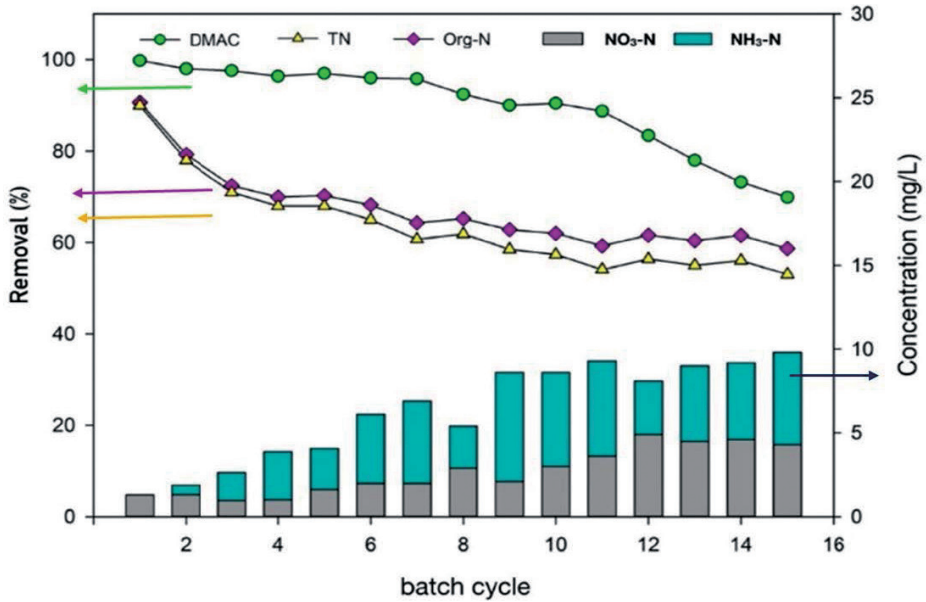


圖 7 COAC 15 批次穩定性試驗去除效率比較

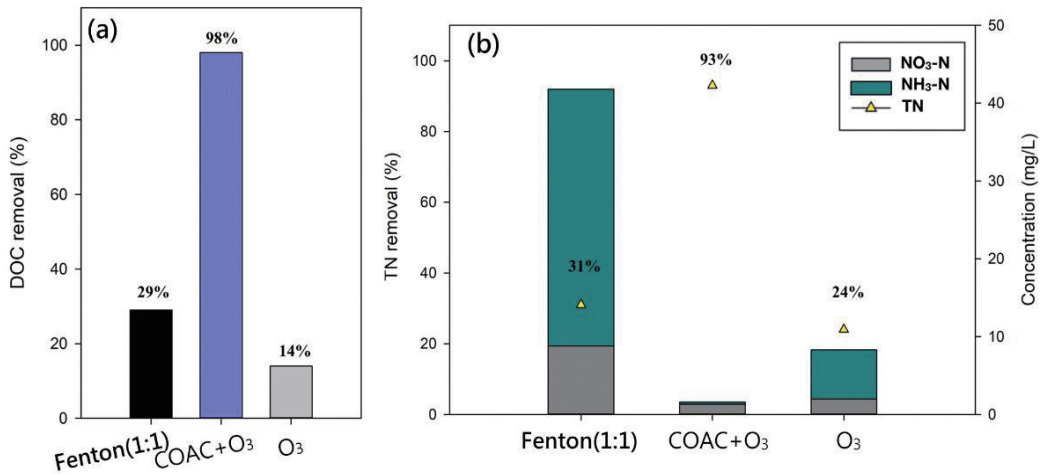


圖 8 COAC+O₃ 與傳統氧化方法對 DMAC 處理效率之比較

(反應條件：[DOC]₀ = 1,249mg/L、[TN]₀ = 249 mg/L、COAC 加量 = 10g、反應時間 = 120min、溫度 = 23° C)

DMAC 降解過程中可能轉換的中間產物如圖 9 所示，最終多會轉換成氨氮及硝酸鹽氮等氮產物。為探討 COAC 催化臭氧化方式在多批次降解 DMAC 過程中是否會轉變成其他中間產物，在第 15 批次試驗時於不同時間點取樣，接著以 LC-MS 定性分析以了解降解過程中有機氮產物的變化。分析結果如圖 10 所示，在反應 30 分鐘時可以看出部分 DMAC 已開始降解成乙醯胺 (acetamide)，至 2 小時反應結束後部分乙醯胺仍然存在，而過去文獻所提到之其他中間產物，如 N-methylacetamide、N-methyl-N-hydroxymethylacetamide 等物質皆未分析出來。離子層析儀 (IC) 於反應 1 小時後分析出大量乙酸 (acetic acid) 的出現，可以證實 COAC 以催化臭氧化方式降解 DMAC 是具有優勢的技術，其轉變成其他含氮產物量少且可達到礦化的效果。

目前 COAC 技術已應用於實廠處理另一種難生物降解有機氮廢水，由實廠數據可推估在進流水 COD 濃度約 2,000 mg/L 時，常溫及 80°C 下的操作成本大概分別為 20 元 /m³ 與 40 元 /m³ (無污泥產生)，相較 Fenton 處理法的 200 元 /m³ (污泥處理成本另計) 具有相當大的競爭優勢。

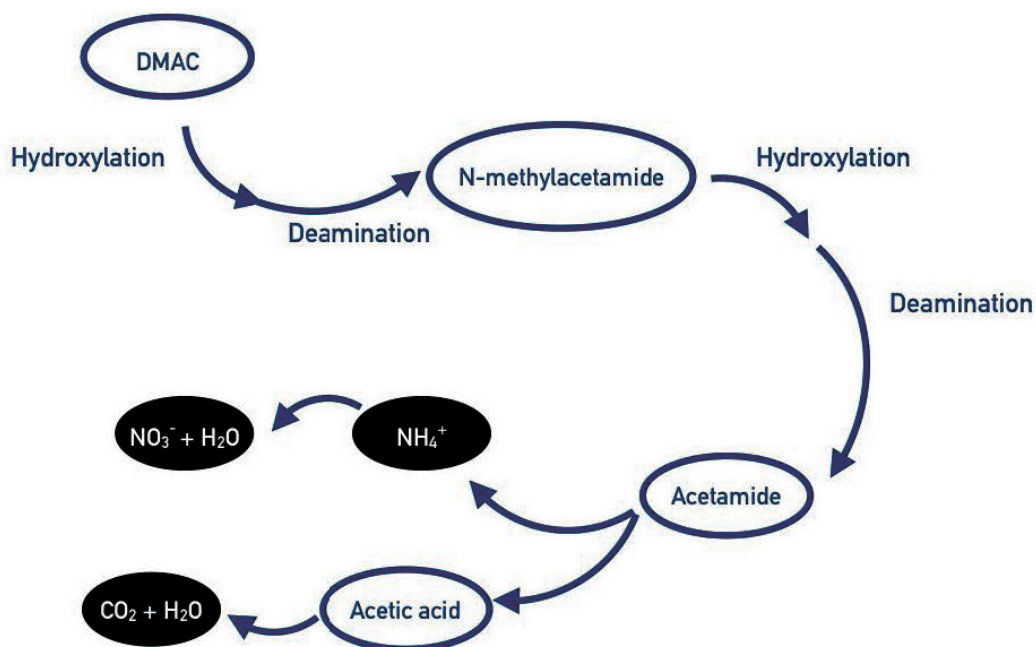


圖 9 DMAC 降解過程中可能產生的中間產物

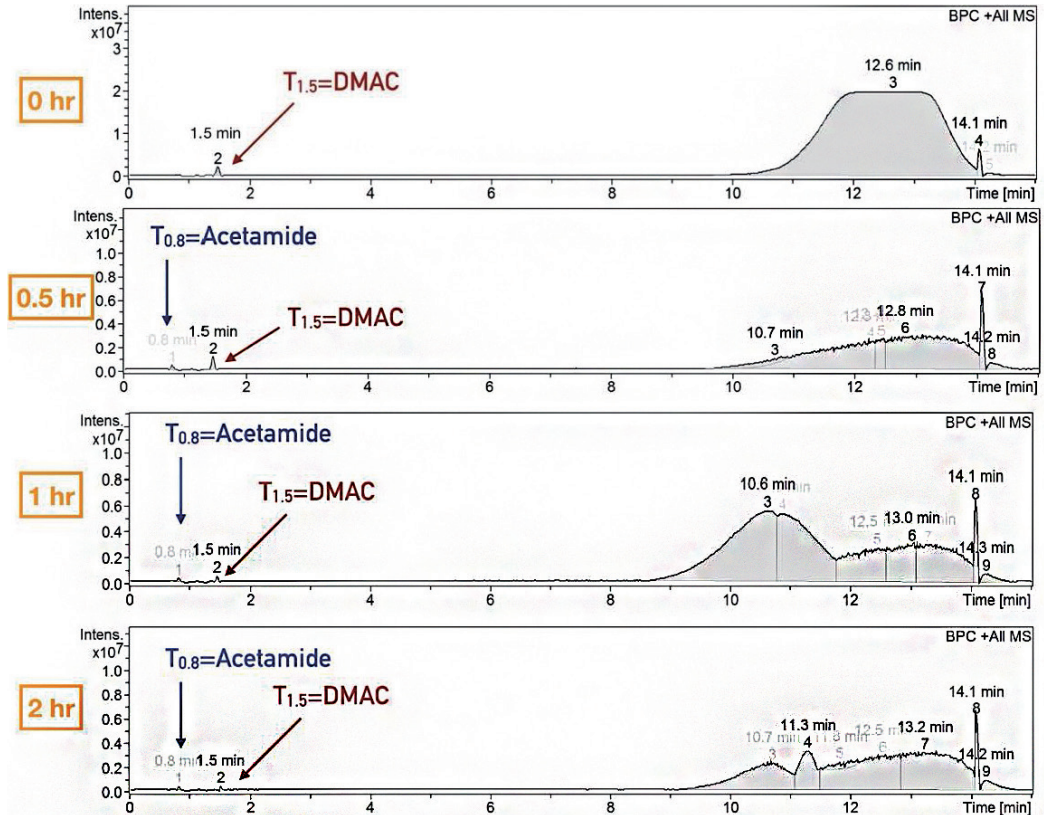


圖 10 第 15 批次降解試驗於不同反應時間所分析之中間產物圖譜

四、結論

可循環式催化氧化型活性碳 COAC 經由多次試驗證明可有效降解水中 DMAC，其在 6 批次與 15 批次下之平均去除率分別為 98.1% 及 89.8%，且對於氮氣選擇性也高達 88.9%，中間產物僅發現少量乙醯胺 (Acetamide)，最終產物大多以乙酸 (Acetic acid) 存在，證實 COAC 催化臭氧化方式對有機氮化合物 DMAC 具有有效礦化並脫氮之優勢。同時透過自由基清除試驗及不同活性金屬披覆組合，得知 COAC 主要是以先吸附後氧化的方式降解 DMAC，表面所披覆之多金屬可促使臭氧分解並產生大量自由基，且表面所披覆之 Ru 金屬對於 DMAC 轉成氮氣的選擇性具有很大助益。本研究結果可作為產業未來處理有機氮廢水之參考。

致謝

本研究承行政院環保署水質保護處 111 年度「含氮廢污水綠色處理系統示範驗證計畫」支持，特此致謝。

參考文獻

何心平 (2021)，應用催化氧化型活性炭結合臭氧處理乙氧基胺水溶液，碩士論文，國立陽明交通大學環境工程研究所。

Chen, H., & Wang, J. (2019), Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites, *Chemosphere*, 234, p 14-24.

Chen, X., Yang, C., Wang, W., Ge, B., Zhang, J., Liu, Y., & Nan, Y. (2017), Biodegradation of N, N-dimethylacetamide by *Rhodococcus* sp. strain B83 isolated from the rhizosphere of pagoda tree, *Journal of Environmental Sciences*, 53, p 88-98.

Chen, Z., Wang, Y., Wang, J., Hu, Z., Teng, W., Fan, J., & Zhang, W. X. (2021), Enhanced activity and selectivity of electrocatalytic denitrification by highly dispersed CuPd bimetallics on reduced graphene oxide, *Chemical Engineering Journal*, 416, p 129074.

Huang Y, Sun Y, Xu Z, Luo M, Zhu C, Li L (2017), Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnO_x /sewage sludge-derived activated carbon as catalysts, *Science of the Total Environment*, 575, p 50-57.

Huang, Y., Cui, C., Zhang, D., Li, L., & Pan, D. (2015), Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon, *Chemosphere*, 119, p 295-301.

Kim, J., Lee, J. E., Lee, H. W., Jeon, J. K., Song, J., Jung, S. C., & Park, Y. K. (2020), Catalytic ozonation of toluene using Mn–M bimetallic HZSM-5 (M: Fe, Cu, Ru, Ag) catalysts at room temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 397, p 122577.

- Krisbiantoro, P. A., Togawa, T., Kato, K., Zhang, J., Otomo, R., & Kamiya, Y. (2021), Ceriasupported palladium as a highly active and selective catalyst for oxidative decomposition of ammonium ion in water with ozone, *Catalysis Communications*, 149, p 106204.
- Ma, J., Sui, M., Zhang, T., & Guan, C. (2005), Effect of pH on MnO_x /GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene, *Water Research*, 39(5), p 779-786.
- Zhang, H., Ji, F., Zhang, Y., Pan, Z., & Lai, B. (2018), Catalytic ozonation of N,N-dimethylacetamide (DMAC) in aqueous solution using nanoscaled magnetic $CuFe_2O_4$, *Separation and Purification Technology*, 193, p 368-377.
- Zhuo, M., Abass, O. K., & Zhang, K. (2018), New insights into the treatment of real N,N-dimethylacetamide contaminated wastewater using a membrane bioreactor and its membrane fouling implications, *RSC advances*, 8(23), p 12799-12807.

廢(污)水處理類

數位科技「大人物」於智慧水處理之運用

羅英維*、張王冠**、梁德明***

摘 要

水及污水處理特性之一為進流污染物成分複雜，且變異性高，而對於出流水的水質要求又相當得高，成為操作上的一大挑戰。典型的水處理以學理及人員經驗為基礎，但實際的狀況，卻往往複雜而多變。物聯網與人工智慧技術的提升與普及，透過 on-line sensor 所收集的水質數據、操作參數以及實驗室水質數據、透過大數據的分析，以及智能化軟體的演算，將最佳操作參數回傳至控制設備進行 real-time control，使得牽涉複雜參數的水處理問題得到解決。工研院材化所在生物處理、混凝沉澱、薄膜過濾等程序導入智慧物聯網 AIoT 技術，在自來水淨化、生活污水處理、科學園區廢水處理、工業廢水處理及水回收等均有實際案例，奠定台灣水處理產業的數位化轉型的基礎。本文以智慧物聯網中的 3 個主要構成元素－【大】數據、【人】工智慧及【物】聯網，淺談智慧水處理的運用實務。

【關鍵字】大數據、人工智慧、物聯網

* 工研院材化所水科技組
** 工研院材化所水科技組
*** 工研院材化所水科技組

技術經理
副組長
組長

一、前言

由於生產技術的提升，人們以【工業 4.0】形容現代的工業特色。大體而言，【工業 1.0】是指人們利用蒸汽動力取代勞力與獸力，機械的投入大幅提高原本人力難以完成的工作；【工業 2.0】時代，電力的運用更是快速提升產品的製作速率，加速了產業的蓬勃發展；而電腦的運用，更使工業進入到自動化的數位【工業 3.0】時代。近年來由於物聯網 (IoT, Internet of Things) 技術的崛起，將工業帶入另一個新的【工業 4.0】領域，透過物聯網技術，利用感測器連結萬物，人與機械之間、機械與機械之間可以相互溝通，使製造方式提升為客製化、智慧化，並以服務客戶為核心，產生少量多樣的市場特色。

相對於【工業 4.0】，美國柏克萊大學大衛·賽德拉克教授 (Sedlak, 2014) 於 2014 年也提出了【Water 4.0】的概念。【Water 1.0】是指運用傳統簡易的水處理技術，形成小區域的供水及廢污水排水系統；【Water 2.0】則是指機械力的運用，形成大範圍的自來水及污水下水道系統，以及中型的淨水及污水處理廠。自動化的運用，是【Water 3.0】的特色，大幅降低人力的投入、並提升處理水質的穩定度。【Water 4.0】的特色與【工業 4.0】相仿，是水處理進程的重要里程碑，IoT 技術仍是其中的特色，透過傳感器的感知及數據的傳輸及數據可視化的呈現，大幅拉近人們與水之間的關係。此外，數據所形成大數據 (BD, Big Data)，更隱藏著可供進一步探索及運用的豐富資源。為了窺探海量數據中可能隱藏的有用資訊，各種數據科學的工具相應產生，加上人工智慧 (AI, Artificial Intelligence) 技術的發展，利用類似人類感知、記憶、學習、調適、反應等機制，可將大數據進一步轉化為可供利用的訊號或資訊。因此，【Water 4.0】的特色，可以說是數位【大】(大數據)【人】(人工智慧)【物】(物聯網)的運用。

【Water 4.0】或稱為「Digital Water」，在我國一般以「智慧水務」一詞行之，它的範圍涵蓋面廣闊，包含了環境水質、水資源管理、自來水系統、廢污水處理、再生水、工業製程用水、海水淡化、輔助用水以及都市排水等，如圖 1。本文將重點放在水處理系統相關領域。由於技術層次的考量，先介紹【物】(物聯網)，而後【大】(大數據)，進而談及【人】(人工智慧)，並輔以案例說明。



(圖片來源：經濟日報 110 年 4 月 22 日水資源專輯)

圖 1 智慧水務領域

二、【物】- 物聯網 Internet of Things

2.1 智慧水務 IoT 系統架構

物聯網以無線或有線的網際網路對儀器及設備進行固定位址的連結，以形成互相聯通的網路，具有網路互聯、通訊識別以及智慧功能。物聯網的組成可分為 3 大部分：感知層、網路層與應用層。感知層是由可以感測訊號的裝置組成，水處理中常用的感測器包括 pH、溶氧、懸浮固體、氧化還原電位、流量、水位、溫度、數位電表等，可以即時得知物件所在位置的水質或操作狀況。網路層包含無線或有線的網際網路與雲端技術，透過可靠的網路傳輸功能，使每一個裝置或設備都具有各自可辨識的 IP 位址，網路層的通訊協定必須相容，才能提供安全而穩定的網路環境。當我們將物與物聯結起來，並將數據加以適當的處理產生輸出訊號後，就可以進行不同領域的應用(羅英維, 2018)。水處理過程中，最直接的是抽水機及鼓風機的變頻設施、加藥機控制閥

等，對水質的變異做出反應。此外，透過數據顯示板 dashboard，使用者可以在任何時間、地點取得相關資訊，甚至連結雲端服務平台，利用物聯網大量資訊處理與其他的物件協同運作的需求，建構一個開放式的水務服務平台 (張哲銘等, 2020)。圖 2 為典型智慧水處理設施 IoT 的架構示意圖。



(圖片來源：智慧水處理技術平台)

圖 2 智慧水處理 IoT 架構示意圖

2.2 水質傳感器

水質傳感器 (water quality sensor) 是智慧水務最基礎、也是相當重要的一個環節。它能在第一時間感測水質的變化，作為後續運用的基準。唯有獲得正確有效的數據，才能順利進到智慧物聯網的運作之中。錯誤或不準確的數據，不但限制智慧水務的功能，甚至會因為系統誤操作造成難以收拾的後果。常用的水質感測器包括：酸鹼度 (pH)、溫度 (Temp)、溶氧 (DO)、導電度 (EC)、氧化還原電位 (ORP)、濁度 (Turb)、懸浮固體 (SS)、污泥濃度 (MLSS)、化學需氧量 (COD)、氨氮 (NH₃-N)、硝酸鹽氮 (NO₃-N) 及餘氯等。依其偵測的原理，可分為化學分析式、電極式、光學式及電化學伏安法。不同的方式，獲得水質數據的時間長短不同，精確度也不同；一般而言，化

學分析式所需的時間較長，準確度也相對較高。然而在講求即時性的智慧水務而言，數據取得的頻率不宜過長。在大數據的需求下，獲得數據的成本，形成另一個重要的考量。如何能夠縮短水質分析的時間、以低設置成本及操作成本取得相對準確的數據，時常是業者決定採行智慧水務的關鍵因素。電極式及光學式感應器，可以說是在這些因素折衷下，較為可以接受的監測方式。然而，在不同水質環境下，使用該類型 sensor，應考量各種干擾因素所造成數據失準的問題。

水質傳感器裝設的位置是否具有代表性，也是重要考量。安裝的深度應與池面及池底保持一段距離，同時考量水流的狀況，避開短流與死角，也應該與池壁維持一段距離，建議至少隔 1 公尺以上為宜。此外，也需要考慮反應槽的流況，完全混合 (completely mixed) 反應槽及柱狀流 (plug flow) 反應槽，sensor 安裝地點的考量也不同，完全混合槽理論上各點的濃度一致，而柱狀流反應槽污染物濃度則隨距離而削減。

在污水處理廠常見到的安裝方式為感應端以塑膠延伸管延伸至適當的水下量測位置，但由於每次需要進行清潔保養或校正時，需要將長約 2~3 公尺的 sensor 延伸桿拉出池槽，之後再安裝回去，相當費工，因此大幅減低操作人員日常維護清理的意願，導致 sensor 無法持久運作，很快便閒置無用，操作人員仍然以手持 sensor 至現場量測，再以手抄紀錄，線上自動監測形同虛設。使用單位可以考慮設置離槽監測裝置，將各種 sensor 安裝於量測槽中取代原本置於池中的方式，各槽待測水樣以沉水式抽水泵輪流抽送至量測槽中量測，並妥於數據庫中標示各槽採樣泵啟動的時間以與測值相對應。離槽監測設施需考量設置的地方及高度，方便操作同仁執行保養清潔及校正，以有效延長 sensor 壽命，並維持數據的可用度。離槽監測設施的另一個好處是多槽可共用 1 組 sensor，大幅減少 sensor 的數量、投資金額及維護成本。

線上水質傳感器使用的場所，一般屬較為惡劣的環境，特別使用在廢污水處理，sensor 很容易受到污染物結垢、堵塞，或微生物滋長而影響數據品質。使用單位可以考慮帶有自清設施的產品，可以有效維持 sensor 的清潔程度，減少人員清洗保養頻率、維持數據準確度，並延長 sensor 壽命。常用的自清方式有：氣洗、水洗、刮板、清潔刷、超音波、光學殺菌以及奈米鍍膜等，視使用環境及 sensor 污染狀況而選擇。

2.3 其他水處理傳感器

除了前述水質的部分以外，想要達成水處理過程中的智慧化，對於「量」的時效掌握，也是相當重要的部分，其中包含了：液體流量計、氣體流量計、污泥流量計等，以及液位計、泥位計。流量計的原理及方法有許多種，需考慮量測流體的性質。流量計安裝的位置至關重要，一般為了避免紊流的干擾，會要求在流量計前後至少有 5 倍及 3 倍管徑的直管段，同時避免設置在管線的高點，以避免有非滿管的現象產生。

液位的量測有超音波、雷達波、浮球式、電極式、壓力式、氣泡式等。最近以來，由於汽車主動安全系統的普遍，雷達測距儀大量使用，使得雷達波液位計的價格也顯得親民，其精準度及穩定度又比超音波高，是可以選擇的量測方式。

2.4 控制端設備

為了達到智慧控制，能夠接受智能化演算輸出，並即時做出反應的設備，不可或缺。水處理過程中，不外乎調整進流水水量、水質、曝氣量、加藥量或反應槽流速、溫度等操作條件。

1. 變頻器 -- 要達到上述目的，需要找出相對應的機械及設備，如欲調整處理水或污泥流量，最常使用的就是抽水機，然而真正能改變抽水機送量的，是電力系統中可接受頻率調整的變頻器，透過變頻器調整電動馬達轉速，進而達到改變流量的目的。除了液體的控制，風量的控制舉足輕重，生物處理過程中曝氣能耗往往是總耗電量佔比最重的一個部分，曝氣量由鼓風機供應，一般均透過改變變頻器的頻率，達到風量調整的目的。變頻器為水處理智慧控制中不可或缺的元件，技術成熟度高，各種大小馬力的電動機都可以找到相對應的變頻器。絕大多數的變頻器都接受數位化自動控制，同時具有可將該設備相關用電資訊如電壓、電流、功率等，數位化輸出的功能。
2. 控制閥及驅動器 -- 控制閥的功能主要有 3：開及關閉管線、調整流量及轉變流體方向。當閥件連接電動驅動器，就能達到自動控制的目的。智能化操作，要求的不只是 ON/OFF 全開全閉的操作，它還需要達到能準確控制流量大小的目的，因此就得憑藉能進行比例控制的電動驅動器。閥的種類繁多，在配管中使用量相當大，常用的有閘閥、蝶閥、球閥、球型閥、逆止閥、栓塞閥及隔膜閥，視其用途及輸送流體而選用。在水

量及曝氣量的控制中，偶爾也會用調整閥門開度大小的方式來代替變頻器，使用時應留意管線系統所增加的壓力及設備的能耗效率範圍的變化。

3. 可調式加藥機 -- 另一個常常會被使用到的控制單元為加藥機。水處理過程中，酸鹼度的調整、混凝劑、助凝劑、消毒劑、氧化劑，以及補充碳源等，均依靠加藥機將藥品輸送至反應槽中。若欲進一步進行加藥量的精準控制，則需要將加藥機提升至具有可接受自動控制調整加藥量的功能。一般較小流量的加藥機，可以選用電磁式定量加藥機，這類加藥機多半具有數位流量計的功能，免去加裝流量計的困擾；而較大流量的加藥機，以馬達驅動，仍需加設變頻器及流量計以進行智慧控制。

三、【大】- 大數據 Big Data

大數據為傳統的統計工具所無法處理的巨量數據，它除了在數量上多到需要運用電腦及演算法輔助處理，更包括了數個項目之間錯綜複雜的關聯性分析及探索。以污水處理廠單一個生物處理槽為例，如果它收集了 DO、pH、溫度、MLSS、ORP、COD、氨氮共 7 項數據，以每分鐘 1 筆數據的頻率收集，1 天有 10,080 筆原始數據，一個月就高達 30 多萬筆，如果再加上數據處理過程所增生的項目，所形成的數據量相當可觀。欲從其中發掘各個數據間的相關性，並從中獲得有價值可供利用的訊息，大數據分析技術的運用，顯得十分重要。

目前國內外絕大多數的污水處理廠已進入到相當程度的自動化控制，SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition) 系統能高效率處理數據的收集與傳輸，然而卻缺乏紀錄的功能，擷取到的數據短暫顯示後未予以貯存，沒有機會保留下來，更遑論從中發掘有用的寶貴資訊。智慧水務的基礎建設中，除了上述的傳感器，資料庫的佈署也是不可或缺的。完整的資料庫是大數據的前提，是後續智慧化運用的要角。

3.1 數據來源與種類

3.1.1 On-line 數據

使萬物相連的 IoT 技術特色之一，就是傳感器能源源不絕的將所偵測的環境變化以數位的方式傳輸出去，因此形成智慧水務大數據中最基本的數據來源。On-line sensor 數據頻率視該 sensor 類別的反應快慢而定，化學分析式因為牽涉多重程序及反

應時間，每筆數據間隔時間相對較長，而電極式或光學式的反應時間短，數據頻率甚至可以到小於每 1 秒 1 筆。水處理的反應一般相對較慢，尚無需要精確到每秒 1 筆數據，通常考慮的數據頻率為分鐘值、10 分鐘值或小時值，在資料庫中可以輕易的由原始數據產生各種不同頻率的數據。

3.1.2 實驗室分析數據

水質項目中，有許多尚未有市售的 on-line sensor，或是價格昂貴使得使用者在經濟的考慮下卻步不前，有些則是安裝的場所不適宜，必須透過人工採樣分析。因此，實驗室的水質分析成果，也是大數據的一個重要來源(如圖 3)，許多影響性高的數據，往往由實驗室分析提供，若忽略了這些項目，對後續的智慧化提升，實屬可惜。實驗室對於水質的分析頻率，有些為每天 1 次、有的每週 1 次、更有每月或每季 1 次的。為了將這些資料整併於資料庫中，以便讓大數據內容更加豐富，有必要對實驗室成果進行數位化的處理，進一步將一般常用 excel 的內容轉換並貯存於資料庫中，再依後續演算法對數據頻率及格式的需求，進行數據處理，讓實驗室數據與 on-line sensor 數據頻率能夠一致。人工智慧演算法往往對於輸入層數據的格式有嚴格要求，只要稍有不對，都可能造成模型故障停擺，或產生不合理的輸出值。這些異常都可能造成智慧控制上的失靈甚至操作上的災難。數據前處理，實為大數據中不容小覷的步驟。

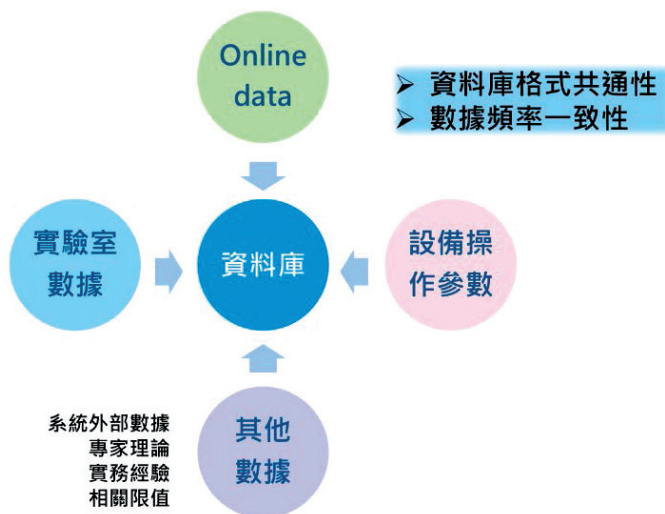


圖 3 智慧水務數據來源

3.2 數據處理

水質感測器所偵測的水質項目，濃度通常相對較低，單位在 mg/L 範圍，透過電流及電壓的微小變化，放大轉換後得知該指標物濃度，而同一水體中所包含的其他物質相當複雜，濃度可能是受測目標的數倍、甚至數十倍，因此經常干擾無所不在。此外，水處理場所動力線迴路因其他大型設備啟停產生的突波、電壓不穩、電磁波干擾，甚至雷擊，都是造成數據明顯變動的原因。在數據進入使用之前，有必要進行相當程度的處理。一般需要進行數據前處理的樣態包括：超過量測上下限值的不合理值、在合理範圍但與其它測值存在明顯差異的離群值、數據驟升或驟降、不規則上下浮動的噪音現象、數據遺失等等。修正的方式有：剔除、延續前值、內外差、移動平均，以及透過 AI 進行遺漏數據的修補等（如圖 4）。經過多重步驟的數據清整，可得到可以進入後續演算的最終修正值，提高模型的準確度。

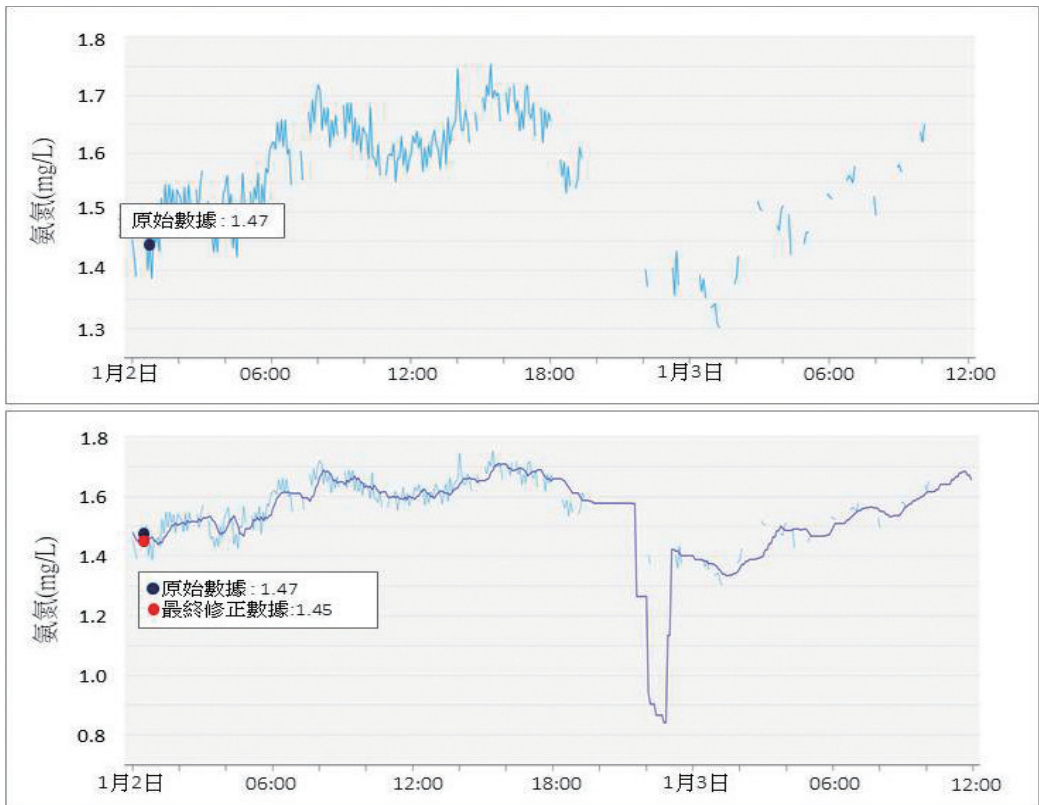


圖 4 原始數據及處理後數據 (左)；數據遺漏 AI 補遺成果 (右)

3.3 數據分級呈現

數據透過數位儀表板的可視化呈現，可以讓原本的數值以多樣態的風貌呈現，讓資訊更容易在短時間被吸收。適度合理的將資訊呈現，才能達到訊息傳遞的效果，過多的資訊往往造成資訊傳遞的反效果，收受資訊的一方因為大量未整理的資訊，需花更多的時間去分辨、理解、吸收，最終可能因海量數據所造成的不便而放棄接觸相關的訊息。在智慧水務的數據分級中，我們主張應該將適當的數據給不同的使用者，讓使用者真正獲得大數據所帶來的方便。

針對工程師，需要較全面的訊息，而且常要考慮到時間序列的相關問題，因此將各個水質及設備操作狀態以時間的趨勢圖方式呈現，不只可以掌握現在的狀態，對以前的狀態也能一目了然。為水處理工程師所設計的工程數位儀錶板 (Engineering Dashboard) 的功能還包括了歷史數據查詢與多重水質項目比對等。

由於行動裝置、智慧型手機功能日益強大、攜帶輕巧方便，集眾多功能於一機，越來越多的現場操作人員偏好於利用手機進行操作。因此可以將操作者使用介面 (Operation User Interface) 以智慧手機為載體進行設計。詳細的數據資料對現場操作人員而言並無需求，而可輸入的對話視窗則相對重要。操作者使用介面的畫面宜力求清晰簡單，字體不宜太小，以免形成輸入操作條件時的困擾。

對於管理階層所設計的智慧管理儀錶板 (Management Dashboard)，所需的資訊屬於綜合績效方面，如進流水質、放流水質、處理水量、耗電量、用水量、藥品用量、污泥清運量、碳排量等，也可進一步以與職安及營運資訊管理系統 (Management Information System) 等重要績效指標相互整合。大眾關心的環保議題，則另行設計網頁，將一般民眾所關心的數據及資訊，即時向社會大眾揭露。

四、【人】- 人工智慧 Artificial Intelligence

4.1 機器學習 (Machine Learning)

安德烈亞斯·卡普蘭和麥可·海恩萊因 (Kaplan & Michael, 2018) 將人工智慧定義為「系統正確解釋外部資料，從這些資料中學習，並利用這些知識透過靈活適應達成特定目標和任務的能力」。人工智慧是計算機科學的進階發展，它能感知環境的變化，並採取適當的行動，以提高其成功的機會。此外，人工智慧的特色之一是能夠從過去的經驗中學習，並透過在訓練的機制不斷更新演進，做出合理的決策，並快速回應。

人工智慧依其功能區分，可大致可分為專家系統、啟發式問題解決、語言與影像處理；其基本的原理可大致分為回歸及分類 2 大類，透過機器學習演算法，以訓練資料為基礎而得到的結果，隨著訓練資料的擴充而更真實地與現實吻合。常用的機器學習演算法包括多參數回歸 (Multiple Regression Analysis)、邏輯回歸 (Logistic Regression)、貝氏機率分類 (Bayesian Classifier)、支援向量法 (Support Vector Machine)、類神經網路 (Neural Network)、K-Means、隨機森林 (Random Forest)、決策樹 (Decision Tree) 等等 (秋庭伸也等, 2021)。不同的演算法適用於不同的數據屬性及使用目的，水處理智能化過程中需要處理大量的時間序列數據來進行預測，有時也會運用到影像辨識技術來模擬操作人員的感官經驗。進行智能化提升時，可以先行透過試算來篩選合適的演算法，再進一步進行軟體開發。Google TensorFlow、Microsoft Azure Machine Learning 以及市場上 AutoML (auto machine learning) 商用套件，在協助演算法的選型上提供了很大的方便。

4.2 監督式、非監督式與強化學習

依訓練資料、產出判別的過程與結果不同，機器學習大致上可以分為 3 類：監督式學習 (Supervised Learning)、非監督式學習 (Unsupervised Learning) 與增強式學習 (Reinforcement Learning)。

監督式學習 (Supervised learning) 是藉由演算法從標籤化 (labeled) 的數據中分析後做出的學習方式，主要的功能為預測與分類。由於標記過的資料有學習目標可做參考，在學習的過程透過對比誤差，可以修到更精準的結果，讓監督式學習有準確率高的優點。在水處理智慧化的運用中，由於數據的類別有限，可以正確掌握並定義，監督式學習法非常適用於該領域，為主要的機器學習方式。

非監督式學習 (Unsupervised learning) 相對於監督式學習，輸入的數據未加以標註，模型由數據特徵中自行判別分析，其主要的功能包括；分群、關聯及降維。在智慧控制的運用上，一般會將數據妥予定義進行監督式學習，可避免非監督式學習因特徵數據量比例的差異或數據品質不佳，而造成輸出結果的偏差。

強化式學習 (Reinforcement Learning) 是監督式與非監督式學習以外的一種有效機器學習方式，為智慧水處理可以選擇的方法。它的特徵是不需給機器任何的標籤化的資料，讓機器直接從互動中去學習，同時也無需對非最佳解的輸出進行糾正。機器透過正向及反向回饋，從中自我學習，做出有效達成目標的行動，可經由這個訓練過程獲取最大利益的目標。

4.3 理論模型與數學模型

智慧水務發展過程中，數據的探勘及數據科學的運用，常常在水處理工程師或學者心中引起一些疑慮。在專業養成訓練的過程中，一向相當重視公認確定的理論，任何的工程設計或現場的操作，都需要有充分的學理依據，並與實際狀況融合後形成實務經驗。而數據科學所得到的結論，其演算過程卻與學理沒有直接關係，很難讓習慣於學理的人士能全盤接受。兩者各有優缺，學理模型有其邏輯，可以加以解釋，只要依循該規則，可以反覆獲得一致的合理結果，使用者均能產生高度的認同。然而學理模型是對許多的現象加以綜合歸納，產生精要的成果，過程中無可避免對許多的因子進行簡化甚至去化。當學理依據的模型運用到實廠，常常折損了它的準確度。數據科學的缺點在於無法一一對相關的參數之間的關聯性做出合理的解釋，因此常常讓使用者不敢放心運用。然而在實廠線上所收集到的即時數據，掌控細微的變化，加上可獲得學理公式以外的多元參數作為輸入特徵，往往能夠呈現更符合現況的資訊，經過 AI

的模型演算，所獲得的準確度經常高於學理模型。若能進一步結合學理與數據科學兩者的特色，形成相融合的混合模型 (Hybrid Model) (Keskitalo & Leiviska, 2015)，在智慧水務的進程上，會是相當的助力。

五、案例介紹

5.1 水質預測與早期預警系統

工研院水科技組智慧水務團隊，曾接受委託進行某石化廠廢水處理出流水預測及預警工作。該廠廢水量約為 10,000 CMD，廢水 COD 濃度約 8,000 mg/L。廢水主要成分為對苯二甲酸、對甲基苯甲酸、苯甲酸、甲酸及其他環狀有機物。主要處理流程包括上流式厭氧污泥床 (Upflow Anaerobic Sludge Bed, UASB) 反應槽、一階好氧槽、一階沉澱池、二階好氧槽、二階沉澱槽，之後經砂濾後放流或回收。放流之處理水須符合該產業類別之放流水標準：COD 需小於 100mg/L，SS 小於 30mg/L。廢水經過 UASB 厭氧處理後，可 COD 以去除 70~80%，達到可以進入一好氧處理的進流水質。而一階好氧的出水，必須符合二階好氧處理進流水設計值，COD 不大於 600 mg/L。由於製程排放廢水水質及水量相當不穩定，雖經過調節槽減緩水質變動，UASB 進流水仍存在一定程度的變異。工研院團隊導入 AIoT (AI+IoT) 相關技術，對 UASB 出流水之 COD、SS、揮發性有機酸及碳酸鹽鹼度進行 16 小時的預測，以利操作人員在系統可能發生異常前，能有足夠的時間提早應變。除了 UASB 外，團隊也對一階及二階好氧生物處理放流水進行 COD 及 SS 的 16 小時預測。

運用在 AI 預測模型的輸入參數包含了來自各反應槽的線上偵測儀器，如：pH、進流流量、迴流流量、溫度、溶氧等，以及實驗室分析的成果，包括：COD、出流 SS、揮發性有機酸、碳酸鹽鹼度、生物反應槽 MLSS、氨氮、硝酸鹽氮及食微比 (F/M) 等。該企業有嚴格的實驗室品管，並推動 LIMS (Laboratory Information Management System)，實驗室的數據有相當嚴格的品管系統，樣品的採樣、分析頻率、分析過程、數據的分析等，都相當有制度，可以獲得高品質的數據，符合至連網運用。該廠預測軟體所採用的演算法為 SVR (支持向量回歸法)，預測模型的準確度相當高，與實測值

比較，平均 R^2 達到 0.96。每一項測值均以數位儀表板顯示，並與廠方操作人員討論設定限值，如圖 5 所示。

當預測值碰觸限值時，系統便會發出預警，操作人員可以從該資訊系統中查詢異常原因分析及應變策略，從中獲得避免水質惡化的預防性處理方法建議。該水質 AI 預測系統，提供了早期預警的功能，有效降低異常排放的風險，並大幅減輕現場人員面對出流水超標的壓力。

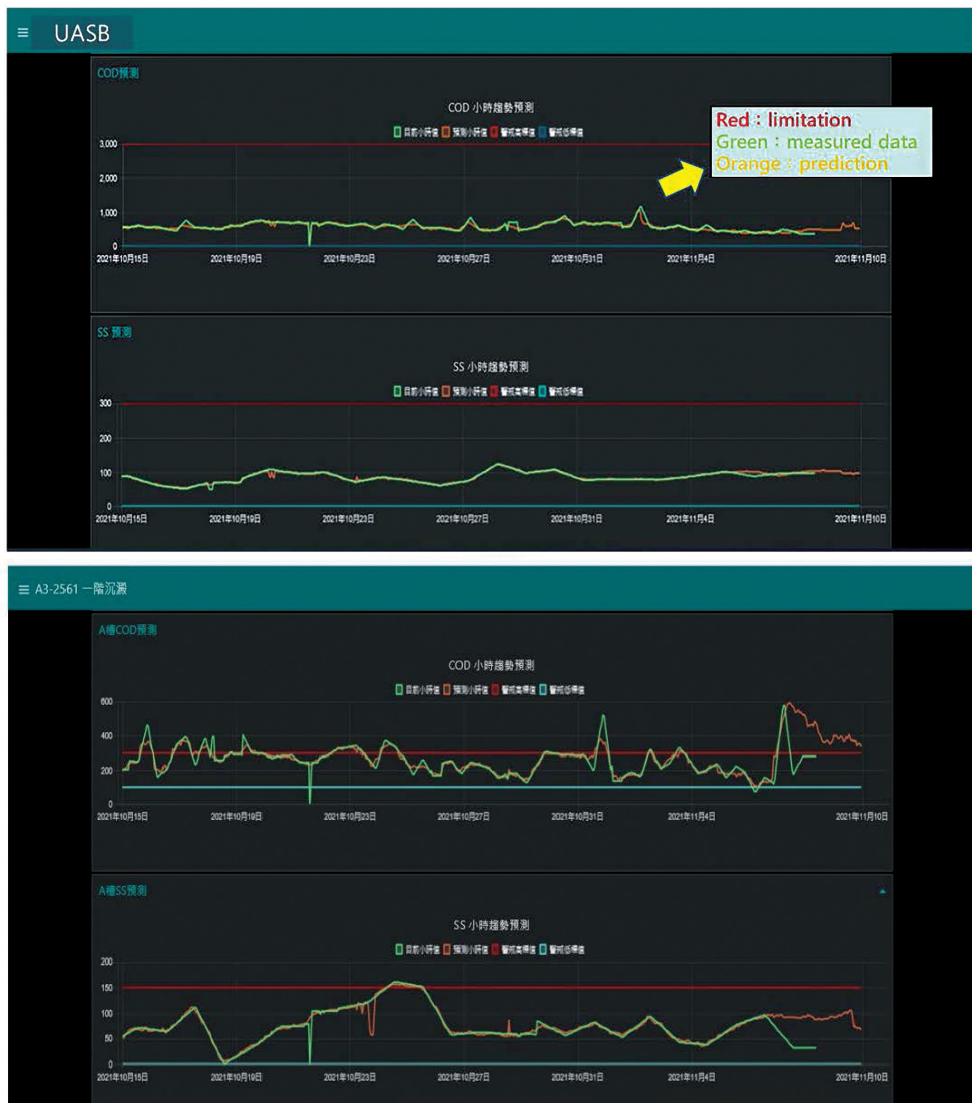


圖 5 石化廢水處理水質預測案例

5.2 生物除氮系統智慧控制

水處理過程中，生物處理屬於較為複雜、具有操作難度的單元，能夠達到除氮功能的生物處理單元，更為複雜。為了達成水質淨化的目的，除氮程序通常透過以下項目來達成：曝氣量控制、污泥迴流控制、硝化液迴流控制、廢棄污泥控制、碳源控制。

某工業廢水之污水處理廠進行生物處理智能化提升，該廠處理量共 55,000 CMD，進流水質變異大，COD 平均約為 110mg/L (80~160mg/L)、氨氮平均約為 25mg/L (15~35mg/L)，放流水 COD 七日平均不高於 80mg/L，氨氮低於 30mg/L，考量減輕環境負擔及提升日後水資源再利用價值，該生物處理採用 AO 除氮系統，碳源不足時以甲醇補充。其放流水 COD 可在 40mg/L 以下、氨氮小於 1mg/L。智能化提升的項目及概念介紹如下 (參閱圖 6)，並非所有的控制方法均使用 AI 演算，有些方式透過進階邏輯程式可以達成的，因考慮 AI 開發成本高，以進階邏輯控制方式進行。

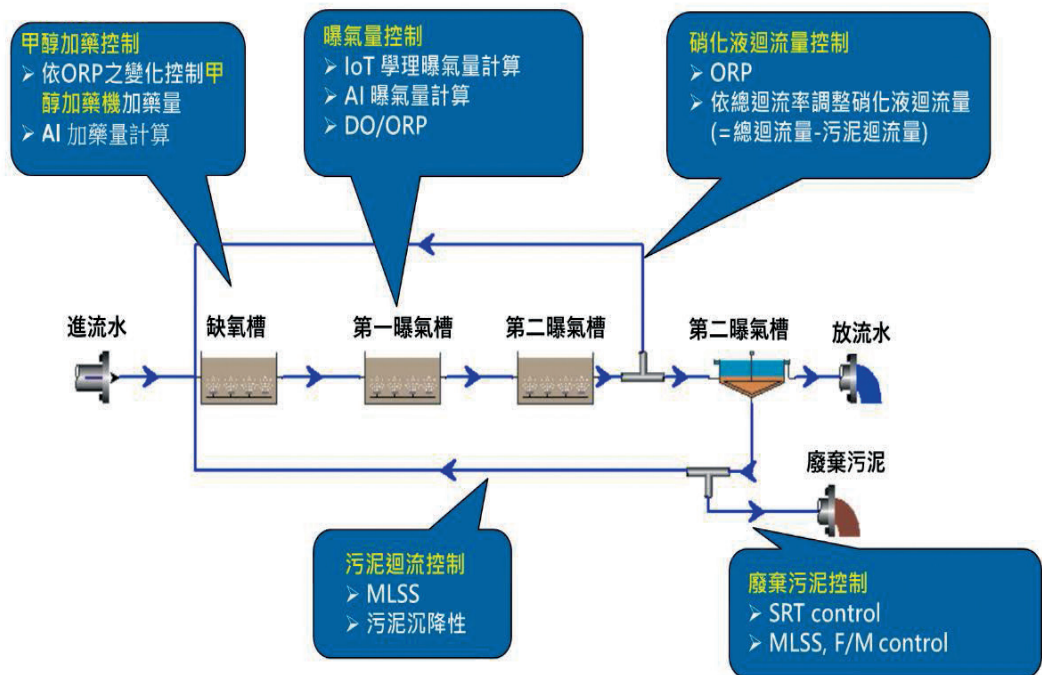


圖 6 生物處理 AO 系統智能化概念示意圖

1. 曝氣量控制

- A. 氧化還原電位：一般好氧生物處理曝氣量以 DO 為依據，控制鼓風機的運轉，改變曝氣量，使 DO 維持在所設定的區間內。另一個控制曝氣量的方式，利用不同生物代謝所需要的氧化還原電位不同，作為控制的原理 (Chiavola, et al., 2017)，例如：好氧自營性硝化作用，所需的氧化還原電位高於好氧異營去除 COD 所需的氧化還原電位。利用兩者間的區別，可以得知硝化作用是否正在發生，以做為減少或增加曝氣量的依據，達到即時控制 (real-time control) 的目的。
- B. 學理公式：第二種控制曝氣量的方式為學理公式，透過 on-line sensor 收集水質水量資訊，如：流量、COD、氨氮、MLSS、DO、溫度等，傳輸至依照學理所推導的曝氣量公式中，即時依水質水量的變化算出實際所需曝氣量。
- C. AI 演算：第三種方式，是運用數據科學，將從該生物處理系統長期所收集的進出流相關數據，以及各操作參數，透過 AI 模型進行演算，輸出最適曝氣量作為操作的依據。

2. 污泥迴流控制

生物反應槽中的 MLSS，靠污泥迴流來維持，迴流污泥流量不足，將會造成污泥累積在終沉池，造成生物反應槽內 MLSS 偏低，以及放流水 SS 過高。然而迴流流量若過大，則造成能源浪費。一般迴流污泥量可操作在 25%~100% 進流處理水量，延長曝氣法迴流率可以更高。從另一個角度看，迴流污泥濃度直接影響污泥的沉降性，它與污泥沉降指數 SVI 之間有一個概略的相關性。如果希望 SVI 維持在 120mg/L 以下，以獲得好的出水水質，則迴流污泥濃度大約需控制在 8,000 mg/L 左右，以此據以調整迴流污泥的流量。

3. 硝化液迴流控制

- A. 總迴流量推算：如果處理效果良好，好氧槽達到完全硝化，而在缺氧槽能達到完全脫硝，總迴流 (包括硝化液迴流 + 污泥迴流) 可以視為用來稀釋進流的總氮。因此可以從希望達到的放流水質目標，反推總迴流量，再扣除污泥迴流量既是硝化液迴流量。
- B. ORP 控制：缺氧脫硝作用，也有它適合的 ORP 範圍，因迴流的硝化液中富含硝酸鹽及溶氧，ORP 較高。如果迴流量過大，將造成缺氧槽的 ORP 過高，反而阻礙了

脫硝作用。利用 ORP 來控制硝化液迴流，確保缺氧槽能充分發揮功能，讓硝酸鹽得以被還原。

4. 廢棄污泥控制

- A. MLSS 控制模式：生物反應槽 MLSS 的高低與 F/M (食微比) 有關，智慧控制系統設計時預先參考該廠水質特性，列舉不同的 MLSS 操作範圍及建議值，供操作人員勾選，若欲操作的 MLSS 不在表列範圍，可由人工填入。廢棄污泥泵的啟停及排泥時間長短，依據 MLSS 濃度變化的趨勢而定，MLSS 升高，則增加排泥量，反之則減少排泥量。
- B. SRT (平均污泥齡) 控制模式：不同的生物處理方式，依靠不同的微生物族群主司其事，欲讓該菌群成為優勢菌種，可以透過控制有利的生長環境來達成，控制生物系統的 SRT 為當中常用的方式。智慧控制系統預先列舉合宜的 SRT 範圍及建議值，供操作人員勾選，若欲操作的 SRT 不在表列範圍，可由人工填入。透過學理公式計算得出廢棄污泥量，藉以控制廢棄污泥泵的作動。

5. 碳源控制

若廢水組成中碳源不足，無法滿足脫硝的需求，就需要藉著補充碳源來達成。由於生物處理系統微生物相複雜，碳源未必都是被脫硝菌運用在脫硝作用上，使得碳源的控制存在相當程度的不確定性，難以掌握。該廠透過以下 2 種模式，可進行甲醇加藥量的智慧控制。

- A. ORP 控制：與前述以氧化還原電位控制曝氣量類似，利用脫硝作用生化代謝的 ORP 特性，作為調控甲醇加藥機流量大小的依據。
- B. AI 演算：甲醇添加，一般以 C/N 做為參考，尚無精確的學理公式可供運用。然而將長期所收集的相關數據及操作參數，透過 AI 模型進行演算，可以輸出最適的脫硝單元加藥量。

六、結論

智慧水務的特色以水處理為核心，融合物聯網、大數據及人工智慧等相關技術。是一個跨領域整合的運用，結合了水處理、資通訊及自動控制相關領域，將傳統的水務領域推向一個新的世代，也相對帶來了新的衝擊。水處理專業人員，不論是工程師、現場操作人員或營運管理者，都面臨來自不同領域的挑戰，需要以開放的態度去面對，接受並學習新的技藝。

資安問題在網路世代，是人人必須面對的問題。智慧水務大量使用網路傳輸，無論是有線或無線，都存在被駭客入侵或攻擊的弱點。估且不論數據遭竊可能造成的營業祕密外洩，以自來水為例，若資訊系統遭駭客入侵，修改其中的操作參數，可能造成供水安全上極大的威脅；污水處理廠操作參數遭竄改，也可能造成放流水不合格，危及環境品質。智慧水務伴隨發生的資安問題，需要一併列入考量。建議以內網方式進行為優先考慮，盡量減少與外界接觸的機會，嚴設防火牆、使用人員權限、密碼等措施，力行資安檢查，以降低被駭成功的機率。

有關投資效益，是智慧水務參與者常問的問題。由於投入的傳感器、物聯網相關傳訊設施、大數據庫佈署、人工智慧軟體開發、設備提升等等，所費不貲，如果單純從量化的成本投資效益看，它的節能、節藥及省工回收年限往往超過預期甚久。然而，若從另一個質化效益來看，它可以穩定放流水質、降低異常風險、精簡人事、科學化管理，提高企業形象，其價值往往大過投資成本。智慧水務在產業智慧製造、城市智慧化等的推波助瀾之下，勢將成為一股不可逆的趨勢。

參考文獻

- Sedlak, D (2014), *Water 4.0: The Past, Present, and Future of the World's Most Vital Resource*, Yale University Press, London.
- 羅英維 (2018), 智能化水處理應用趨勢及案例, 工業材料雜誌 380 期, p.97-103. [2018-08-05].
- 張哲銘、黃廷涵、黃智、羅英維 (2020), 水資源與水處理產業智能化應用, 工業材料雜誌 401 期, P.108-116. [2020-05-05].
- Kaplan, A. and Haenlein, M (2019), Siri, Siri in my Hand, who's the Fairest in the Land? On the Interpretations, Illustrations and Implications of Artificial Intelligence, *Business Horizons*, 62(1), 15-25.
- 秋庭伸也、衫山阿聖、寺田學 (2021), 零基礎入門的機器學習圖鑑, 采實文化。
- Keskitalo, J. and Leiviskä, K. (2015), *Artificial neural network ensembles in hybrid modelling of an activated sludge plant*, Springer International Publishing, *Advances in Intelligent Systems and Computing* 322.
- Chiavola, A., Romano, R., Bongiolami, S. and Giulioli, S. (2017), Optimization of Energy Consumption in the Biological Reactor of a Wastewater Treatment Plant by Means of Oxy Fuzzy and ORP Control. *Water Air Soil Pollut* 228 (article #277).

廢(污)水處理類

非熱電漿產生雞尾酒式活性物種處理 新興污染物技術評析

柯致宇*、林威澄**、謝章興***、官文惠****

摘 要

新興污染物為新認定或之前未確認、法規未規範，但對人體健康及生態環境具有風險性的化學污染物，這類污染物目前尚未有完整調查、評估或監測資料顯示是否對人體造成影響，國際上也普遍尚未列管。使用後的新興污染物被排放至環境水體，對自然界與人體可能造成一定程度的危害，傳統污水處理程序卻難以將這類污染物有效降解去除，故如何妥善處理環境中的新興污染物，成為近年國內外關注的議題。

非熱電漿(non-thermal plasma)利用電子撞擊原子或分子，激發出多樣化具反應性的高活性物種，近似高級氧化處理，但非熱電漿技術可藉由操作參數之調控，如雞尾酒般產出不同種類與比例的自由基、激發態分子或碎片、陰陽離子、以及電子，且具不須外加化學藥劑與佔地空間小之優勢，近年來在環境污染控制之應用研究受到大量的關注。儘管非熱電漿技術近年快速發展，且較熱電漿處理技術節能、設置成本低，但應用於水處理領域仍有許多待突破之處，本文針對國內外近年非熱電漿應用於水中新興污染物處理之技術進展與應用、機會與挑戰進行評析。

【關鍵字】新興污染物、非熱電漿、高級氧化處理、活性物種

* 明志科技大學 環境與安全衛生工程系

** 明志科技大學 環境與安全衛生工程系

*** 明志科技大學 電漿與薄膜科技中心

**** 明志科技大學 環境與安全衛生工程系

研究助理

碩士班研究生

顧問

教授

一、前言

依據美國環境保護署白皮書 (EPA, 2008) 定義，新興污染物為新認定、尚未確認、或法規未規範，但對人體健康及生態環境具有風險的化學污染物質。這類污染物多數由人類活動產生且不易於環境中分解。由於目前尚未有完整調查、評估或監測資料顯示是否對人體造成影響，國際上多數國家均尚未列管。隨著分析技術的進步，逐漸在河川、海洋、甚至飲用水中測得這些污染物蹤跡，因而稱為新興污染物。

新興污染物種類廣泛，包含藥物與個人衛生保健用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、內分泌干擾物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs)、持久性有機污染物 (persistent of organic pollutants, POPs)、微塑料 (microplastic)、無機污染物 (inorganic pollutant)、奈米材料 (nanomaterials)、消毒副產物 (disinfection byproducts) 等 (Lei et al., 2015)。這些污染物結構複雜且生物難分解性，水中含量低，故無法以傳統污水處理程序有效降解 (Rathi et al., 2021)；因此，利用氫氧自由基為主要氧化劑的高級氧化技術 (Advanced oxidation processes, AOP) 成為降解這些污染物的重要方法。成熟的 AOP 程序有光催化、臭氧氧化、芬頓和光芬頓氧化與 UV/H₂O₂ 氧化等；近年則有電離輻射、非熱電漿等新興高級氧化水處理技術之應用報導。非熱電漿藉由外加高壓或電磁波等方式，使通入的載流氣體分子產生放電現象後，激發出多樣化具反應性的高活性物種，可藉由操作參數之調控，如雞尾酒般調配出不同種類與比例的自由基、激發態分子或碎片、陰陽離子、以及電子，且具不須外加化學藥劑、佔地空間小與產生污泥量少之優勢，近年來在水中新興污染物控制之應用研究受到大量的關注 (Mouele et al., 2021)。本文回顧整理近年非熱電漿用於新興污染物水處理領域的成果，針對新興污染物降解、礦化能力進行評析。

二、非熱電漿技術原理

電漿 (plasma) 一詞緣起於 1927 年，科學家 Irving Langmuir 將電解離氣體稱為電漿，是一種正電與負電數目相同的穩定電中性氣體，是除了一般熟知的固、液、氣三態外的第四態物質，另有等離子體之名稱。如圖 1 (a) 所示，固、液、氣態物質的

電子皆分布於原子或分子外圍的軌域，電漿態則為原子或分子外圍的電子受到足夠能量或熱激發，而脫離原子或分子束縛的狀態，這些被激發的電子會再次撞擊其他分子，這個一傳十、十傳百的電子激發再撞擊的過程，被稱為崩潰現象 (avalanche)，示意如圖 1 (b)。在氣體崩潰過程中或之後，起始的氣態分子會產生離子化、激發、分解等現象，這個過程並形成大量正或負離子、激發態分子、自由基或分子碎片、甚至電磁波，故有時可見顯著的亮光，此系統中所有物質的總和即稱為電漿態 (Lieberman & Lichtenberg, 1994)。由於其中含有許多具反應性的物種，故被廣泛應用於材料表面改質、光電產品、半導體製程，近年也在健康醫療、美容照護、精準農業以及環境污染控制與復育等領域有快速的發展。

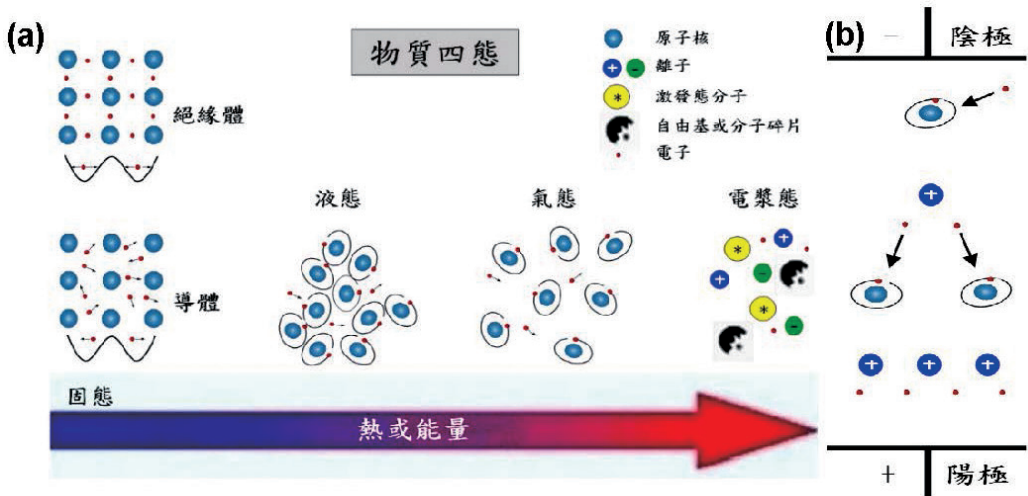


圖 1 電漿特性 (a) 四態物質比較；(b) 電場作用下之電子崩潰現象

2.1 非熱電漿特性

依照電漿態離子化的程度，可區分成熱電漿 (thermal plasma) 與非熱電漿 (non-thermal plasma)，前者為氣體分子近乎完全離子化的型態，電子溫度與整個氣體的溫度幾乎相等，電漿溫度約在 20,000 K 以上，由於內部所有粒子的溫度相當，故又稱為 (熱) 平衡電漿；非熱電漿則是部分離子化的形態，其中的電子溫度約為 1~5 eV (1eV 等於 11,605 K)，但氣體溫度卻遠低於電子溫度，甚至僅略高於室溫，由於其中的粒

子未達熱平衡，故非熱電漿也被稱為非(熱)平衡電漿，或低溫電漿或冷電漿，兩者之特性比較彙整文獻資料如表 1 所示(李灝銘 & 張木彬, 2004; Indarto et al., 2008)

表 1 熱電漿與非熱電漿特性比較彙整

	熱電漿	非熱電漿
定義	完全離子化之氣體	部份離子化之氣體
離子化程度 (%)	100	10^{-4} – 10^{-1}
系統壓力 (atm)	≥ 1 大氣壓	≤ 1 大氣壓
氣體溫度 (T_g , K)	$> 2 \times 10^4$ K	~ 300 K (室溫)
電子溫度 (T_e , K)	$T_e = T_g$	$T_e/T_g = 10 \sim 1000$
電子數目 ($\#/m^3$)	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^{20}$
反應轉化率	高	低
建造成本	高	低
氣體狀態	熱平衡狀態	非熱平衡狀態

資料來源：(李灝銘 & 張木彬, 2004; Indarto et al., 2008)

電漿技術應用於環境污染控制領域仍以使用熱(高溫)電漿為主，由於能耗較高，目前以有害廢棄物熔融、氣態污染物氧化破壞為主；非熱電漿則是在氣狀污染物分解已有實務技術或商品(如空氣清淨機)問世，但運用在水處理領域相對發展較慢，究其原因可能是電漿與水的界面物理化學現象仍有許多未解的問題，以及水中複雜成分對電漿的反應性等仍待釐清。

2.2 產生非熱電漿之方式

非熱電漿技術的應用中，選擇適切的電漿產生方式是系統的關鍵，包括氣體壓力、能量源與電極配置，不同的組合產生的非熱電漿形式不盡相同。由於電漿的產生，是因為其中的氣體分子受到外加的能量源而產生電子游離作用，故文獻中敘述電漿的產生方式，常用放電(discharge)一詞。目前常用的非熱電漿放電形式包含有介電層屏蔽放電(dielectric barrier discharge, DBD)、電暈放電(corona discharge)、輝光放電(glow discharge)、微波放電(microwave-driven discharge)等形式(Ehlbeck et

al., 2010)。介電層屏蔽放電係利用介電材料屏蔽放電之電極，由於介電層為絕緣材且覆蓋電極，故介電層上會聚積與該電極相反的電荷並形成與電極相反的電場，當累積足夠電荷即會在該點處產生微放電（microdischarge）或稱為電漿絲（Li et al., 2020）；由於介電層存在，故可限制放電電流，並防止放電現象從電漿絲轉變為電弧，且因為電荷可在整個介電層表面蓄積，故放電區可遍及整個介電層覆蓋區域，可創造較大面積的電漿作用區。微放電產生的電漿絲脈衝，持續時間與壓力、氣體特性和選用的介電層材料有關（Liao et al., 2017; Liu et al., 2016）。

圖 2 為透過放電過程產生非熱電漿的電壓、電流關係圖。在常壓或低壓下進行放電，當施予的電壓高於崩潰電壓時，能量粒子撞擊氣體分子，導致氣體分子游離、激發，故產生輝光放電，輝光放電區域包含典型輝光與非典型輝光（圖中灰色區域）；當電流大於非典型輝光區的臨界點時，放電型態改變為電弧放電（arc discharge）；反之低於崩潰電壓時，能量粒子未能完全解離、激發氣體分子，此區域稱為暗電流放電（dark discharge），亦可稱為湯森放電（Townsend discharge）。

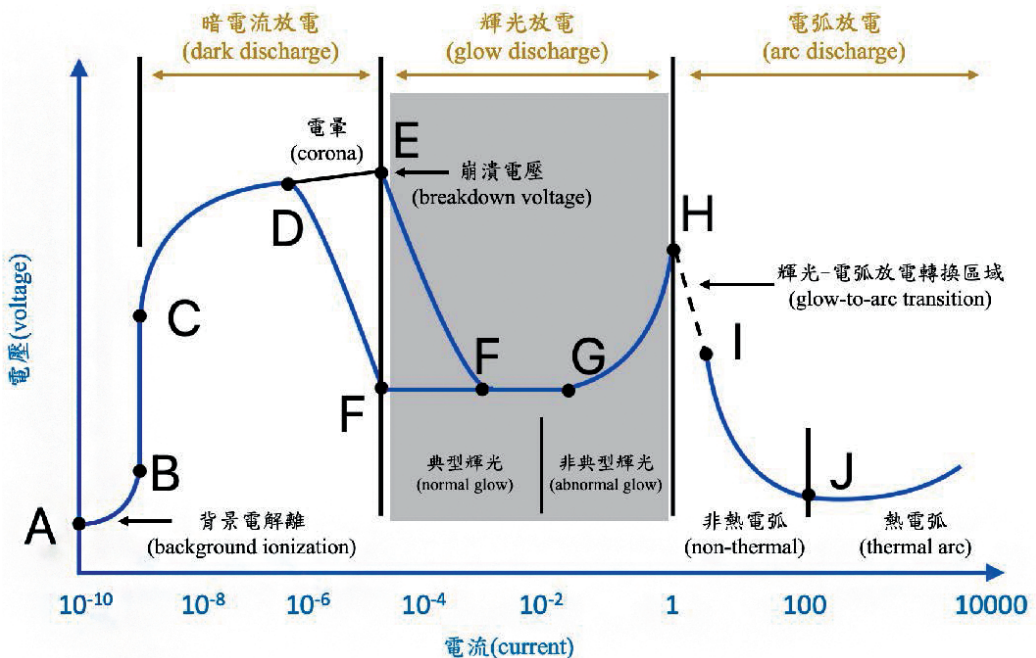


圖 2 直流放電電漿電流與電壓關係圖 (Ramachandra Kurup et al., 2021)

若在一般大氣壓下放電，產生的電漿稱為大氣電漿或常壓電漿，特性與低壓或真空電漿定義與特性不同，後者多用於半導體製程，較不適用於水處理。常壓電漿的特性有兩種，一是加載高電流使氣體分子加熱，當能量足夠時，即可形成高溫電漿；二是不斷提供極大電場，讓電子在 2 次碰撞時的距離（即平均自由路徑），能有效累積足以造成解離的能量，如圖 3，在不同氣體環境裡，其關係曲線包含了氣體壓力與電極距離的乘積以及崩潰電壓，此稱為 Paschen curves；在曲線右半部，當壓力上升越大所需的崩潰電壓相對越大，而此崩潰電壓是形成常壓電漿的重要因素。在工業上較廣泛用於金屬材料的熔接、加工及礦石與鋼鐵的冶煉 (Schutze et al., 1998)。

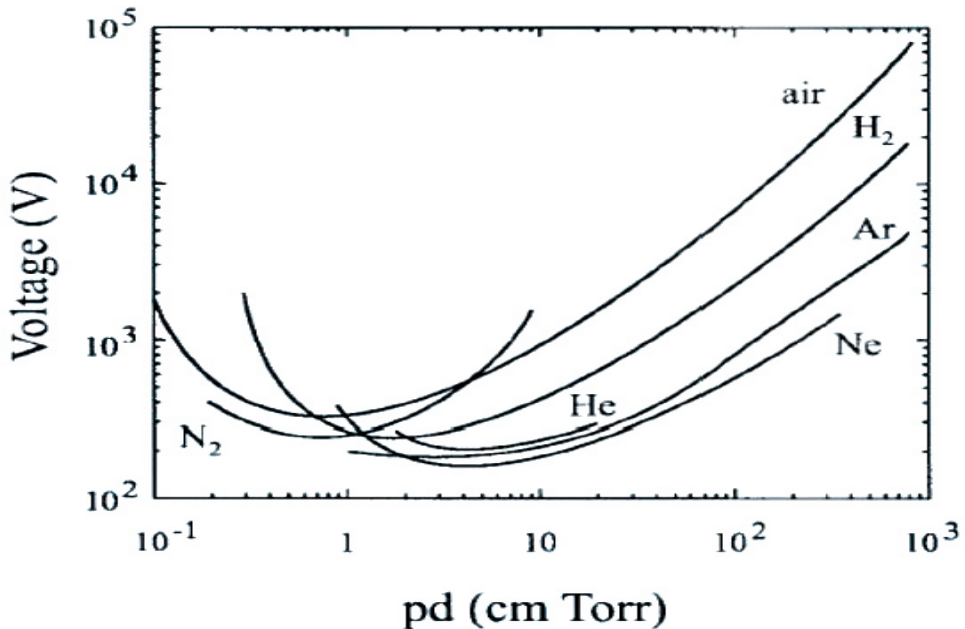


圖 3 不同載流氣體的崩潰電壓 (Schutze et al., 1998)

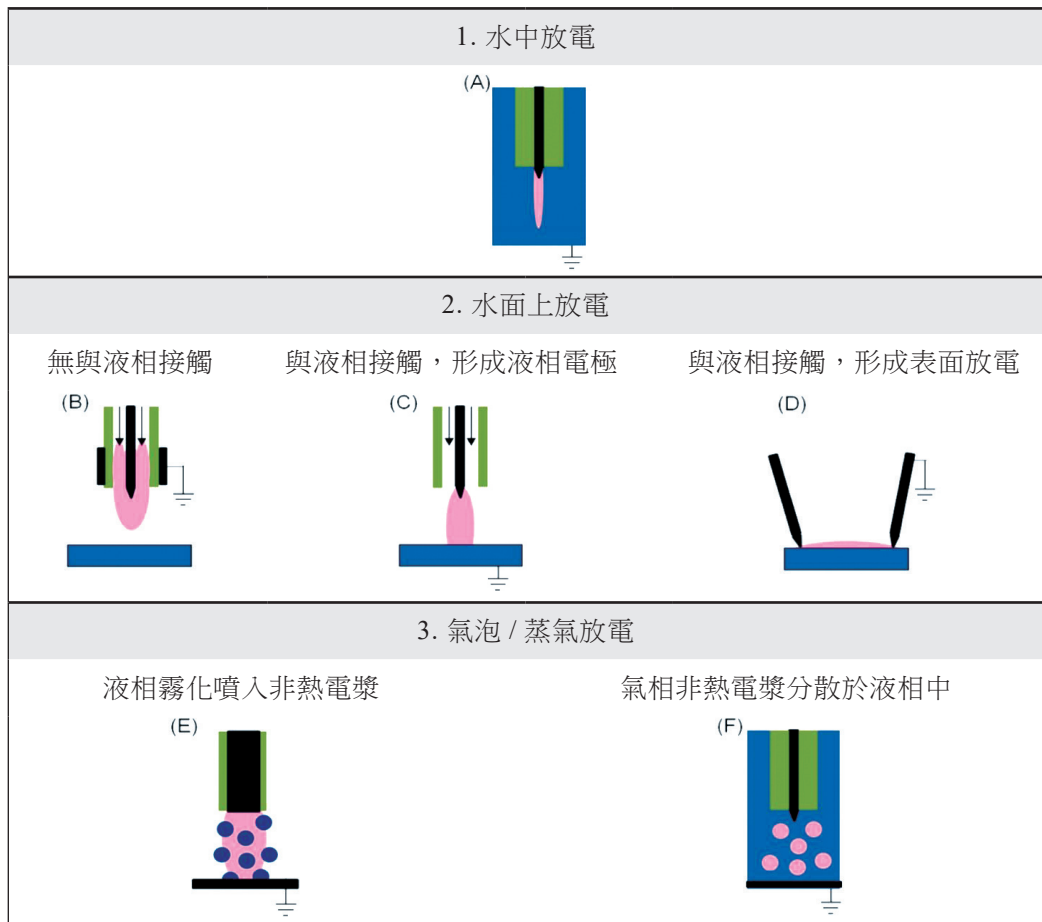
三、非熱電漿與液相之界面反應

由於電漿態與液態在自然界中少有交互作用，故兩態間之作用探討仍是一個新興的研究領域，電漿與液相的界面物理化學現象仍有許多未解的問題，下面就非熱電漿與水溶液相之物理與化學作用分別進行介紹。

3.1 非熱電漿與液相之作用方式

表 2 整理非熱電漿與水相作用的方式，可概分為水中放電、水面上放電與氣泡 / 蒸氣放電 3 大類 (Bruggeman & Leys, 2009)。此分類強調電漿與液體較微觀的物理交互作用方式，質量與能量傳輸上各有不同。諸多研究致力於發展不同形式的非熱電漿反應槽以適用不同情境 (Magureanu et al., 2021; Murugesan et al., 2020)，例如：減少水溶液與電漿的距離，使活性物質導入水溶液中形成最佳化的狀態、以微米曝氣方式增加電漿與水之間的接觸面積、利用具有多孔材質提升質傳效果等諸多應用，除了可產生較高密度的非熱電漿，亦可提升電漿輸出穩定度，進而提升處理效率。

表 2 非熱電漿使用不同放電與液體的相互作用示意



資料來源：(Bruggeman & Leys, 2009)

3.2 水中活性物種形成機制

不論是水中或水面上電漿處理，都會產生大量活性物質與自由基，包括 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 、 H_2O_2 、 $\text{e}^-_{(\text{aq})}$ 及 UV 光等 (Palma et al., 2022)，若選用不同的氣體，甚至可能產生 O_3 、 $\text{NO}_2\cdot$ 、 $\text{NO}\cdot$ ，相當類似常見的高級氧化處理程序，差別在於電漿處理不需要另外添加化學藥劑，且不會有污泥產生；若電漿密度夠高，也會對液相產生衝擊波。除了氧化性物種，電漿反應還可以產生還原性的物種，有機會應用在需進行還原性降解的環境污染物處理程序中 (Lukes et al., 2012)，圖 4 為非熱電漿在氣-液界面的物理化學反應示意圖。由於電漿可與氣相發生反應，也可直接與液相發生反應，在液面上產生的活性物質或自由基則會根據各自對應的亨利定律常數溶解於水中，並與水中污染物發生反應。若亨利常數越大，則表示與該氣相物質與水中物質接觸的機會較大，例如 H_2O_2 和 HNO_3 易溶於水，而 O_3 則較不易溶解 (Tian & Kushner, 2014)。由於同時自氣、液相產生活性物質，且同時產生多種活性物質，故相較於傳統的高級氧化處理有更優異的處理效能 (Foster, 2017; Shang et al., 2019; Vanraes & Bogaerts, 2018)。作者研究團隊刻正以不同的載流氣體及流量，如混合氣體 (Ar/O_2)、空氣，使用本團隊研製之非熱電漿模組，進行新興污染物降解礦化之研究。

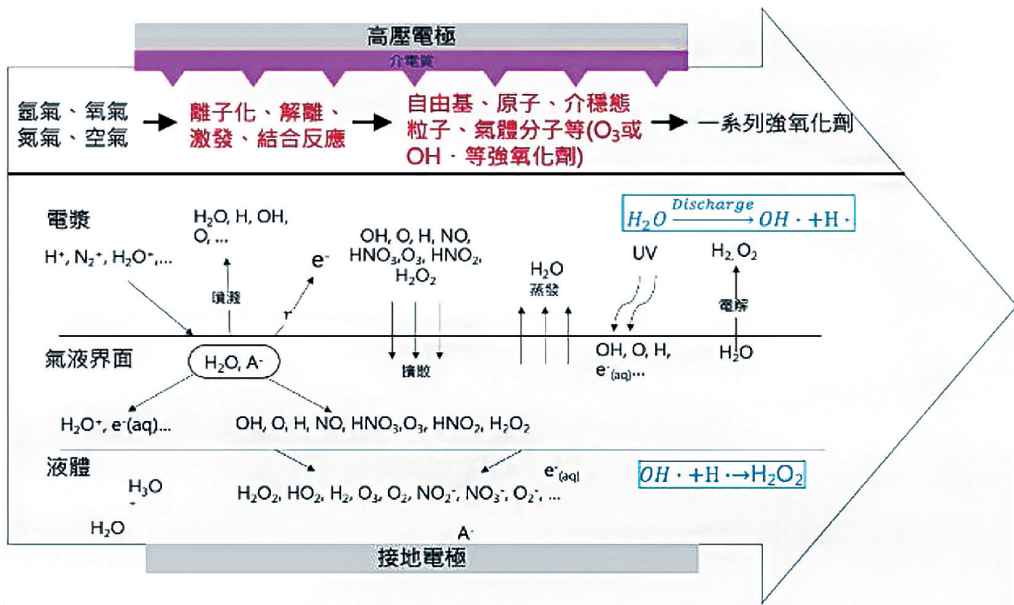


圖 4 非熱電漿在氣-液界面物理化學反應示意圖

四、非熱電漿水處理應用

非熱電漿用於水中污染物之研究主要集中於難分解之有機物處理、酚類、藥物、全氟化物、生活污水等，近年的研究有逐漸增多的趨勢，惟多數研究尚在實驗室研發階段，不同的電漿氣體種類可創造氧化或還原態電漿水，pH 值也可維持中性或調整為酸性 (Bolouki et al., 2021)。本文以水中藥物與全氟化物 2 種新興污染物為例進行說明。

4.1 非熱電漿用於水中藥物降解

PPCPs 為預防與治療疾病處方藥或個人護理產品，包括一般抗生素、激素、鎮痛劑、消炎藥等。這些產品經服用後，會隨著人體代謝排出，進入污水下水道系統，由於傳統污水廠通常不是為處理藥物而設計的，因此無法去除某些不可生物降解的藥物。同時與污水程序消毒用的氯化物反應，有可能形成具毒性消毒副產物。這些藥物長存於水體環境中，僅在歐洲，就有 3,000 多種藥物被發現 (Taylor & Senac, 2014)。甚至在美國、加拿大、瑞士、德國、澳大利亞和中國的地表、地下、飲用水和廢水處理廠中都檢測到 ng/L 至 $\mu\text{g/L}$ 範圍內的 PPCPs。儘管藥物濃度於環境水體很低，但長期暴露下，可能造成生物突變，不僅增加細菌抗藥性，亦有可能演變成超級細菌，且長期輸入水中，呈持久性或假持久性，科學家稱為“偽持久性”污染物 (Kavitha, 2022)。而微量 PPCPs 殘留也已被證明對人類和動物的生命可能有危害影響，不僅使生物體具慢性和急性毒性，包括破壞幾個生物過程以及發育和繁殖抑制，且具有未知的長期潛在影響 (Krishnan et al., 2021)。

表 3 整理近年利用非熱電漿處理常見抗生素之研究，諸多文獻皆指出非熱電漿技術相較於一般高級氧化處理，具有產生大量不同種類的活性物質優勢，對多種 PPCP 可達 50~100% 之去除效率，但相同處理時間下，對 COD 與 TOC 之去除率則較差 (He et al., 2022)。

表 3 近年非熱電漿用於抗生素降解之研究

目標污染物	電漿形式	實驗條件	實驗結果	參考文獻
培氟沙星 (pefloxacin)	介電層 屏蔽放電	放電功率：0.7 W 頻率：50 Hz 氣體流量 O ₂ ： 125 mL/min 水樣體積：100 mL 初始濃度：120 mg/L	去除率： 96.1% (25min) 能源消耗： 39.6 g/kWh	(Hu & Wang, 2021)
土黴素 (oxytetracycline)	介電層 屏蔽放電	放電電壓：4.8 kV 頻率：10kHz 氣體流量 Air： 1.0 L/min 水樣體積：200 mL 初始濃度：50 mg/L	去除率： 88.2% (20min) TOC 去除率： 36.7% COD 去除率： 21.2% 能源消耗： 0.27 mg/kJ	(Shoufeng et al., 2019)
阿莫西林 (amoxicillin)	介電層 屏蔽放電	放電電壓：15 kV 頻率：50 Hz 初始濃度：16 mg/L 初始 pH：4.5	去除率： 75% (18min)	(Ansari et al., 2020)
鹽酸四環黴素 (tetracycline hydrochloride)	介電層 屏蔽放電	放電電壓：7 kV 放電功率：38.8 W 氣體流量 Air： 2.0 L/min 水樣體積：450mL 初始濃度：50mg/L 初始 pH：7.2	去除率約： 52% (5min) 能源消耗： 3.79 g/kWh	(Lou et al., 2021)
乙醯胺酚 (acetaminophen)	介電層 屏蔽放電	放電電壓：18 kV 氣體流量 Air： 200 L/h 水樣體積：180 mL 初始濃度：20 mg/L	去除率： 50% (18min)	(Zhang et al., 2017)
雙氯芬酸 (diclofenac)	介電層 屏蔽放電	放電功率：150 W 氣體流量 Air： 20 L/h 水樣體積：500 mL 初始濃度：50 mg/L 初始 pH：5.6	去除率： 100% (30min)	(Aziz et al., 2017)

布洛芬 (ibuprofen)	介電層 屏蔽放電	放電功率：150 W 氣體流量 Air： 20 L/h 水樣體積：500 mL 初始濃度：50 mg/L 初始 pH：5.7	去除率：100% (20min)	(Aziz et al., 2017)
布洛芬 (ibuprofen)	電暈放電	放電電壓：18 kV 放電功率：2.1 W 頻率：25 Hz 水樣體積：330 mL 初始濃度： 22.8 mg/L	去除率： 100% (20min) 能源消耗： 20.2 g/kWh	(Magureanu et al., 2018)
乙醯胺酚 (acetaminophen)	介電層 屏蔽放電	放電電壓：5.9 kV 頻率：500 Hz 氣體流量 Air： 100 sccm 水樣體積：40 mL 初始濃度：25 mg/L	去除率： 90% (60min) 能源消耗： 2.9 g/kWh	(Korichi et al., 2020)

4.2 非熱電漿用於全氟化物降解

全氟 / 多氟烷基化合物 (per-and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 在工業用途上，廣泛作為表面塗料、阻燃劑、潤滑劑、光刻膠片、地毯清潔劑使用 (Park et al., 2009; Song et al., 2013)。近年來環境中持久性污染物對於人類健康影響被受關注，美國毒性物質及疾病登記署 (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) 指出，人體含有高濃度全氟 / 多氟烷基化合物，會影響孕婦與胎兒健康、幼兒生長、肝功能、免疫系統等問題；美國環境保護署飲用水健康建議將 PFAS 中的全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS) 標準，訂定為 PFOA：0.004ppt、PFOS：0.02ppt；我國環保署則將 PFOA 公告為一級毒性化學物質，PFOS 為一、二級毒性化學物質，限制其使用量，降低排放量，因此如何處理環境中 PFAS，成為各國所面臨的問題。

PFAS 官能基中，C-F 鍵結具有非常高的解離能 (116 kcal/mol)，造就 PFAS 的化學性質穩定，使用非熱電漿產生的高能量自由電子 $e^-_{(aq)}$ 可解離斷鍵，具有長鏈的全氟烷基酸 PFOA、PFOS 解離後會產生副產物，如：全氟庚酸、全氟己酸等短鏈全氟

烷基酸，短鏈全氟烷基酸再降解礦化，產生氟離子、硫酸根、二氧化碳 (Nau-Hix et al., 2021; Singh et al., 2019; Stratton et al., 2017)。彙整近年利用非熱電漿處理 PFAS 之研究如表 4。學者 Singh 等人則推論對 PFOA、PFOS 降解途徑係透過高能量活性物質對官能基結構進行解離斷鍵，產生自由基，此自由基與 OH• 結合形成副產物，再透過 $e^-_{(aq)}$ 的熱傳遞，消除水中 HF，將不穩定的烯醇轉化為酮，轉化後的酮副產物水解成產生具有羧基的副產物 (Singh et al., 2019)。

表 4 近年非熱電漿用於全氟化物降解之研究

目標污染物	電漿形式	實驗條件	實驗結果	參考文獻
全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid)	脈衝放電	放電功率：19 W 氣體流量： 100 mL/min 初始濃度： 41.4 mg/L	去除率： 84% (30min)	(Saleem et al., 2020)
	介電層 屏蔽放電	放電功率：7 W 氣體流量： 100 mL/min 初始濃度： 41.4 mg/L	去除率： 49% (30min)	
	電暈放電	放電功率：10 W 氣體流量： 100 mL/min 初始濃度： 41.4 mg/L	去除率： 12% (30min)	
全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctanesulfonic acid)	脈衝輝光 放電	放電頻率：60 Hz 充電電容：8 nF 充電電壓：-30 kV 載流氣體：Ar	長鏈全氟化物 去除率：>90% 短鏈全氟化物 去除率： 0~95%	(Nau-Hix et al., 2021)
全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid)、 全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctanesulfonic acid)、 全氟己酸 (Perfluorohexanoic acid)	脈衝輝光 放電	水樣體積：50 mL 初始濃度：1 ppb 放電電壓： 100~130 kV 放電頻率： 5~17 Hz 放電電流： 20~40 A 載流氣體：Air	去除率： 全氟辛酸：60% 全氟辛烷磺酸： 30% 全氟己酸：60%	(Palma et al., 2021)

長鏈全氟化物 (long-chain perfluoroalkyl acids)、 短鏈全氟化物 (short-chain perfluoroalkyl acids)、 全氟化物前體 (perfluoroalkyl acids precursors)	脈衝輝光 放電	放電頻率：60 Hz 充電電容：8 nF 充電電壓：-30 kV 氣體流量 Ar： 1~5 L/min	去除率： 長鏈全氟化物： >99.9% 短鏈全氟化物： 10 ~ 99% PFAS 全氟化 物：44~99%	(Singh et al., 2021)
---	------------	---	--	-------------------------

4.4 非熱電漿技術應用於水處理之機會與挑戰

非熱電漿技術，相較於熱電漿技術，具有較低能耗的優勢，可藉由液面上、液體中、氣泡等多樣化的界面產生具反應性物種，包括 O_3 、 $OH\cdot$ 、 $O\cdot$ 、 e^- 、 H_2O_2 、 O_2^- 、UV 光、震波等，並藉由電漿產生之參數調控，視水中目標污染物之特性生成不同之活性物質，將污染物破壞分解；故電漿破壞污染物之方式近似高級氧化反應，但由於電漿不需外加化學藥品，且可視應用目的，像是雞尾酒般進行調整與組合，設備空間需求小，以及能源效率近似之優點，極具應用於不同水處理情境之潛力 (Lukes et al., 2012)。

由於非熱電漿應用於水處理仍是新興的技術，故相關的成本資訊較為缺乏。初設成本因牽涉反應器形式與處理規模，故較少文獻報導；操作成本則被認為近似甚或優於傳統高級氧化處理程序 (Magureanu et al., 2021)。另外，水中複雜成分對電漿的反應性等亦待釐清，故雖然非熱電漿在氣狀污染物分解已有實務技術或商品（如空氣清淨機）問世，但運用在水處理領域相對發展較慢。由於電源供應器技術的進步，近年利用各式非熱電漿進行水處理相關研究之國際期刊文獻已有逐漸增加的趨勢，其中尚待突破的關鍵方向包括：

1. 掌握非熱電漿活性物種之調控方式—產生非熱電漿的電極配置與材質、氣體種類與流量等電源特性控制活性物種類與濃度，需有系統化試驗建立操作參數。
2. 提升電漿氣體與液相之混和效率並提升能源效率—將能源最有效運用以產生活性物種，並讓電漿氣與液相進行最快速的混合，完整運用電漿優勢。

3. 技術整合與系統最佳化—截至目前非熱電漿水處理反應器多為實驗室小規模水量試驗為主，需將系統放大至實廠規模，並考慮台灣地狹人稠或廠房空間有限，設備宜盡量小型化之需求。

本文作者研究團隊已研發數種非熱電漿水處理反應器模組，並針對不同電漿氣體與參數所產生的活性物質進行研究 (Bolouki et al., 2021)。對於含中低濃度氨氮廢水，利用非熱電漿技術可在 10 分鐘內達 65% 去除且 90% 氮氣轉換率之成效 (吳柏璋 et al., 2021)。作者團隊也以含抗生素、偶氮染料與全氟化物等難分解之污染物作為標的模擬實廠廢水，進行非熱電漿處理成效評估，處理時間在 30 分鐘內均有超過 80% 之降解成效 (官文惠, 2022)，且中間產物與產物之生物毒性均較原廢水低許多；目前團隊正積極整合其他技術 (如微米氣泡、觸媒) 並與業界合作，開發用於降解難分解污染物的電漿反應系統，放大規模朝向非熱電漿技術實廠化邁進。

五、結論

非熱電漿技術對於生物難分解之污染物降解極具應用潛力，透過反應器模組型式與操作參數調控，可組合產出不同種類與比例之活性物種，在短時間內，降解包括新興污染物在內的水中生物難分解污染物。以含抗生素廢水為例，經非熱電漿處理後，除可有效降解原藥物分子外，放流水之生物毒性亦遠低於原廢水，惟礦化效率則較低，需要搭配其他技術達到完全礦化的效果。整體而言，非熱電漿水處理技術具有佔地空間小、沒有污泥產生、處理時間短等優勢，若能與其他技術加以整合，提升礦化效率，並輔以系統整合與程序控制，則能實現技術實廠化擴大應用範圍之目標。

本篇結合 RTO 處理流程，彙整國內歷史事故、國際間安全措施規定，並參考製程安全評估方法，初擬石化業 RTO 檢核表，從防火防爆、VOCs 濃度、風管設計等方面提出初步之防範措施建議；對於廢氣成分複雜之系統，建議輔以其他的方析方法 (如 HAZOP) 妥善預作因應。未來仍可嘗試從危害分析或個別製程事故案例進行深度探討，希冀提供國內業者更多有關 RTO 環保與安全設計之經驗參考。

六、致謝

本文承行政院環境保護署水質保護處 111 年度「廢污水新興處理技術示範驗證計畫」與國科會計畫 (MOST-111-2221-E-131-007-MY3) 經費支持，特此致謝。

參考文獻

- 吳柏璋、侯嘉洪、賴進興、官文惠、駱尚廉、蔡人傑、張莉珣、顏旭明 . (2021)，含氮物質之新興物化處理技術評析，工業污染防治 第 153 期 :p 15-19.
- 李灝銘、張木彬 (2004)，氣態污染物控制新技術 - 非熱電漿技術，工業污染防治 第 89 期 :p 169-191。
- 官文惠 (2022)，非熱電漿產生雞尾酒式活性物種處理難分解染料廢水之研究，2022 新興廢水處理技術研討會暨創新水科技展，行政院環保署及國立台灣大學，台北。
- Ansari, M., Mahvi, A. H., Salmani, M. H., Sharifian, M., Fallahzadeh, H., & Ehrampoush, M. H. (2020). Dielectric barrier discharge plasma combined with nano catalyst for aqueous amoxicillin removal: Performance modeling, kinetics and optimization study, energy yield, degradation pathway, and toxicity. *Separation and Purification Technology*, 251:p 117270.
- Aziz, K. H. H., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., & Rashid, M. A. M. (2017). Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 313:p 1033-1041.
- Bolouki, N., Kuan, W.-H., Huang, Y.-Y., & Hsieh, J.-H. (2021). Characterizations of a plasma-water system generated by repetitive microsecond pulsed discharge with air, nitrogen, oxygen, and argon gases species. *Applied Sciences*, 11(13):p 6158.
- Bruggeman, P., & Leys, C. (2009). Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5):p 053001.

- Ehlbeck, J., Schnabel, U., Polak, M., Winter, J., Von Woedtke, T., Brandenburg, R., Von dem Hagen, T., & Weltmann, K. (2010). Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(1):p 013002.
- EPA, U. S. (2008). White Paper Aquatic Life Criteria for Contaminants of Emerging Concern Part I General Challenges and Recommendations. U.S. EPA:p 1-2.
- Foster, J. E. (2017). Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*, 24(5):p 055501.
- He, Y., Sang, W., Lu, W., Zhang, W., Zhan, C., & Jia, D. (2022). Recent advances of emerging organic pollutants degradation in environment by non-thermal plasma technology: A Review. *Water*, 14(9):p 1351.
- Hu, X., & Wang, B. (2021). Removal of pefloxacin from wastewater by dielectric barrier discharge plasma: Mechanism and degradation pathways. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4):p 105720.
- Indarto, A., Choi, J.-W., Lee, H., & Song, H. K. (2008). Decomposition of greenhouse gases by plasma. *Environmental Chemistry Letters*, 6:p 215-222.
- Kavitha, V. (2022). Global prevalence and visible light mediated photodegradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)-a review. *Results in Engineering*:p 100469.
- Korichi, N., Aubry, O., Rabat, H., Cagnon, B., & Hong, D. (2020). Paracetamol degradation by catalyst enhanced non-thermal plasma process for a drastic increase in the mineralization rate. *Catalysts*, 10(9):p 959.

- Krishnan, R. Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Biruntha, M., Govarthanan, M., & Karmegam, N. (2021). Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 23:p 101757.
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of emerging contaminants and associated human health effects. *BioMed research international*, 2015:p 404796.
- Li, S., Dang, X., Yu, X., Abbas, G., Zhang, Q., & Cao, L. (2020). The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review. *Chemical Engineering Journal*, 388:p 124275.
- Liao, X., Liu, D., Xiang, Q., Ahn, J., Chen, S., Ye, X., & Ding, T. (2017). Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review. *Food Control*, 75:p 83-91.
- Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30(12):p 899-901.
- Liu, C., Li, M., Wang, J., Zhou, X., Guo, Q., Yan, J., & Li, Y. (2016). Plasma methods for preparing green catalysts: Current status and perspective. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(3):p 340-348.
- Lou, J., Wei, Y., Zhang, M., Meng, Q., An, J., & Jia, M. (2021). Removal of tetracycline hydrochloride in aqueous by coupling dielectric barrier discharge plasma with biochar. *Separation and Purification Technology*, 266:p 118515.
- Lukes, P., Locke, B. R., & Brisset, J.-L. (2012). Aqueous-phase chemistry of electrical discharge plasma in water and in gas-liquid environments. *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids*, 1:p 243-308.

- Magureanu, M., Bilea, F., Bradu, C., & Hong, D. (2021). A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics. *Journal of Hazardous Materials*, 417:p 125481.
- Magureanu, M., Mandache, N. B., Bradu, C., & Parvulescu, V. I. (2018). High efficiency plasma treatment of water contaminated with organic compounds. Study of the degradation of ibuprofen. *Plasma Processes and Polymers*, 15(6):p 1700201.
- Mouele, E. S. M., Tijani, J. O., Badmus, K. O., Perea, O., Babajide, O., Fatoba, O. O., Zhang, C., Shao, T., Sosnin, E., & Tarasenko, V. (2021). A critical review on ozone and co-species, generation and reaction mechanisms in plasma induced by dielectric barrier discharge technologies for wastewater remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5):p 105758.
- Murugesan, P., Moses, J., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5):p 104377.
- Nau-Hix, C., Multari, N., Singh, R., Richardson, S., Kulkarni, P., Anderson, R., Holsen, T., & Thagard, S. (2021). Field Demonstration of a Pilot-Scale Plasma Reactor for the Rapid Removal of Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Groundwater. *ACS ES&T Water*:p 680-687.
- Palma, D., Papagiannaki, D., Lai, M., Binetti, R., Sleiman, M., Minella, M., & Richard, C. (2021). PFAS degradation in ultrapure and groundwater using non-thermal plasma. *Molecules*, 26(4):p 924.
- Palma, D., Richard, C., & Minella, M. (2022). State of the art and perspectives about non-thermal plasma applications for the removal of PFAS in water. *Chemical Engineering Journal Advances*:p 100253.

- Park, H., Vecitis, C. D., Cheng, J., Choi, W., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2009). Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(4):p 690-696.
- Ramachandra Kurup, A., Rozban, D., Kahana, L., Abramovich, A., Yitzhaky, Y., & Kopeika, N. (2021). Performance Enhancement of Inexpensive Glow Discharge Detector Operating in Up-Conversion Mode in Millimeter Wave Detection for Focal Plane Arrays. *Applied Sciences*, 11(20):p 9564.
- Rathi, B. S., Kumar, P. S., & Show, P.-L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials*, 409:p 124413.
- Saleem, M., Biondo, O., Sretenović, G., Tomei, G., Magarotto, M., Pavarin, D., Marotta, E., & Paradisi, C. (2020). Comparative performance assessment of plasma reactors for the treatment of PFOA; reactor design, kinetics, mineralization and energy yield. *Chemical Engineering Journal*, 382:p 123031.
- Schutze, A., Jeong, J. Y., Babayan, S. E., Park, J., Selwyn, G. S., & Hicks, R. F. (1998). The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE transactions on plasma science*, 26(6):p 1685-1694.
- Shang, K., Jie, L., & Morent, R. (2019). Hybrid electric discharge plasma technologies for water decontamination: a short review. *Plasma Science and Technology*, 21(4):p 043001.
- Shoufeng, T., Xue, L., Zhang, C., Yang, L., Zhang, W., & Deling, Y. (2019). Strengthening decomposition of oxytetracycline in DBD plasma coupling with Fe-Mn oxide-loaded granular activated carbon. *Plasma Science and Technology*, 21(2):p 025504.

- Singh, R. K., Brown, E., Thagard, S. M., & Holsen, T. M. (2021). Treatment of PFAS-containing landfill leachate using an enhanced contact plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 408:p 124452.
- Singh, R. K., Fernando, S., Baygi, S. F., Multari, N., Thagard, S. M., & Holsen, T. M. (2019). Breakdown Products from Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) Degradation in a Plasma-Based Water Treatment Process. *Environmental Science & Technology*, 53(5):p 2731-2738.
- Song, Z., Tang, H., Wang, N., & Zhu, L. (2013). Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of Hazardous Materials*, 262:p 332-338.
- Stratton, G. R., Dai, F., Bellona, C. L., Holsen, T. M., Dickenson, E. R., & Mededovic Thagard, S. (2017). Plasma-Based Water Treatment: Efficient Transformation of Perfluoroalkyl Substances in Prepared Solutions and Contaminated Groundwater. *Environ Sci Technol*, 51(3):p 1643-1648.
- Taylor, D., & Senac, T. (2014). Human pharmaceutical products in the environment—the “problem” in perspective. *Chemosphere*, 115:p 95-99.
- Tian, W., & Kushner, M. J. (2014). Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(16):p 165201.
- Vanraes, P., & Bogaerts, A. (2018). Plasma physics of liquids—A focused review. *Applied Physics Reviews*, 5(3):p 031103.
- Zhang, G., Sun, Y., Zhang, C., & Yu, Z. (2017). Decomposition of acetaminophen in water by a gas phase dielectric barrier discharge plasma combined with TiO₂-rGO nanocomposite: Mechanism and degradation pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 323:p 719-729.

土壤處理與毒化物類

過硫酸鈉及過碳酸鈉與催化劑組合 對地下水重質非水相液體污染物降解力 實驗評估

王昱翔*

摘 要

重質非水相液體 (Dense Non-aqueous Phase Liquid, 以下簡稱 DNAPL) 造成土壤及地下水的污染問題為台灣甚至全球的棘手難題。現地化學氧化法 (In situ chemical oxidation, ISCO) 為長久以來降解土壤及地下水 DNAPL 的整治方法之一，其優點為反應速率快且可同時處理水相、吸附相與非水相的污染物，但化學氧化劑包括過硫酸鈉及過碳酸鈉降解 DNAPL 能力常常受到本身及催化劑調配濃度比例的影響，且廣為使用的催化劑亞鐵離子經 ISCO 程序後也會有沉澱現象，反而造成催化能力下降及堵塞管篩的問題。為解決此問題，本實驗使用不同濃度的檸檬酸及抗壞血酸來穩定催化劑亞鐵離子，希望由過碳酸鈉及過硫酸鈉降解地下水中 DNAPL 實驗的結果得到降解率高的化學藥劑組合比例。

試驗結果顯示還原性物質檸檬酸及抗壞血酸能穩定亞鐵離子的濃度，也減少含鐵物質的沉澱，但其潛在的問題是會造成過硫酸鈉氧化力的些微下降。過硫酸鈉及過碳酸鈉搭配催化劑組合的氧化作用皆能降解 DNAPL 物質，整體來看過硫酸鈉降解能力優於過碳酸鈉，在最佳藥劑組合比例下，氯乙烯能被完全降解，1,2- 二氯乙烷降解程度大約為 40%，優於不含催化劑組合之氧化劑，能更有效率的降解地下水中的 DNAPL。

【關鍵字】DNAPL、現地化學氧化法、過碳酸鈉、過硫酸鈉

* 台灣塑膠工業股份有限公司

環保工程師

一、前言

氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷為製造聚氯乙烯塑膠的單體及中間體，在早期塑膠工業製程及設備不如現今如此完善，偶爾會有洩漏發生，再加上地面並未鋪設防滲漏材質，或是清洗管線設備時並未妥善收集廢水，含氯有機物就因上述原因滲入土壤及地下水中，並隨時間不斷累積，造成環境及生態的危害 (Xiaomin Wang, 2019)。

含氯有機物屬於重質非水相液體 (DNAPL)，因其疏水性及密度大於水之性質，一旦長期滲入地下則會積累於含水層的最底部，其蓄積的深度造成整治上的困難及增加整治成本，且隨著地下水水流的流動，溶解相的含氯有機物會不斷擴散，造成污染區域的擴大 (賈儀平, 2009)。針對含氯有機物所造成之土壤及地下水的污染，現地化學氧化法為現今廣泛使用的整治方法 (環保署, 2019)，其特色為在不移動土壤及地下水的基礎下，直接在污染範圍內鑽設注藥井後，灌入化學氧化藥劑，使有機污染物就地進行降解，常見使用的氧化劑包含過氧化氫、高錳酸鹽及過硫酸鹽 (陳呈芳)，也有使用過碳酸鹽進行整治的文獻 (Xin Liu, 2021)。

本實驗使用之氧化劑過硫酸鈉及過碳酸鈉降解 DNAPL 能力會受到本身及催化劑調配濃度比例的影響，本公司在現地施作時常使用的催化劑亞鐵離子會因氧化劑過強造成沉澱造成催化能力下降及堵塞管節的問題 (環保署, 2019)，這同時造成降解地下水計畫期程拉長，且花費更多成本於疏通注藥井及添購更多化學藥劑，若為解決上述問題而加入過量的檸檬酸或抗壞血酸作為穩定亞鐵離子的試劑則會造成氧化劑之氧化力大幅下降 (Yang Lei, 2015)。爰此，為了減少沉澱發生及追求最大的整治效率，本實驗試以加入不同比例之檸檬酸及抗壞血酸作為穩定催化劑亞鐵離子的試劑，延長催化劑的存留時間 (Zhouwei Miao, 2015)，並由降解地下水中的氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷的結果檢驗穩定試劑之成效。本實驗之目標包含：(1) 穩定試劑 (檸檬酸、抗壞血酸) 的存在是否會影響亞鐵及氧化劑的氧化效力；(2) 比較過碳酸鈉及過硫酸鈉在地下水中對氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷的降解能力；及 (3) 由降解氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷結果來推斷氧化劑、催化劑與穩定試劑之最佳添加比例 (Liang, C., 2003)。

二、實驗材料與方法

2.1 實驗材料與裝置

2.1.1 實驗材料

實驗使用之試劑水以逆滲透 (Reverse osmosis, RO) 淨水系統製備，pH 值約為 7.0 ± 0.5 ，導電度約為 $10 \sim 30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。所使用的藥劑包含：過硫酸鈉 (Sodium persulfate, SPS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, >99%)、過碳酸鈉 (Sodium percarbonate, SPC, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)、硫酸亞鐵 (Iron(II) sulfate, FeSO_4)、檸檬酸 (Citric Acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, CA)、抗壞血酸 (ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, AA) 與過硫酸根 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)。污染物濃度分析時使用以下藥品：硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4)、硫酸亞鐵銨 (Iron(II) ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) 與硫氰酸銨 (Ammonium Thiocyanate, NH_4SCN)。此外，亞鐵離子 (Fe^{2+}) 分析使用：1,10-鄰二氮菲 (1,10-phenanthroline, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)。本次實驗使用現地受污染的地下水為試驗標的，地下水含氯乙烯 (Vinyl chloride, VC, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) 濃度約為 16.23 mg/L ，地下水也含有 1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane, EDC, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) 濃度約為 51.86 mg/L ，除了 VC 與 EDC 之外，該受污染的地下水並無其他揮發性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOCs) 存在。

2.1.2 實驗裝置

為了避免光線直射樣品產生化學反應，及避免接觸空氣造成揮發性有機氣體蒸散，本實驗使用之反應器具為 50mL 棕色血清瓶，大體積藥品或樣品定量使用定量瓶，小體積則使用可調式微量移液器。

2.2 實驗設計與流程

2.2.1 穩定試劑與氧化劑相容性試驗

本階段實驗以過硫酸鈉及過碳酸鈉為氧化劑，濃度皆為 0.5 mM，並分別加入相同濃度之檸檬酸及抗壞血酸作為穩定試劑，並比較無加入穩定試劑及有加入穩定試劑所產生之四項水質參數之變化：(1) 氧化還原電位 (Oxidation-Reduction Potential, ORP, mV)，(2) 溶氧 (Dissolved Oxygen, DO, mg/L)，(3) 導電度 (Electrical Conductivity, EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$) 與 (4)pH 值。4 項參數皆使用儀器在混合氧化劑及穩定試劑後 30 min 於室溫下 (20°C) 進行量測，待數值穩定後進行紀錄。

另外，針對過硫酸鈉利用分光法分析 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 濃度，其實驗步驟為：過硫酸鈉空白組、過硫酸鈉分別加入檸檬酸或抗壞血酸 50mL，在血清瓶反應 30min 後，取 10mL 水樣檢測。分析時加入 10mL 2.5N 硫酸、0.1mL 0.4N 硫酸亞鐵銨溶液，經混合後靜置 40min，之後再加入 0.2mL 0.6N 硫氰化銨使溶液呈色，再以波長 450nm 測定水樣吸光值 (須製作檢量線 0 ~ 1.0mM)，試驗穩定試劑是否會造成過硫酸鈉之耗損 (Yang Lei, 2015)。

2.2.2 穩定試劑與催化劑相容性試驗

本階段實驗以硫酸亞鐵中的亞鐵離子分別與穩定試劑檸檬酸或抗壞血酸進行混合，藉以評估在檸檬酸或抗壞血酸的存在下，亞鐵離子是否能穩定存在於水溶液中。本試驗使用 0.4mM 硫酸亞鐵分別加入 0.2mM、0.4mM、0.8mM 檸檬酸或抗血酸中，加入 50mL 血清瓶均勻混合後，反應 30 分鐘，後取 10mL 樣品加入 1,10- 鄰二氮菲 (0.15%) 2mL，以定量瓶稀釋至 100mL，靜置 20 分鐘，在 509nm 下使用分光光度計測吸光值，以吸光值配合事先配置之檢量線 (0 ~ 0.05 mM) 求出濃度，藉此評估穩定試劑是否會造成亞鐵離子之耗損，造成催化能力減弱。

2.2.3 氧化劑搭配催化劑及穩定試劑對地下水中氯乙烯及 1,2- 二氯乙烷降解試驗

於 50 mL 棕色血清瓶中加入受污染的地下水、氧化劑、催化劑及穩定試劑並定量至 50 mL，添加比例為以下 15 組所示 (Sixia Yu, 2018):

- (1) 地下水 (B)。
- (2) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM (S0)。
- (3) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 檸檬酸 0.2 mM (SC1)。
- (4) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 檸檬酸 0.4 mM (SC2)。
- (5) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 檸檬酸 0.8 mM (SC3)。
- (6) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 抗壞血酸 0.2 mM (SA1)。
- (7) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 抗壞血酸 0.4 mM (SA2)。
- (8) 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 抗壞血酸 0.8 mM (SA3)。
- (9) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM (C0)。
- (10) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM / 檸檬酸 0.2 mM (CC1)。
- (11) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM / 檸檬酸 0.5 mM (CC2)。
- (12) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM / 檸檬酸 1.0mM (CC3)。
- (13) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM / 抗壞血酸 0.2 mM (CA1)。
- (14) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM / 抗壞血酸 0.5 mM (CA2)。
- (15) 地下水 / 過碳酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.5 mM / 抗壞血酸 1.0 mM (CA3)。

前述組合試驗乃在受污染地下水與添加藥劑均勻混合再靜置 1hr 後，測量 (1) 氧化還原電位 (Oxidation-Reduction Potential, ORP, mV)、(2) 溶氧 (Dissolved Oxygen, DO, mg/L)、(3) 導電度 (Electrical Conductivity, EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$) 及 (4)pH 值，共 4 項水質參數。另外，再經 18hr 後另取 10mL 各組樣品加入棕色瓶以試劑水定量至 40mL，分析氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷之濃度，後再回推稀釋前之濃度。此外，針對過硫酸鈉氧化劑組別，於反應 1hr 後同時進行降解後之過硫酸根濃度殘留分析，分析步驟與前述同。

2.3 分析方法

2.3.1 化學分析

地下水樣品中過硫酸根濃度採用分光光度計法進行分析，其吸收波長設定為 450nm，所有樣品反應 40 分鐘，使其充分呈現淡黃色方進行量測。另外，亞鐵濃度採用分光光度計法進行分析，其吸收波長設定為 509nm，所有樣品反應 20 分鐘，使其充分呈現紅色方進行量測 (Liang, C., 2008)。

氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷降解試驗之萃取液樣品利用氣相層析儀搭配火焰離子化偵測器 (Gas chromatography/Flame ionization detector, GC/FID) 進行定量分析，進樣方式採用自動進樣，進樣體積為 1 μ L(Xin Liu, 2021)。

2.3.2 水質參數分析

為了評估加入氧化劑組合降解 DNAPL 污染物是否會對地下水環境造成變動，或穩定藥劑是否能讓氧化劑維持其在地下水中之氧化力，分別以氧化還原電位檢測計量測 ORP; 以攜帶型溶氧度計量測 DO; 以導電度分析儀測量 EC; 以酸鹼度計測量 pH 值。4 項水質參數皆在樣品穩定且不被擾動下測量，待測量數值穩定後，再進行記錄。

三、結果與討論

3.1 穩定試劑與氧化劑相容性試驗

表 1 為 0.5 mM 過硫酸鈉及過碳酸鈉空白組及分別加入特定濃度之檸檬酸及抗壞血酸 30 min 後之氧化還原電位、溶氧、電導度及 pH 值的水質參數。試驗結果顯示，加入穩定試劑後，溶氧數值無太大變動。在氧化還原電位部分，不論是過硫酸鹽或是過碳酸鹽，加入檸檬酸後皆會造成電位 ORP 值上升，此結果顯示地下水樣品呈現更強的氧化環境；加入抗壞血酸則恰好相反，因其本身的還原力造成氧化還原電位的下降，但未呈現負值。這也在表 2 測量過硫酸根的濃度顯示出，抗壞血酸的存在，因其還原力會造成具有氧化力的過硫酸根濃度有大約降低 10%；而檸檬酸造成過硫酸根濃

度下降趨勢並不明顯。電導度在兩種氧化劑則呈現截然不同的結果，檸檬酸或抗壞血酸加入過硫酸鈉會使電導度提升，推論是 3 者同為酸性不會互相反應，穩定增加離子的濃度；加入過碳酸鈉則正好相反，因過碳酸鈉為鹼性，兩穩定試劑為酸性，酸鹼中和的結果造成電導度下降，而這也顯示在 pH 值的變動上，過硫酸鈉原為弱酸性，加入穩定試劑呈現較強的酸性；過碳酸鈉原為鹼性，加入穩定試劑後，溶液呈現弱酸性或中性。

表 1 不同試劑組合的水質參數變化

實驗組別	ORP(mV)	DO(mg/L)	EC(μ S/cm)	pH
0.5 mM過硫酸鈉空白組	254	4.68	153.4	6.26
0.5 mM過硫酸鈉+0.4 mM檸檬酸	441	5.28	241	3.47
0.5 mM過硫酸鈉+0.4 mM抗壞血酸	197	5.08	207	3.54
0.5 mM過碳酸鈉空白組	92	5.10	139.6	10.02
0.5 mM過碳酸鈉+0.5 mM檸檬酸	266	5.28	113.6	5.64
0.5 mM過碳酸鈉+0.5 mM抗壞血酸	37	4.86	95.5	7.04

表 2 加入檸檬酸或抗壞血酸對過硫酸鈉濃度的影響

實驗組別	吸光值	過硫酸根濃度(mM)
過硫酸鈉空白組	0.213	0.262202
過硫酸鈉+檸檬酸	0.210	0.257583
過硫酸鈉+抗壞血酸	0.195	0.234488

3.2 穩定試劑與催化劑相容性試驗

圖 1 為 0.4mM 硫酸亞鐵及分別加入 0.2、0.4、0.8mM 檸檬酸或抗壞血酸反應 30 分鐘後，先進行溶液稀釋 20 倍後，再檢測吸光值分析亞鐵離子的濃度，由結果顯示除了 C3 組亞鐵離子濃度較控制組大約低了 10%；A1 組低了 1%，其他組別亞鐵離子濃度皆大於控制組。由此可知，在 C1、C2、A2、A3 之亞鐵離子與穩定試劑的比例下，可以穩定甚至提升亞鐵離子的濃度。推論此結果之原因為硫酸亞鐵控制組之溶液接觸到空氣或水中溶氧會造成亞鐵離子氧化為鐵離子，但若有適當之穩定試劑之存在亞鐵

離子溶液中，就能減緩亞鐵離子免於氧化之反應，此作用能在土壤及地下水現地化學氧化法施作時，穩定亞鐵離子之存在，使其催化氧化劑產生自由基之化學反應可以穩定進行。

表 3 亞鐵離子搭配穩定試劑之吸收度、稀釋濃度及原濃度

實驗組別	吸光值	稀釋後濃度	回推原濃度 (mM)
0.4 mM 硫酸亞鐵(B)	0.190	0.017637	0.352747
0.4 mM 硫酸亞鐵+0.2 mM 檸檬酸(C1)	0.209	0.01938	0.3876
0.4 mM 硫酸亞鐵+0.4 mM 檸檬酸(C2)	0.195	0.018096	0.361919
0.4 mM 硫酸亞鐵+0.8 mM 檸檬酸(C3)	0.171	0.015895	0.317894
0.4 mM 硫酸亞鐵+0.2 mM 抗壞血酸(A1)	0.188	0.017454	0.349078
0.4 mM 硫酸亞鐵+0.4 mM 抗壞血酸(A2)	0.206	0.0192016	0.382097
0.4 mM 硫酸亞鐵+0.8 mM 抗壞血酸(A3)	0.198	0.018371	0.367422

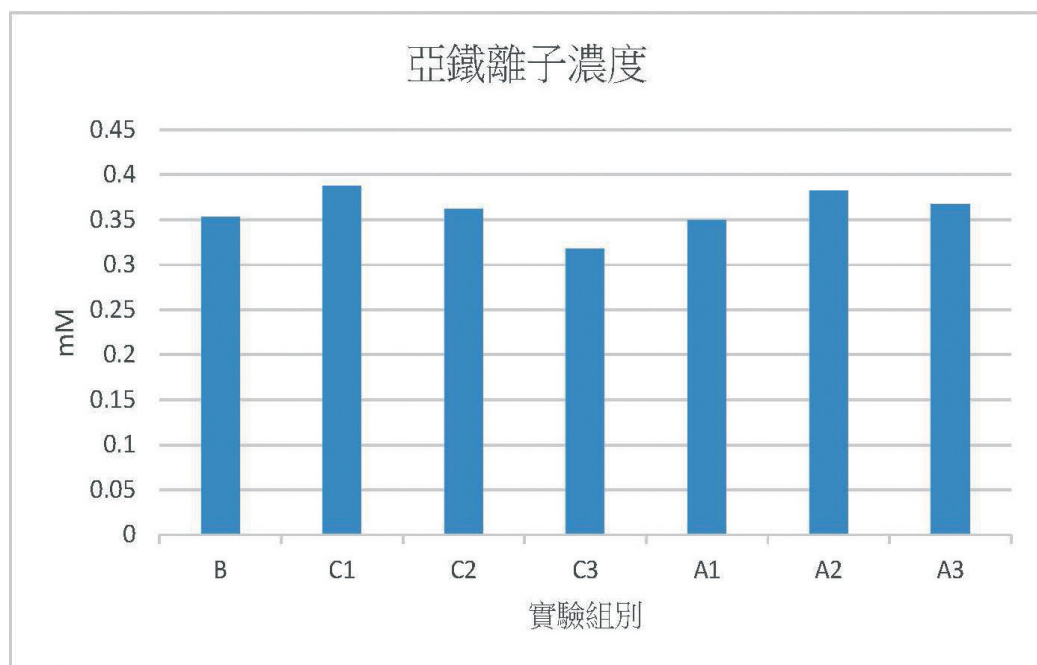


圖 1 亞鐵離子搭配穩定試劑之濃度變化

3.3 氧化劑搭配催化劑及穩定試劑對地下水中氯乙烯及 1,2- 二氯乙烷降解試驗

表 4 為地下水加入 0.5 mM 過硫酸鈉、0.4 mM 硫酸亞鐵及分別加入 0.2、0.4、0.8 mM 檸檬酸或抗壞血酸反應 1hr 後，進行 (1) 氧化還原電位 (ORP)、(2) 溶氧 (DO)、(3) 導電度 (EC) 及 (4)pH 值的水質參數量測結果。試驗結果顯示，加入藥劑後，EC 及 pH 值數值變動不大，此結果顯示，添加本試驗的藥劑可以避免重金屬從土壤中溶進地下水形成離子狀態造成重金屬污染。由表 4 及圖 2 可以發現 ORP 及 DO 之變動趨勢則較為一致，原本較偏向還原環境之地下水加入過硫酸鈉後，ORP 由負轉正形成氧化環境，DO 值也隨之增高。但在分別加入 2 種穩定試劑後，ORP 增加的趨勢較 S0 組 (對照組) 低，特別是隨著穩定試劑濃度的增加，增加的趨勢就越低，甚至在 SA2、SA3 兩組之 ORP 呈現負值；DO 值的部分除了 SC1 組仍高於空白組 (B)，其餘低於 B 組數值。該數值顯示加入穩定試劑似乎使氧化環境變弱及溶氧降低，似乎不利於 VC 及 EDC 之降解。但搭配表 5 的反應 1hr 後的 $S_2O_8^{2-}$ 濃度及降解 18 hr 後之 VC 及 EDC 濃度可以發現，SA2、SA3 組皆讓 $S_2O_8^{2-}$ 快速消耗 (SA2: 地下水 / 過硫酸鈉 0.5mM / 硫酸亞鐵 0.4 mM / 抗壞血酸 0.4mM，SA3: 地下水 / 過硫酸鈉 0.5 mM / 硫酸亞鐵 0.4mM / 抗壞血酸 0.8 mM)，且在降解 VC 及 EDC 有相當不錯的成效，優於 S0 組，表示此 2 組藥劑中穩定試劑的調配比例有助於降解 VC 及 EDC。

表 4 地下水加入 0.5 mM 過硫酸鈉、0.4 mM 硫酸亞鐵及分別加入 0.2、0.4、0.8 mM 檸檬酸或抗壞血酸後的水質參數變化

實驗組別	ORP(mV)	DO(mg/L)	EC(mS/cm)	pH
地下水(B)	-90	3.44	15.22	7.19
地下水+過硫酸鈉(S0)	238	4.26	14.42	7.04
地下水+過硫酸鈉+0.2 mM檸檬酸(SC1)	162	3.99	14.39	7.05
地下水+過硫酸鈉+0.4 mM檸檬酸(SC2)	129	3.09	14.34	7.06
地下水+過硫酸鈉+0.8 mM檸檬酸(SC3)	125	2.25	14.76	6.94
地下水+過硫酸鈉+0.2 mM抗壞血酸(SA1)	29	3.05	14.39	7.04
地下水+過硫酸鈉+0.4 mM抗壞血酸(SA2)	-68	1.84	14.31	7.04
地下水+過硫酸鈉+0.8 mM抗壞血酸(SA3)	-52	2.12	14.32	7.17

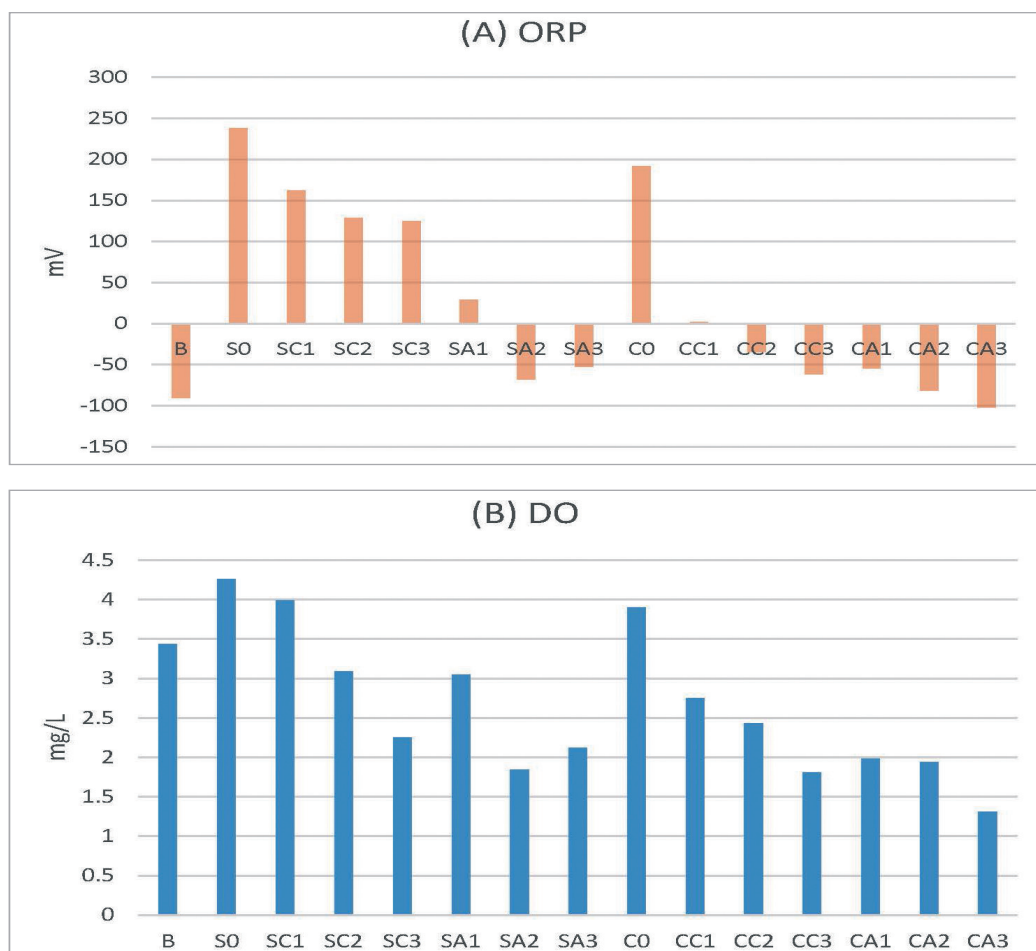


圖 2 14 組樣品反應後的 (A) ORP 測值及 (B) DO 測值

表 5 不同試劑組合的過硫酸根與氯化有機物 (VC & EDC) 濃度變化

實驗組別	吸光值	過硫酸根 (mM)	VC濃度 (mg/L)	EDC濃度 (mg/L)
地下水(B)	x	x	16.23	51.86
地下水+過硫酸鈉(S0)	0.620	0.889	<0.00016	38.55
地下水+過硫酸鈉+0.2 mM檸檬酸(SC1)	0.584	0.833	<0.00016	43.56
地下水+過硫酸鈉+0.4 mM檸檬酸(SC2)	0.606	0.867	<0.00016	40.84
地下水+過硫酸鈉+0.8 mM檸檬酸(SC3)	0.573	0.816	<0.00016	46.80
地下水+過硫酸鈉+0.2 mM抗壞血酸(SA1)	0.291	0.382	2.36	48.44
地下水+過硫酸鈉+0.4 mM抗壞血酸(SA2)	0.104	0.0944	<0.00016	35.04
地下水+過硫酸鈉+0.8 mM抗壞血酸(SA3)	0.065	0.0343	<0.00016	36.88

表 6 為地下水加入 0.5mM 過碳酸鈉、0.5mM 硫酸亞鐵及分別加入 0.2、0.5、1.0 mM 檸檬酸或抗壞血酸反應 1hr 後，進行 (1) 氧化還原電位 (ORP)、(2) 溶氧 (DO)、(3) 導電度 (EC) 及 (4)pH 值水質參數變化。試驗結果顯示，加入藥劑後，如同加入過硫酸鈉組別一樣，EC 及 pH 值數值變動不大。由表 6 可以發現原本較偏向還原環境之地下水加入過碳酸鈉後 (C0)，ORP 由負轉正形成氧化環境，DO 值也隨之增高。但在分別加入兩種穩定試劑後，ORP 隨著穩定試劑濃度的增加而直線下降，甚至在 CA3 組之 ORP 值低於地下水之值；DO 值的部分低於 B 及 S0 組數值。該數值顯示加入穩定試劑使氧化環境變弱及溶氧降低，不利於 VC 及 EDC 之降解，且由表 7 也顯示經降解 18hr 後之 VC 及 EDC 濃度，除 CA3 組降解成效優於 S0 組外，其餘組別加入穩定試劑後皆成效不彰，且對過碳酸鈉負面影響較過硫酸鈉顯著，其原因為穩定試劑的還原力太高導致過碳酸鈉的氧化力被抵消，導致其降解能力下降。至於 CA3 組的降解能力明顯優於其他組的原因推測為抗壞血酸的還原性主導了該組地下水溶液的化學反應，以還原性的反應使兩種污染物降解。

表 6 加入 0.5 mM 過碳酸鈉、0.5 mM 硫酸亞鐵及分別加入 0.2、0.5、1.0 mM 檸檬酸或抗壞血酸後的水質參數

實驗組別	吸光值	過硫酸根 (mM)	VC濃度 (mg/L)	EDC濃度 (mg/L)
地下水(B)	x	x	16.23	51.86
地下水+過硫酸鈉(S0)	0.620	0.889	<0.00016	38.55
地下水+過硫酸鈉+0.2 mM檸檬酸(SC1)	0.584	0.833	<0.00016	43.56
地下水+過硫酸鈉+0.4 mM檸檬酸(SC2)	0.606	0.867	<0.00016	40.84
地下水+過硫酸鈉+0.8 mM檸檬酸(SC3)	0.573	0.816	<0.00016	46.80
地下水+過硫酸鈉+0.2 mM抗壞血酸(SA1)	0.291	0.382	2.36	48.44
地下水+過硫酸鈉+0.4 mM抗壞血酸(SA2)	0.104	0.0944	<0.00016	35.04
地下水+過硫酸鈉+0.8 mM抗壞血酸(SA3)	0.065	0.0343	<0.00016	36.88

表 7 過碳酸鈉在不同試驗組合條件下對對 VC 與 EDC 的氧化成效

實驗組別	VC濃度 (mg/L)	EDC濃度 (mg/L)
地下水(B)	16.23	51.86
地下水+過碳酸鈉(C0)	3.26	34.80
地下水+過碳酸鈉+0.2 mM檸檬酸(CC1)	2.65	47.32
地下水+過碳酸鈉+0.5 mM檸檬酸(CC2)	4.56	53.36
地下水+過碳酸鈉+1.0 mM檸檬酸(CC3)	3.95	51.80
地下水+過碳酸鈉+0.2 mM抗壞血酸(CA1)	3.84	46.00
地下水+過碳酸鈉+0.5 mM抗壞血酸(CA2)	4.04	50.08
地下水+過碳酸鈉+1.0 mM抗壞血酸(CA3)	<0.00016	32.76

四、結論

為了使現地化學氧化法中催化劑亞鐵離子能穩定存在於地下水中，發揮其催化效果，本研究嘗試於 SPS 及 SPC 溶液中添加穩定試劑，藉此降低亞鐵離子氧化或沉澱之機率，使氧化劑溶液能穩定地被催化成自由基，並得有效降解低地下水中之污染物 VC 及 EDC，達到降低地下水 DNAPL 污染之目的。穩定試劑與氧化劑相容性試驗結果顯示，雖然加入穩定試劑會對水質參數造成變動，但對於過硫酸根的濃度僅有微幅的負面影響。穩定試劑與催化劑相容性試驗結果顯示，在適當濃度的穩定試劑添加下，可以穩定甚至提升亞鐵離子的濃度。氧化劑搭配催化劑及穩定試劑對地下水中氯乙烯及 1, 2- 二氯乙烷降解試驗的結果顯示，在穩定試劑的添加下，整體來看，過硫酸鈉之降解 VC 及 EDC 能力優於過碳酸鈉，由數據結果也可以得知 S0、SA2、SA3 及 CA3 四組藥劑比例，能對 VC 完全降解，EDC 則有 30~40% 的降解效果，可作為現地化學氧化法施作藥劑比例之參考。

參考文獻

- Xiaomin Wang*, Christopher J. Neville, (2019), A semi-analytical solution for the transport of solutes with complex sequences of first-order reactions, *Computers and Geosciences* 2019, 123, 121-136.
- 賈儀平, (2009), 「地下水污染」, 台灣大百科全書, <https://nrch.culture.tw/twpedia.aspx?id=3426>
- 行政院環保署, (2019), 「現地化學氧化法整治技術參考指引」, 土壤及地下水污染調查與整治技術參考手冊, <https://pse.is/4wx3dv>
- 陳呈芳, 「土壤及地下水污染現地化學氧化整治技術及案例介紹」, 台灣產業服務基金會, <https://proj.ftis.org.tw/eta/epaper/PDF/ti045-1.pdf>
- Xin Liu, Sen He, Yuan Yang, Bin Yao, Yifei Tang, Lin Luo, Dan Zhi, Zhonghao Wan, Lei Wang, Yaoyu Zhou, (2021) A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water. *Environmental Research*, Volume 200, 111371.
- Yang Lei, Hui Zhang, Jiawen Wang, Jia Ai, (2015), Rapid and continuous oxidation of organic contaminants with ascorbic acid and a modified ferric/persulfate system, *Chemical Engineering Journal*, 270, 73-79.
- Zhouwei Miao, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Mark L. Brusseau, Xiang Zhang, Xiaori Fu, Muhammad Danish, Zhaofu Qiu, Qian Sui, (2015), Enhancement effects of chelating agents on the degradation of tetrachloroethene in Fe(III) catalyzed percarbonate system, *Chemical Engineering Journal*, 281, 286-294
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., (2003) Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (TCA) in Aqueous Systems and Soil Slurries, *Soil & Sediment Contamination*, 12, 207-228.

Sixia Yu, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Yunfei Xue, Xiang Zhang, Minhui Xu, Zhaofu Qiu, Qian Sui, (2018), Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II), Chemical Engineering Journal, 333, 122-131.

Liang, C., Huang, C., Mohanty, N., Kurakalva, R.M., (2008) A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, Chemosphere, 73, 1540-1543.

Yaoyu Zhou, Yujia Xiang, Yangzhuo He, Yuan Yang, Jiachao Zhang, Lin Luo, Hui Peng, Chunhao Dai, Feng Zhu, Lin Tang, (2018), Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds, Journal of Hazardous Materials, 359, 396-407

環境管理規劃類

二氧化碳溫室氣體生成奈米碳材之 製備及應用技術評估

彭青惠*、林大惠**、楊宗勳***、林錕松****

摘 要

二氧化碳 (CO₂) 溫室氣體對環境與生態之危害，為目前全球亟需解決之問題。將 CO₂ 轉化為高價值奈米碳材料，已引起全球相當關注及廣泛研究，極具應用潛力。觸媒催化 CO₂ 之還原製備碳材料在現今碳材料主流製造技術中，屬於較為新穎之製程。本文介紹將生質物 / 粉煤氣化燃燒後之合成氣，透過 PSA (pressure swing adsorption) / TSA (temperature swing adsorption) 程序，產出 90% 以上含 CO₂ 之混合氣；再經富氧燃燒程序及第二次 PSA/TSA 純化後，進一步使 CO₂ 濃度由 95%~97.4%，提升為高純度 (>99.99%) CO₂，再以此高純度 CO₂ 作為進料，透過觸媒於高溫高壓填充床反應系統，用以催化 CO₂ 生產高經濟價值功能性奈米碳材料。初步評估石化煉油廠 10-TPD (ton per day) 含 CO₂ 之廢氣排放再利用過程設備之成本評估，大多數排放的氣體可以使用有效的氣體分離系統和催化反應器完全再利用，可產生高單價石墨烯 0.1TPD，扣除所需之人事、電費、設備折舊等成本，可得日收入為新台幣 754,268 元，深具發展潛力與價值。

【關鍵字】二氧化碳、負碳技術、化學還原、奈米碳材、觸媒催化

* 成功大學能源科技與策略研究中心

** 成功大學機械工程系特聘教授暨能源科技與策略研究中心

*** 元智大學化學工程與材料科學系

**** 元智大學化學工程與材料科學系特聘教授暨環境科技研究中心

資深管理師

中心主任

碩士研究生

中心主任

一、前言

隨著人類的經濟活動越加活躍，使得溫室氣體 (greenhouse gases, GHG) 的排放量上升，其中二氧化碳 (CO₂) 為最大的排放量，CO₂ 濃度快速上升導致年溫度也隨之上升 (談駿嵩，2012a；談駿嵩等人，2012b)。其中 CO₂ 捕獲和封存技術 (carbon dioxide capture and storage, CCS) 受到全球的關注，將排放出的 CO₂ 轉換成有用的碳材料 (如奈米碳纖維 (carbon fiber, CNFs)、石墨烯 (graphene)、氮化碳 (carbon nitride, C₃N₄) 等) 具有相當大的吸引力 (Sutter, 2008；Shen, 2011；Novoselov, 2012)。

二、文獻回顧

2.1 二氧化碳之概述

CO₂ 常壓下為無毒、無色、無臭、不助燃、不可燃且來源不虞匱乏的氣體。是空氣中常見的化合物，由於其結構中含有碳原子，早在幾十年前就被認為是一低廉的碳源。CO₂ 是具高度氧化且熱穩定性佳之化合物，且其幾乎不能在常溫常壓下分解。在美國有些研究單位研究如何將所排放出來的 CO₂ 予以回收利用或轉化吸收，化腐朽為神奇 (黃欣栩等人，2006；盧敏彥等人，2013)。此種將 CO₂ 移除，以防過量的 CO₂ 棄置到大氣中，引起溫室效應，特稱之為「碳隔離法 (carbon sequestration)」或「碳固定 (carbon fixation)」；主要分為 2 步驟，即當化石燃料燃燒產生能源時，CO₂ 可以由煙道排出來之廢氣中予以分離 (夏明珠等人，1999；王介鉉，2014；Chiang, 2016；Chiang, 2019)，予以有效利用，例如可供為食品工廠或其他工業之用；若尚未規劃如何使用則可先予以貯存 (Madejski, 2022) 以作備用。本文即使用高純度 CO₂ 作為進料，透過觸媒於高溫高壓填充床反應系統，用以催化 CO₂ 生產高經濟價值功能性奈米碳材料 (湯政諺，2017；Chiang, 2017a；Chiang, 2017b；Lin, 2022)。

2.1 奈米碳材合成技術

將 CO_2 作為原料並經由特定觸媒 (如 $\text{Ni-Na/Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 、 Mg 、 Mg/Zn 及 NiO_x 等) 之催化反應即可將 CO_2 分解為 C 及 O_2 ，後可利用此作為碳源製備高價奈米碳材料 (carbon-based nanomaterials)，包含碳纖維、 C_3N_4 、奈米碳管 (carbon nanotubes, CNTs)/ 盒 (carbon nanobox) 等 (Hu, 2011; Xing, 2015; Lin 2022)。Chen 等人 (Chen, 2011; Chen, 2017; Liu, 2019; Wu, 2021; Chen, 2022) 提出以 Na 為促進劑，改質傳統 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，可使 CO_2 在氫化過程中產生更活躍之逆水氣轉移反應 (reverse water-gas shift, RWGS)，生成額外 CO 作為碳源，並固化成為奈米碳纖維 ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$) (Hu, 2011)。 CO_2 除可製成輕柔的奈米碳纖維外，也可藉由 Li_3N 將 CO_2 中之碳原子進行快速放熱之氮化反應 (nitrogenization)，生成超高硬度 C_3N_4 ($3\text{CO}_2 + 4\text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_3\text{N}_4 + 6\text{LiO}$)，可作為機械與金屬加工業之研磨機台使用 (Hu, 2011)。除此之外， CO_2 亦可製成機能性碳材料，如石墨烯 (graphene)、奈米碳管及奈米碳盒等。Xing 等人 (Xing, 2015) 提出以 Mg/Zn 混合物作為還原劑，將 CO_2 還原成為多孔性石墨烯，比表面積可高達 $1,900\text{m}^2/\text{g}$ ，導電度為 $1,050\text{S/m}$ ，可作為極佳之電熱導體，極具實際工業應用價值 (Xing, 2015)。另一方面，採用化學氣相層積法 (chemical deposition vapor, CVD)，採用 NiO_x 作為氧化劑，使 CO_2 在 NiO_x 表面與 O_2 行氧化反應，則可得平板狀石墨烯 (Son, 2014)。至於現今應用性最廣之奈米碳管，Zhang 等人 (Zhang, 2013) 採用最易取得之 Mg 粉裝填入 Al_2O_3 管內，於溫度 $600\text{-}1,000^\circ\text{C}$ ，壓力 1atm 下，藉由調控不同 CO_2/O_2 比例，可得不同型態之奈米碳材料。包含有中孔石墨烯 (mesoporous graphene, MPG)、奈米結構碳管 (carbon tubular nanostructure, CTNs) 及中空碳盒 (hollow carbon nanobox, HCBs) 等 (Zhang, 2013)。

三、實驗結果與討論

3.1 鎳鋁轉化觸媒之製備

3.1.1 Ni/Al₂O₃ 製備實驗流程

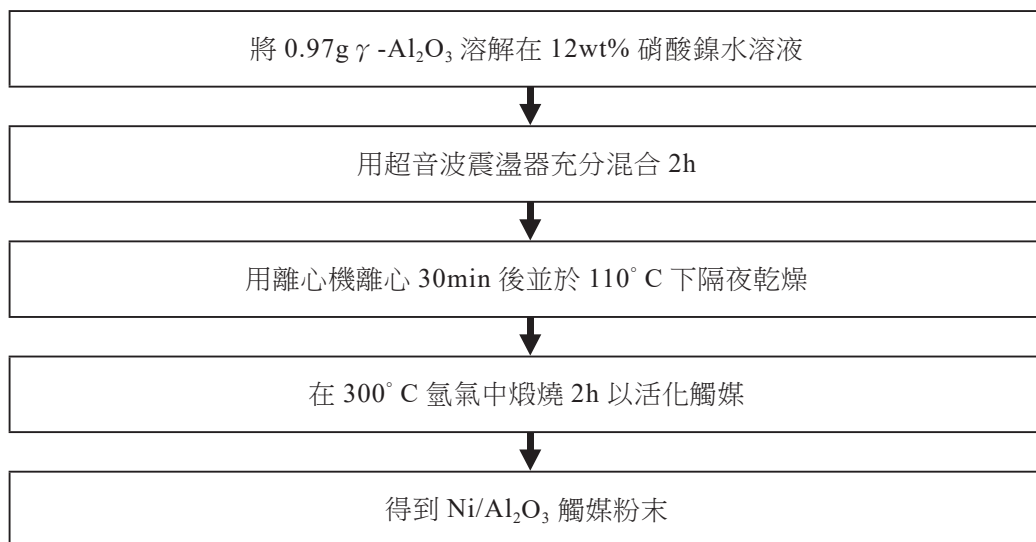


圖 1 Ni/Al₂O₃ 觸媒製備實驗流程圖

3.1.2 Ni/Al₂O₃ 合成 CNFs 實驗流程

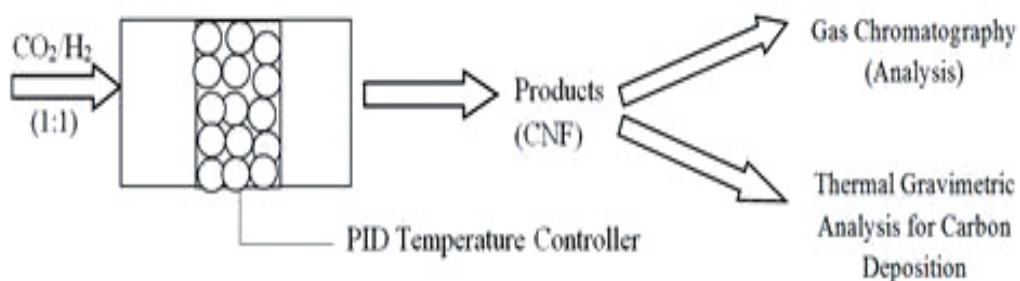


圖 2 Ni/Al₂O₃ 合成 CNFs 實驗示意圖

3.2 氫氣與二氧化碳轉化生成奈米碳材反應實驗裝置

表 1 說明本實驗係利用氫氣與二氧化碳轉化生成奈米碳材反應，實驗是在 1~10 atm 下進行反應，利用奈米碳材反應測試台進行實驗，依觸媒屬性不同，填裝約 0.3~1.5g 觸媒在陶瓷反應內管內，不銹鋼反應管外由管狀高溫爐外部加熱，溫度由室溫升至 150°C，同時通入氫氣 50sccm (mL/min; standard cubic centimeter per min) 維持 0.5h，除去吸附在觸媒及管路中之水氣；之後再通入氫氣約 25sccm，溫度持溫 150°C 維持 2h 使觸媒活化，通入氫氣 25sccm 除去管路中觸媒與氫氣反應所產生之 H₂O。

表 1 本研究各種 CO₂ 轉化觸媒實驗條件及參數

	重量 (g)	溫度 (°C)	壓力 (atm)	流量 (sccm)	產物
Ni/Al ₂ O ₃	0.3	500	1	70	CNFs
Mg	1.5	400	1	100	中孔洞石墨烯
Li ₃ N	0.3	350	10	50	C ₃ N ₄

觸媒經過氫氣活化後，依觸媒屬性不同分別通入如上表所示流量之 CO₂，及將不銹鋼反應管加壓至 10atm 反應條件，進行 CO₂ 還原；反應中使用氫氣來清除殘留在反應器及管路之殘餘氫氣，以避免產生氣爆危險。

3.2.1 奈米碳材反應測試台

奈米碳材反應測試台主要功能為適用於奈米碳材生成實驗條件監控，H₂, CO₂, CO, Ar 流量控制：0~200sccm，反應爐溫度監控範圍：常溫~500°C，反應床溫度監控範圍：常溫~1,500°C，壓力控制範圍為 0.7~10bar，且為嵌入式控制模組架構，Labview 人機介面軟體設計，奈米碳材反應測試台構造如圖 3 所示。

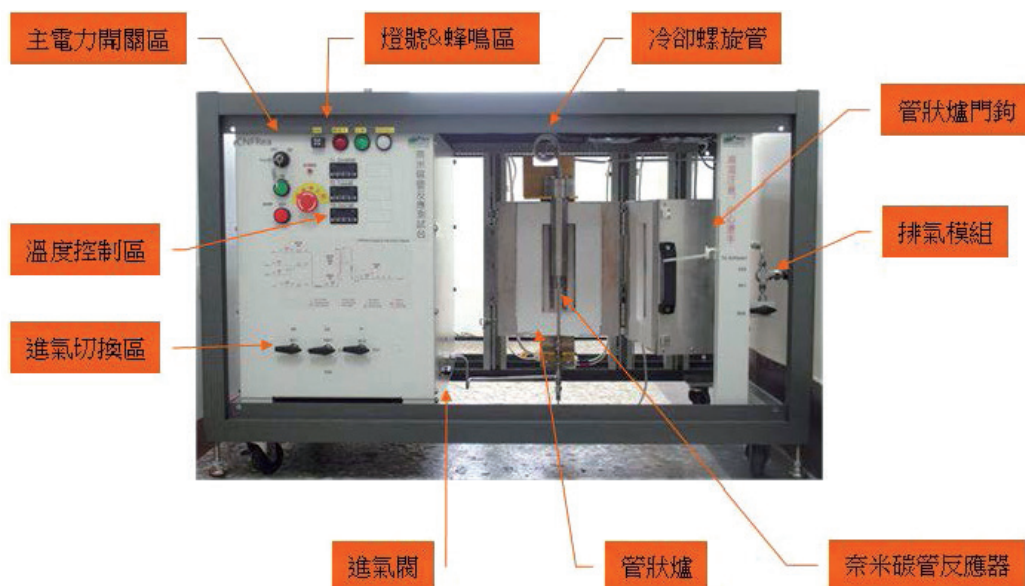


圖 3 利用氫氣與二氧化碳轉化生成奈米碳材催化反應器結構

3.3 本研究分析及性質測試之儀器

3.3.1 X 光粉末繞射儀 (XRD)

X 光粉末繞射儀 (X-ray powder diffractometer, XRD) 藉著 X-ray 與物質的交互作用就可以分析材料的結構及組成。X-ray 各種觸媒樣品的準備方式為：(1) 先將欲測各種觸媒樣品使用瑪瑙研鉢磨成粉末狀。(2) 準備一具有凹槽之石英玻璃，先切成適當的大小 (使能放入 sample holder 中)，再將 X-ray 打到的玻璃附近均勻的塗上凡士林。(3) 將各種觸媒粉末樣品均勻的散佈在凡士林上，即完成 X-ray 樣品的準備。X 光繞射儀採用的機器是日製 Shimadzu 的 XRD-6000，使用的量測方法是連續模式，樣品放置的轉盤以連續的方式轉動，由即時量測而得。實驗參數為 30kV，20mA，掃描速度為每 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

3.3.2 場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

場發掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)，可幫助觀測各種觸媒粉末顆粒之大小、形狀、表面結構或粒子間的吸著情形，亦能決定各種觸媒粒子的分佈情形。使用 FE-SEM 分析樣品時，各種觸媒樣品必須以碳膠固定於樣品臺上，並蒸鍍上一層鉑，利用金屬層所產生之二次電子顯相。本實驗使用之 FE-SEM 儀器為日製 Hitachi, S-4700, TypeII，其加速電壓可達 25K，放大倍率最大為 10 萬倍。樣品台：X-traverse = 0-100 mm，Y-traverse = 0-50mm，Z-traverse = 2.5-30mm (working distance)，Tilt angle = -5-60°，Rotation angle= 360°，Specimen size = 150mm diameter，maximum。

3.3.3 高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM)

穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)，是利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產生散射之原理來研究物質構造及微細結構的精密儀器。TEM 的主要用途在分辨各種訊號用在晶體結構、微細組織、化學成份、化學鍵結和電子分布情況分析。本研究鑑定各種觸媒所使用的 TEM 儀器為日製 Hitachi H-7500 型，其放大倍率為 700~200,000× (30 steps, zoom mode)、50~1,000× (10 steps, low mag mode)，加速電壓為 120 kV。

3.3.4 比表面積及孔隙度分析儀 (ASAP 2020)

利用比表面積及孔隙度分析儀 (specific surface area/porosity analyzer, Model ASAP 2020) 來求出各種觸媒之比表面積極孔洞分佈，其原理為測量吸附前後的壓力變化，以估算被吸附的氣體體積，利用代入 BET 或 Langmuir equation 計算比表面積，再用 BJH 方法求得孔隙度分佈。根據 IUPAC 所定義將物理吸附曲線分為 6 種類型，不同孔洞大小之各種觸媒於等溫下，所具有的吸附曲線，共有 6 種不同的典型，本研究使用儀器廠牌型號：Micromeritics ASAP 2020。

3.3.5 拉曼光譜儀 (Raman)

拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy) 是用來研究各種觸媒之晶格及分子的振動模式、旋轉模式和在一系統裡的其他低頻模式的一種分光技術設備。取適量各種觸媒樣品研磨均勻後，平鋪於載玻片上，再用蓋玻片由上方將各種觸媒樣品輕壓抹平，於室溫下以 HORIBA JOBINYVON iHR550 廠牌進行測試，使用光源為 785nm 半導體雷射 (HPNIR 785) (500 mW)。拉曼光譜儀利用顯微鏡將雷射光源導入，打在試片上。顯微鏡的目鏡上有一“十”字，用以對準測量的位置，將雷射光聚焦到 1 μm 大小，並可將狹縫保持在 5 μm ，以提供其解析度達 1cm^{-1} 。由於雷射由顯微鏡導入，再打到各種觸媒試片上散射，再經顯微鏡到電荷耦合元件 (charge coupled device, CCD)，所以入射光與散射光呈角度 180°。該系統可藉由電腦來改變光柵的角度，將拉曼譜線波數的掃描範圍做選擇性的修改，並將譜線分成多個波形的組合，即可瞭解拉曼光譜線的分裂情形。

3.3.6 氣相層析分析儀 (GC/TCD)

本研究之 CO₂ 化學轉化率乃使用氣相層析儀 (gas chromatograph, GC) 其熱導偵測器 (thermal conductivity detector, TCD) 來瞭解其反應前後之濃度變化，以利計算之轉化率。其機型如下：GC/TCD，中國層析 9800；分析管柱：Porapak Q stainless steel column (80/100)；攜帶氣體：N₂；偵測器：TCD。

四、結果與討論

4.1 二氧化碳轉化碳材純化後之奈米碳材鑑定

以自行合成及商用之 Ni/Al₂O₃、Li₃N 及金屬鎂觸媒分別以場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM) 來探討觸媒外觀結構及粒子之大小、X 光粉末繞射儀 (X-ray XRD) 來鑑定其晶形，最後用比表面積 & 孔隙度分析探討觸媒的吸附能力及判斷其孔徑大小。另外，Ni/Al₂O₃、Li₃N 及金屬鎂觸媒 3 種類型觸媒，分別通 CO₂ 轉化生成奈米碳材再進一步將碳材純化後所得之高價碳材料分別以拉曼光譜儀對震動結構進行分析、XRD 來鑑定其晶形，以及確認是否確實合成出碳材料，接著再以 FE-SEM 及 HR-TEM 來觀察碳材外觀結構及粒子之大小，並判斷其屬於哪一種類之碳材，最後用比表面積 (BET isotherms-ASAP) 來探討奈米碳材之吸附能力及比表面積大小。3 種觸媒還原 CO₂ 之反應式如下 (湯政諺，2017)：

Ni/Al₂O₃ 觸媒：



金屬鎂觸媒：



Li₃N 觸媒：



4.1.1 Ni/Al₂O₃ 觸媒及觸媒催化 CO₂ 轉化奈米碳纖維之鑑定

使用 FE-SEM 來探討自製 Ni/Al₂O₃ 觸媒及商用 Ni/Al₂O₃ 觸媒的外觀結構分析。Ni/Al₂O₃ 觸媒外觀可以清楚觀察到觸媒的外觀是呈顆粒狀結構，而商用觸媒所表現之明顯顆粒大小差異，可能造成其有效活性點無法充分暴露於外界環境，比表面積下降甚大，最終將會造成催化效果低下。為了觀察合成出觸媒的粒徑大小及其分佈的情形，因此利用 HR-TEM 來分析其結構。圖 4(d~i) 為商用及自製 Ni/Al₂O₃ 觸媒分析照片，

由圖 4(e) 中可觀察到在本實驗條件下所合成之觸媒粒徑分佈介於 30~80nm 左右，顆粒具有團聚的現象產生，可能是因為 Al_2O_3 稍有吸水性，較易與空氣中的水汽結合而有團聚現象的產生，而由圖 4(d) 得知到商用之 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒粒徑分佈約為 600nm 左右，顆粒因為 Al_2O_3 較易與空氣中的水汽做結合而有團聚的現象產生，商用觸媒所表現之明顯顆粒大小差異，造成其有效活性點無法充分暴露於外界環境，比表面積下降，將會造成催化效果降低 (湯政諺，2017)。

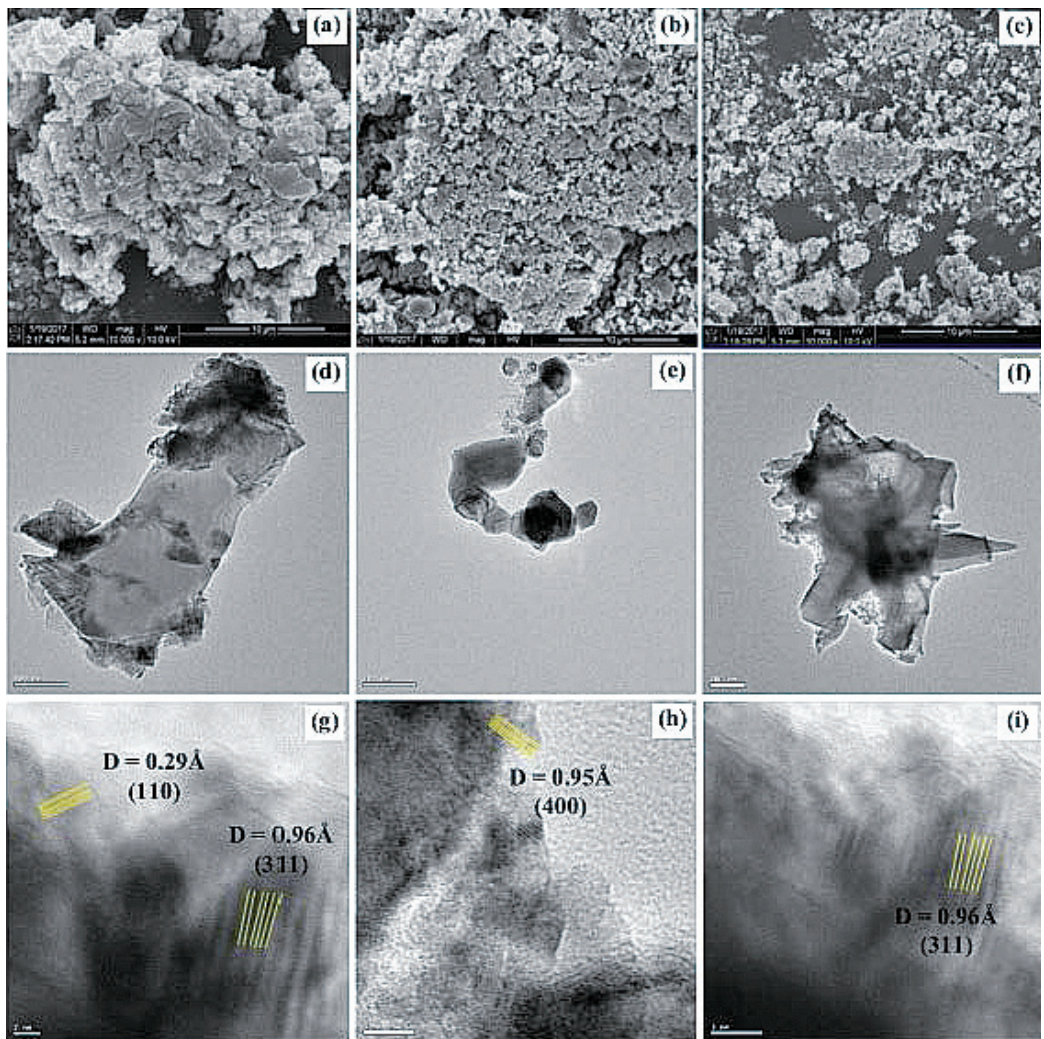


圖 4 利用氫氣與二氧化碳轉化生成奈米碳材催化反應器結構

實驗中也製備出之 Ni/Al₂O₃ 及商用 Ni/Al₂O₃ 兩種觸媒，進行 EDS-Mapping 及 X 光繞射 (XRD) 分析。圖 5(a) 說明自製 Ni/Al₂O₃ 觸媒之 Ni、Al 及 O 之 EDS-Mapping 分析圖，EDS-Mapping 主要用於探討材料其表面元素分布情況，而由圖 5(a) 顯示，其 Ni、Al 及 O 皆均勻分布于觸媒顆粒上，而由文獻得知，觸媒上所負載之金屬若均勻分布在觸媒顆粒上，會提升其後段催化反應或是還原等效果。所製備出之 Ni/Al₂O₃ 及商用 Ni/Al₂O₃ 兩種觸媒，經 X 光繞射 (XRD) 分析。由圖 5(b) 得知，經超音波含浸法所合成出之 Ni/Al₂O₃ 粉末，其繞射峰結果顯示，在 $2\theta=44.6^\circ$ 時有 Ni/Al₂O₄ 之特徵峰出現； $2\theta=52^\circ$ 有 Al₂O₃ 特徵峰表現出來，由以上結果自製之觸媒具有金屬氧化物及氧化鋁之結構，圖 5(b) 則為商用之 Ni/Al₂O₃ 觸媒粉末，其繞射峰結果顯示，在 $2\theta=35.2^\circ$ 、 37.9° 、 43.5° 及 52.7° 時有 Al₂O₃ 之特徵峰出現； $2\theta=37.4^\circ$ 有 NiO/Al₂O₃ 之特徵峰出現；因此可證實自製與商用觸媒之晶型，有明顯差異。根據文獻，具有 Ni/Al₂O₄ 結構之觸媒，其具有最佳之催化效果。在自製觸媒方面，因 NiO 中之 Ni 元素，已完全融入於載體 Al₂O₃，形成單一之 Ni/Al₂O₄ 結構。反之，商用觸媒則因僅有部分 Ni 滲入載體 Al₂O₃，故只有少部分 Ni/Al₂O₄ 生成，大部分皆為載體 Al₂O₃ 之繞射峰訊號。因此可證實自製之觸媒確實具有金屬氧化物存在。此外，將倍率放大後可明顯看到因金屬所產生的晶格排列現象。如圖 4(i) 所示，可得知狹縫間距為 0.96Å，經由圖 5(b) 的 XRD 圖譜相比對後，可發現其狹縫間距與圖 4(g)(311) 面大致相符，可依照繞射峰推斷出 NiO/Al₂O₃ 物種存在。

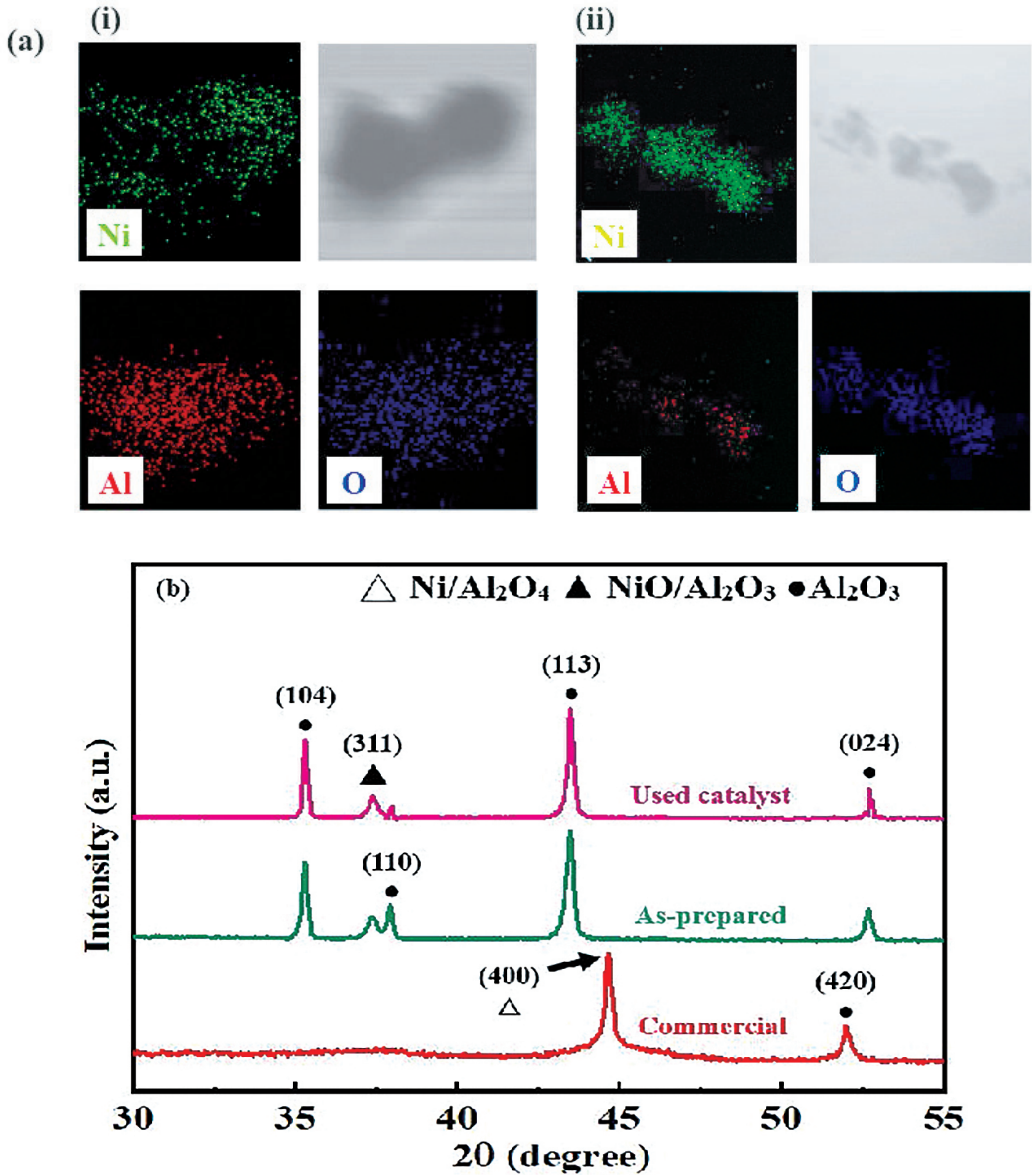


圖 5 市售 (i)、自行合成 (ii) 及反應前後 Ni/Al₂O₃ 觸媒之 (a) EDXS - mapping images 及 (b) XRPD 晶相分析

使用 Ni/Al₂O₃ 觸媒通過 CO₂ 轉化為奈米碳材之拉曼光譜研究晶格及分子的振動模式、旋轉模式，碳材之拉曼光譜中在 1,582 cm⁻¹ 有一根很強的波峰，屬於 E_{2g2} 振動模式產生 1,582 cm⁻¹ (G-band (graphite-band)) 特性峰，而在 1,340 cm⁻¹ (D-band (disorder

or defect-band)) 產生一微弱之特性峰，是因結構內部缺陷使層排列趨於無序，由圖 6(a) 可知本實驗所合成之碳纖維其缺陷非常少。而其 I_D/I_G 強度比值為 0.48，此結果表示本實驗所合成之奈米碳纖維仍有結構內部缺陷存在使碳層排列趨於無序。而在 $2,645\text{cm}^{-1}$ (2D-band) 有一根很強的波峰，此波段的產生是由於缺陷振動模式第二階段的拉曼散射光產生的。利用 ASAP 2020 可得知觸媒之孔洞的比表面積、氣體吸附量與孔洞排列。如表 2 所示，自製 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之 BET 比表面積及 Langmuir 表面積分別為 429.2 及 $652.4\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔洞體積為 $1.69\text{cm}^3/\text{g}$ ，最大氮氣吸附量為 $1,146.7\text{cm}^3/\text{g}$ ，其利用比表面積及孔徑分布計算出微孔、中孔及巨孔所佔比例分別為 0%、25.6% 及 74.4%，以巨孔比例居多；而商用 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之 BET 比表面積及 Langmuir 表面積分別為 4.3 及 $6.9\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔洞體積為 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ ，最大氮氣吸附量可達 $15.7\text{cm}^3/\text{g}$ ，其利用比表面積及孔徑分布計算出微孔、中孔及巨孔所佔比例分別為 0%、25% 及 75%，以巨孔比例居多，均明顯符合 TypeVH3 之特性 (湯政諺，2017)。

表 2 市售、自行合成及反應後之 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之孔徑結構分析

樣品 ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)	BET 比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Langmuir 比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	孔體積 ^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	最大氮氣體 積吸附量 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)- 77 K	孔洞分佈 ^a		
					V_{micro} (%)	V_{meso} (%)	V_{macro} (%)
市售觸媒 產品	4.3	6.9	0.02	15.7	0.0	25.0	75.0
自行合成 觸媒	429.2	652.4	1.69	1146.7	0.0	25.6	74.4
使用過 觸媒	397.6	606.4	1.56	1067.3	0.0	21.4	78.6

a 孔體積及孔洞分佈是由 BJH desorption method 量測而得。

使用 FE-SEM 來探討純化後碳纖維之外觀結構分析，由圖 6 (b,c) 為碳纖維外觀，由圖可以清楚觀察到藉由 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒所轉化生成之碳纖維，其呈現長條纖維狀，而其橫截面為實心，因此可以判斷已成功透過 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒將 CO_2 轉化為奈米碳纖維，其直徑約為 30~50nm 左右。利用 HR-TEM 來分析 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒轉化生成之奈米碳纖維之形貌以及結構，由圖 6 (d,e) 可以得知本文所合成出之奈米碳纖維其直徑約在 30~80nm 左右，其結構呈現長條狀，且為實心之結構。因此可以判斷已成功透過 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒將 CO_2 轉化為奈米碳纖維 (湯政諺，2017)。

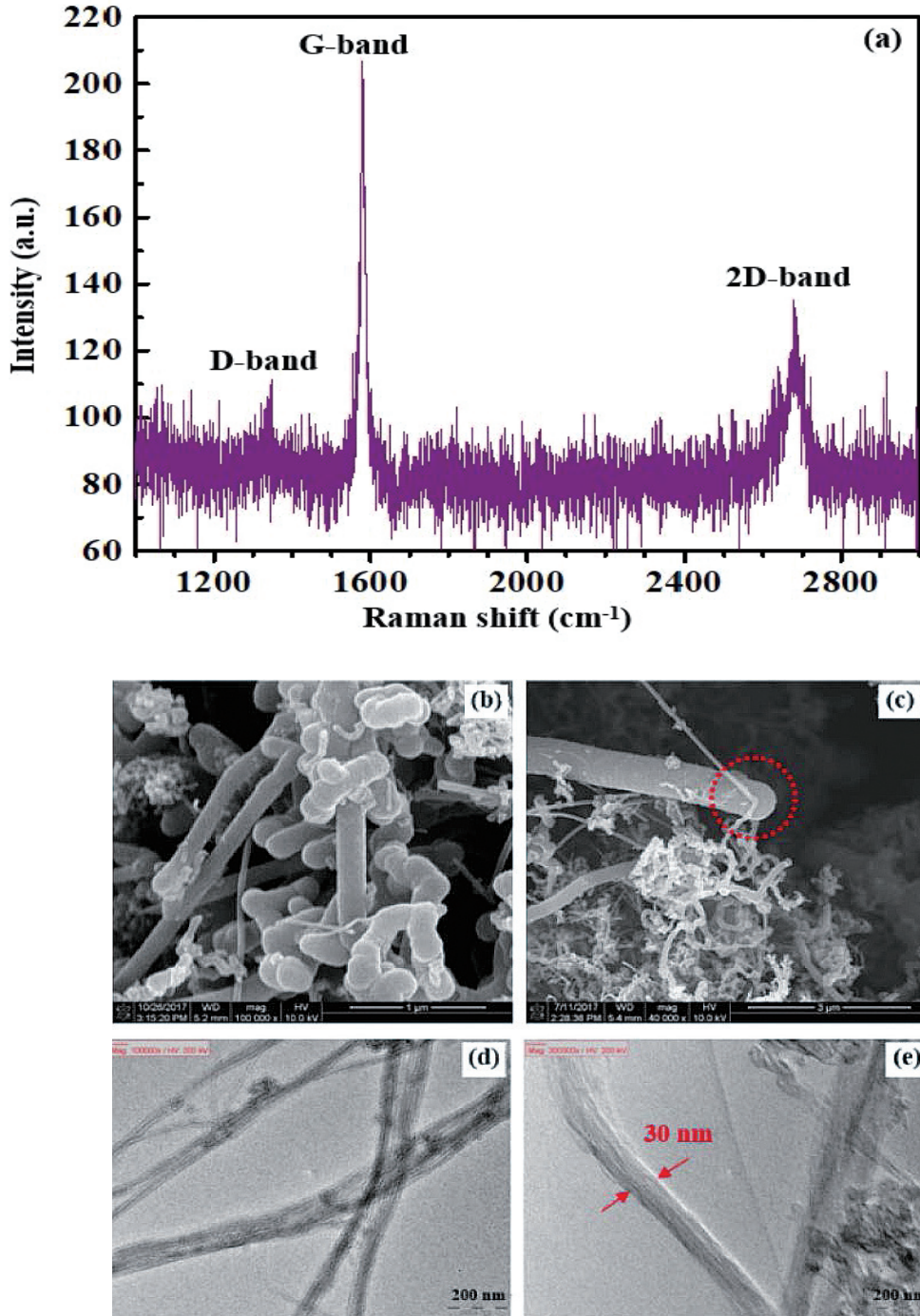


圖 6 自行合成之奈米碳纖維之 (a) Raman 光譜結構、(b) (c) FE-SEM 外觀及 (d) (e) HR-TEM 結構分析

4.2 金屬鎂觸媒還原 CO_2 為多孔性石墨烯之鑑定

使用 FE-SEM 來探討金屬鎂觸媒還原 CO_2 後所得之多孔性石墨烯的外觀結構分析。由於為多孔性石墨烯外觀，由圖 7 (a) 及 7 (b) 可以清楚觀察到它呈現與多層石墨烯一樣之結構，由一層一層片狀石墨烯堆疊而成，不同的點在於，其表面具有很多的孔洞，以提升多孔性石墨烯之比表面積大小，以期未來能應用在電化學電極塗佈等應用。利用 HR-TEM 來分析其金屬鎂觸媒還原 CO_2 為多孔性石墨烯之粒徑大小及其分佈的情形。圖 7 (c) 及 7 (d) 為多孔性石墨烯之 TEM 分析照片，由分析圖可得知，其呈現片狀堆疊而成之結構，其整片大小約在 $8\mu\text{m}$ 左右，亦可以藉由 HR-TEM 使用之 300mesh 銅網，其銅網上鍍了一層碳膜，以攔住欲觀察之材料，故可藉由圖片判斷，本實驗室所合成之多孔性石墨烯其與背景顏色相似，因此更能判斷已成功利用金屬鎂觸媒將 CO_2 還原為多孔性石墨烯 (湯政諺，2017)。

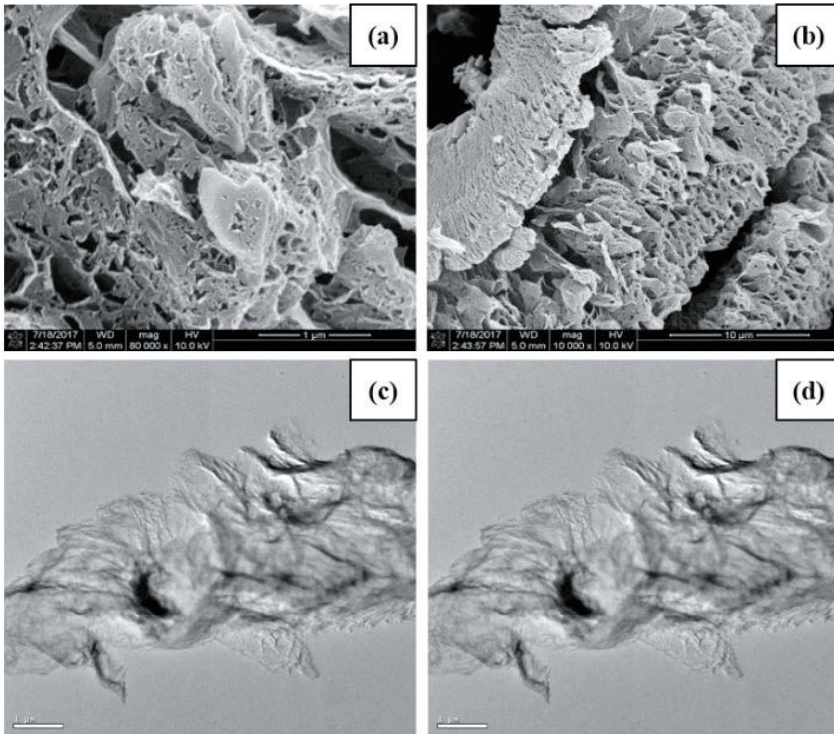


圖 7 石墨烯之 FE-SEM(a,b) 外觀及 HR-TEM 結構分析

使用金屬鎂觸媒還原 CO_2 轉化為多孔性石墨烯之拉曼光譜研究晶格及分子的振動模式、旋轉模式，由圖 8 光譜說明中可得知在 $1,582 \text{ cm}^{-1}$ 有一根很強的波峰，屬於 E_{2g2} 振動模式產生 $1,582 \text{ cm}^{-1}$ (G-band) 特性峰，而在 $1,340 \text{ cm}^{-1}$ (D-band) 產生一微弱之特性峰，是因結構內部缺陷使碳層排列趨於無序，由圖可知本實驗所合成之碳纖維其缺陷非常少。而其 I_D/I_G 強度比值為 1.16，此結果表示本實驗所合成之多孔性石墨烯具有較多之晶格缺陷，因透過金屬鎂觸媒還原 CO_2 ，在石墨烯表面製造很多孔洞(如圖 5 所示)，以增加其比表面積，從而導致具有較多之晶格缺陷(湯政諺，2017)。

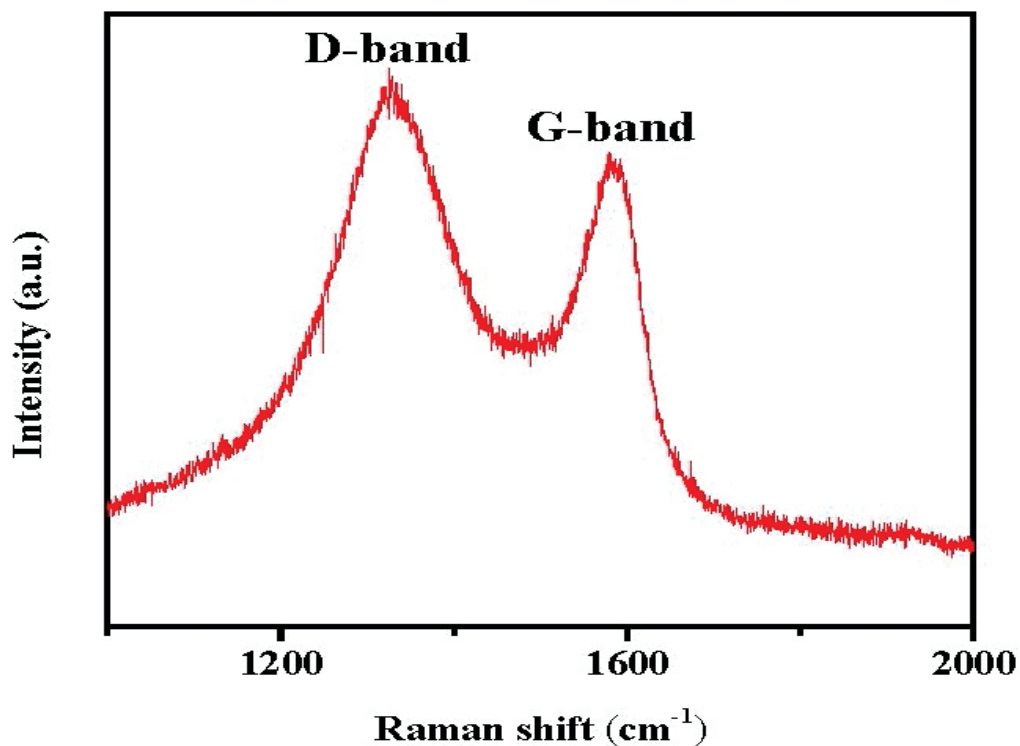


圖 8 中孔洞石墨烯之 Raman 光譜結構分析

4.3 Li_3N 觸媒及觸媒催化 CO_2 轉化為高硬度材料 C_3N_4 之鑑定

使用 FE-SEM 來了解 Li_3N 觸媒的外觀形貌及其結構分析。圖 9 (a) 及 (b) 為 Li_3N 觸媒之外觀，由圖 9 (a) 可以清楚觀察到 Li_3N 觸媒的外觀是呈顆粒狀結構，且在圖 9 (b) 中 80,000 倍 FE-SEM 圖下可以觀察到觸媒表面還有觀察到未成長完成之觸媒，因此可推斷此型觸媒是由一顆顆小顆粒聚集成為約 $1.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 之中型顆粒，再由中型顆粒聚集成為約 $9\sim 10\ \mu\text{m}$ 之觸媒顆粒。利用 HR-TEM 來觀察合成出合成觸媒的粒徑大小及其分佈的情形，圖 9 (c) 及 (d) 為自製及商用 Li_3N 觸媒之顯微鏡照片，由圖 9 (c) 中可觀察到其觸媒粒徑分佈介於 $9\sim 20\text{nm}$ 左右，且這些小顆粒會聚集成一顆完整之觸媒。而將倍率放大後可明顯看到因金屬所產生的晶格排列現象。如圖 9 (d) 所示，可得知狹縫間距為 0.12\AA 以及 0.15\AA ，經由圖 10XRD 圖譜相比對後，可發現其狹縫間距與 (111) 面及 (001) 面大致相符，因此可推斷出 Li_3N ，以上結論表明此顆粒確實有 Li_3N 之晶格結構形成 (湯政諺，2017)。

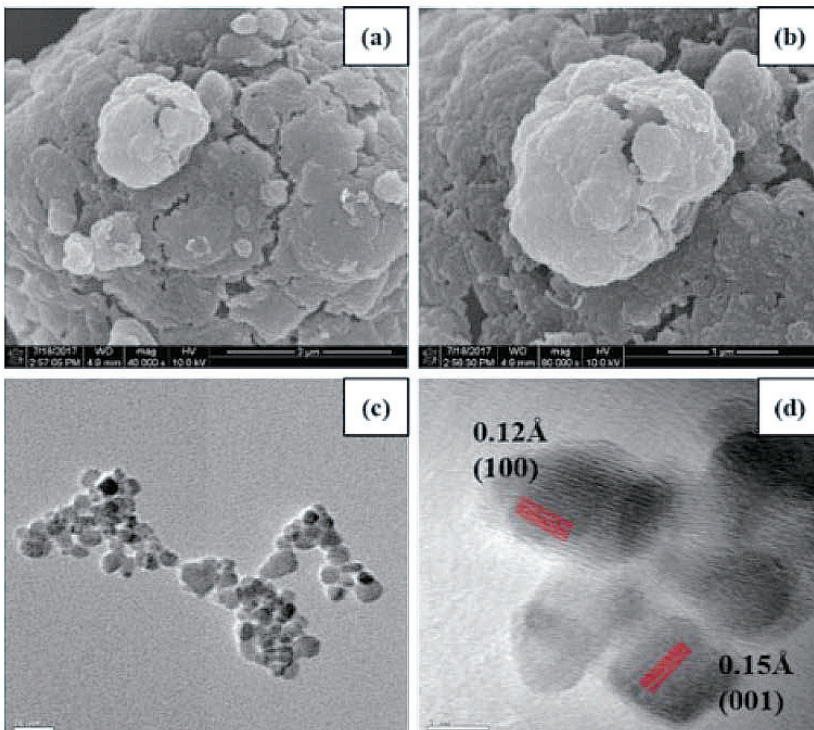


圖 9 氮化鋰之 FE-SEM(a,b) 外觀及 HR-TEM graphene 結構分析

圖 10 為 Li_3N 觸媒之 XRD 圖譜，其繞射峰結果顯示在 $2\theta = 23.1^\circ$ 、 28.1° 、 32.2° 、 46.7° 、 49.8° 、 52.2° 、 55.6° 及 71° 時有明顯之 Li_3N 之特徵峰出現；因此由 XRD 圖譜分析可證實確實為 Li_3N 觸媒。如圖 11 所示，藉由 XRD 分析我們可以明顯看到原本屬於 Li_3N 之繞射峰已消失，在 $2\theta = 27^\circ$ 有 C 的特徵峰表現出來； $2\theta = 57^\circ$ 有一微小之特徵峰，其所代表為 C_3N_4 之峰值，由於本文所合成之 C_3N_4 其屬於非晶性結構，而 XRD 主要應用於具晶體結構之材料，因此 $2\theta = 57^\circ$ 之峰值才會明顯較小，故透過此 XRD 分析可確認確實透過 Li_3N 觸媒將 CO_2 還原為 C_3N_4 高硬度材料 (湯政諺, 2017)。

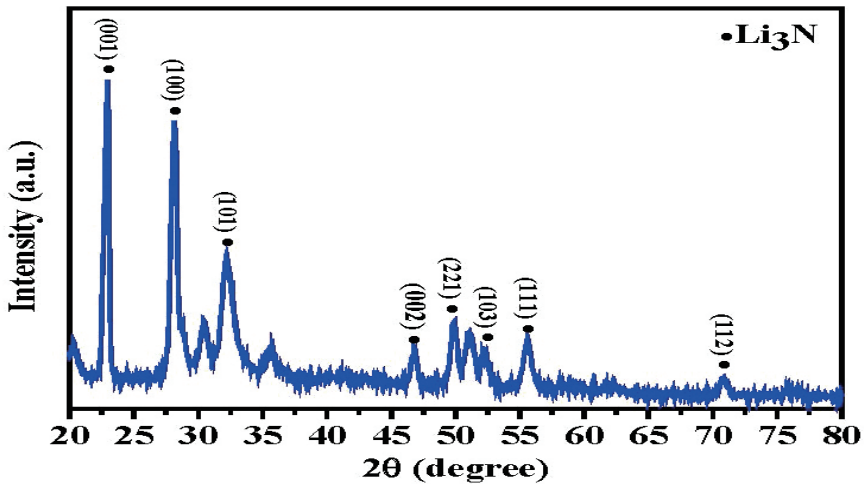


圖 10 氮化鋰之 XRD 晶體結構分析

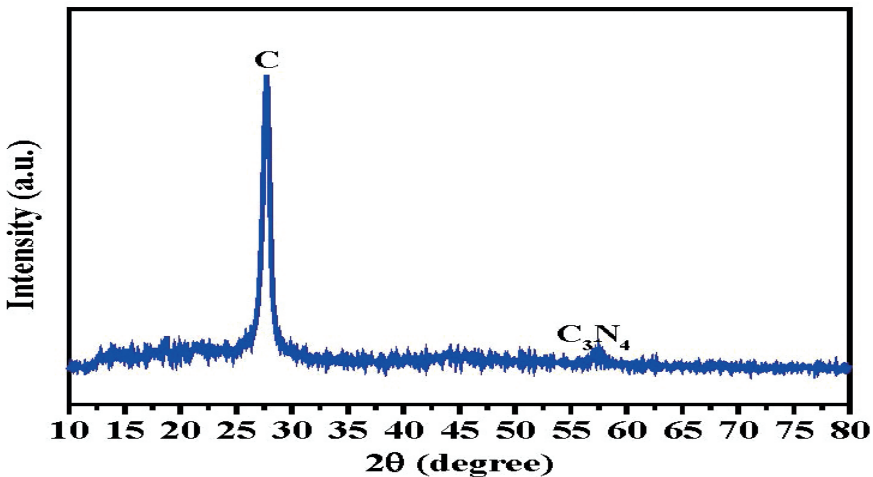


圖 11 自製氮化碳之 XRD 晶體分析

利用 FE-SEM 來探討 Li_3N 觸媒還原 CO_2 為超高硬度材料 C_3N_4 的外觀結構分析。圖 12 為高硬度材料 C_3N_4 的外觀結構圖，由圖可以清楚觀察到高硬度材料 C_3N_4 其外觀是呈顆粒狀結構，而因反應在高溫高壓下進行，進而導致高硬度材料 C_3N_4 有燒結在一起的情形發生，而團聚情形能加強高硬度材料 C_3N_4 其結構強度耐磨性等機械性質。

利用 HR-TEM 來分析 Li_3N 觸媒還原 CO_2 為超高硬度材料 C_3N_4 的粒徑大小及其分佈的情形。圖 12 為超高硬度材料 C_3N_4 分析照片，由圖可以得知其呈現不規則片狀之結構，整片大小約在 $20\ \mu\text{m}$ 左右亦可以藉由 HR-TEM 使用之 300mesh 之銅網，其銅網鍍上一層碳膜，以攔住欲觀察之材料，因此我們可藉由圖判斷，所合成之超高硬度材料 C_3N_4 其與背景相似，可以初步判斷已成功利用 Li_3N 觸媒將 CO_2 還原為超高硬度材料 C_3N_4 (湯政諺，2017)。

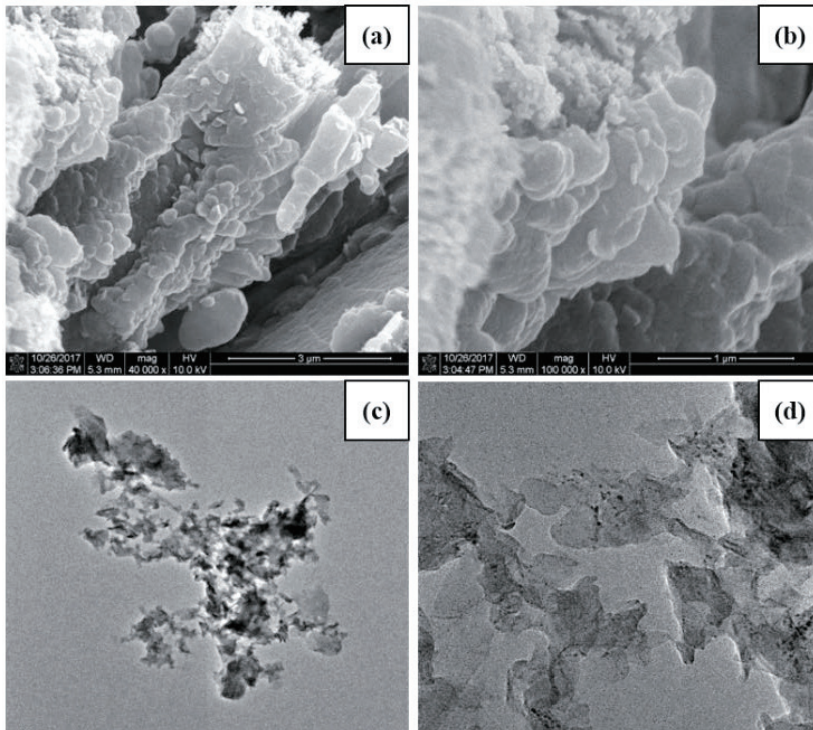


圖 12 自製氮化碳之 (a,b)FE-SEM 外觀及 (c,d)HR-TEM 結構分析

4.4 二氧化碳與氫氣轉化生成奈米碳材之基本設計與工程放大模擬

4.4.1 以碳纖維為案例

本研究以某上游石化工業區之進料條件作為計算基礎，並以鎳鋁觸媒為例，假設建廠以每天連續式處理 10 噸之 CO_2 為例，則每秒鐘觸媒催化反應器之進料流量為 2.63 (mol/s) CO_2 。而 CO_2 是由上游石化工廠之尾氣 CO_2 經 PSA 程序純化而得，故其可無限免費供應。由上述條件進行成本收益及固碳量計算來模擬工程放大可行性。日後若處理量增大便可以全天候連續式處理廠方式運作，工廠之尾氣 CO_2 經 PSA 程序純化而得，經由 piping 方式輸送至處理廠，過剩之純化後 CO_2 將以壓縮槽儲存，要使用再釋壓進行處理，以因應工業區大量的 CO_2 產量。雖然 CO_2 並無立即毒性但濃度過高仍有造成窒息環境之疑慮，故需要在操作現場裝設 CO_2 感測器，以降低 CO_2 工安之問題。用以生成產物之鎳鋁觸媒之反應式及其最佳轉化率，如下所列 (湯政諺, 2017)：

鎳鋁觸媒觸媒反應式：



鎳鋁觸媒轉化率：4% (@600°C /1atm)： (3.5)

將 2.63 (mol/s) CO_2 供給反應器 (其中因 CO_2 會先耗盡，故 CO_2 為限量試劑)，經由鎳鋁觸媒反應式，可得奈米碳纖維產量：

$$\text{碳纖維產量} = 2.63 \text{ mol/s} \quad (3.6)$$

考慮奈米碳纖維實際轉化率，因產率並非 100%，故將碳纖維產量，分別乘上鎳鋁觸媒轉化率，並考慮反應式之係數關係，得實際產量：

$$\text{碳纖維實際產量} = 2.63 \times 2.48\% = 0.074 \text{ mol/s} \quad (3.7)$$

將上述奈米碳纖維實際產量，乘上奈米碳纖維 (12g/mol) 之分子量，可換算得實際日產量：

$$\text{奈米碳纖維實際日產量} = 0.074 \times 12 \times (24 \times 60 \times 60) = 76,350 \text{ g/d} \quad (3.8)$$

以奈米碳纖維實際產量，乘以奈米碳纖維 (1,200 元/kg) 之 2022 年價格，可得碳纖維之收益 = 76,350 × 1,200/1,000 = 91,620 元/日 = 20,156,400 元/年 (3.9)

圖 13 觸媒連續式反應器之生產模廠設計圖，假設此反應器每天能處理 10 噸 CO₂，進行經濟效益評估單位生產成本、廠房投資、設備成本以及人事成本考量與評估成本與銷售金額之虧盈，表 3 為建廠處理 10 噸 / 天之 CO₂ 建設成本評估，初估設廠房設備之總建廠成本為 4,000 萬元，廠房處理 10 噸 / 天之 CO₂ 生產進料、原料、人事 (每天 24 小時操作共 6 人，12h 一班 3 人；每個人之薪資約 50,000 元 / 月，約 200 萬 / 年之人事費)、電力消耗 (因是 24h 操作之 10-TPD 廠，約估算 25 萬元 / 月 (300 萬元 / 年) 之電費)、設備折舊 (從第 2 及 3 年約 30% 之設備投資費用)、設備維護、廠房投資成本與營利稅項等評估為 600 萬元 / 年。若建廠，在 4.4 年內可回收所投入成本。

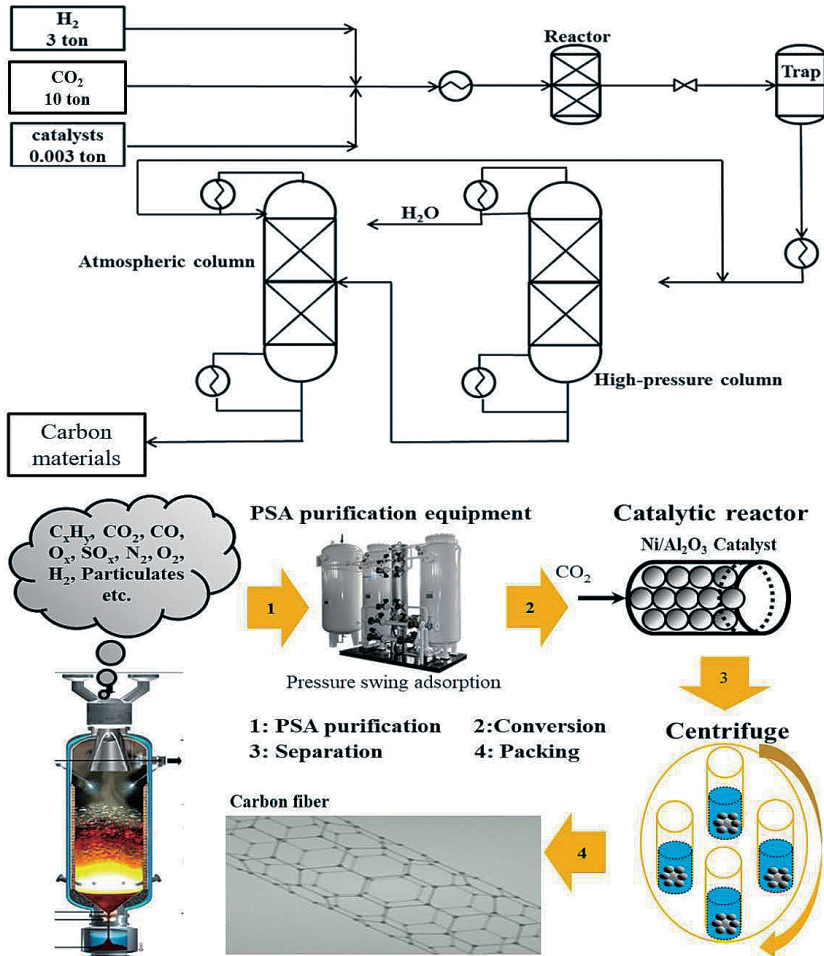


圖 13 自製氮化碳之 (a,b)FE-SEM 外觀及 (c,d)HR-TEM 結構分析

表 3 10-TPD CO₂ 催化生成碳纖維模廠 (pilot-scale plant) 之經濟成本估算

10-TPD 現金流量 (× 1,000,000) ^a			
	第一年	第二年	第三年
最初資本投資 ^b	40.0	12.0	12.0
產品價值 ^c	6.0	6.2	6.3
現金流入量 ^d	20.2	20.6	21.0
回收年限 ^e (年)		4.4	

a 本模廠 (pilot-plant) 從廢氣中 CO₂ 生產得到的高價值奈米碳纖維是 6 位工人分 2 班制，每班制 12 小時，24 小時操作之生產流程，每年共 220 工作天。

b 10-TPD CO₂ 催化生成碳纖維模廠之第一年起始資本投資包括土地成本、機械設備與運送成本、建造與安裝成本、保險等。第二及第三年起始資本投資之年增率設定約為第一年之 30%，包括維護成本及折舊之損失。

c 產品成本包括原料 (回收的 CO₂ 及 H₂ 可視為低成本或是免費提供)、工資、製造費用、非操作成本等。產品成本年增率設定為 3.0%。

d 現金流量年增加率假設為 2.0%。

e 回收年限 = 起始投資額 / 每年回本金。

4.4.2 以石墨烯為案例

條件如上述奈米碳纖維案例之進料條件作為計算基礎，並以金屬鎂觸媒為例，假設建廠以每天處理 10 噸之 CO₂ 為例，則每秒鐘觸媒催化反應器之進料流量為 2.63 (mol/s) CO₂。用以生成產物之金屬鎂觸媒之反應式及其最佳轉化率，如下所列 (湯政諺，2017)：

金屬鎂觸媒反應式：



金屬鎂觸媒轉化率：6% (@600°C / 1 atm) (3.11)

將 2.63 (mol/s) CO₂ 供給反應器 (其中因 CO₂ 會先耗盡，故 CO₂ 為限量試劑)，經由金屬鎂觸媒反應式，可得石墨烯產量 = 1.75 mol/s (3.12)

考慮石墨烯實際轉化率，因產率並非 100%，故將石墨烯產量，分別乘上金屬鎂觸媒轉化率，並考慮反應式之係數關係，得石墨烯實際產量：

$$\text{石墨烯實際產量} = 1.75 \times 5.52\% = 0.097 \text{ mol/s} \quad (3.13)$$

將上述石墨烯實際產量，乘上石墨烯 (12g/mol) 之分子量，可換算得石墨烯實際日產量 = 0.097 × 12 × (24 × 60 × 60) = 100,569g/d (3.14)

以石墨烯實際產量，乘以石墨烯依照網路之 2022 牌價 (7,500 元 / kg) 計算，可得製備石墨烯之收益 = 100,569 × 7,500 / 1,000 = 754,268 元 / 日 = 165,938,960 元 / 年 (3.15)

圖 14 為觸媒連續式反應器之生產模廠設計圖，觸媒連續式反應器之生產模廠設計圖，假設此反應器每天能處理 10 噸 CO₂，進行經濟效益評估單位生產成本、廠房投資、設備成本以及人事成本考量與評估成本與銷售金額之虧盈，表 4 為建廠處理 10 噸 / 天之 CO₂ 建設成本評估，初估設廠房設備之總建廠成本為 30,000 萬元，廠房處理 10 噸 / 天之 CO₂ 生產進料、原料、人事 (每天 24 小時操作共 6 人，12h 一班 3 人；每個人之薪資約 50,000 元 / 月，約 200 萬元 / 年之人事費)、電力消耗 (因是 24h 操作之 10-TPD 廠，約估算 25 萬元 / 月 (300 萬元 / 年) 之電費)、設備折舊 (從第 2 及 3 年約 30% 之設備投資費用)、設備維護、廠房投資成本與營利稅項等評估為 5,000 萬元 / 年。若建廠，在 4.1 年內可回收所投入成本。

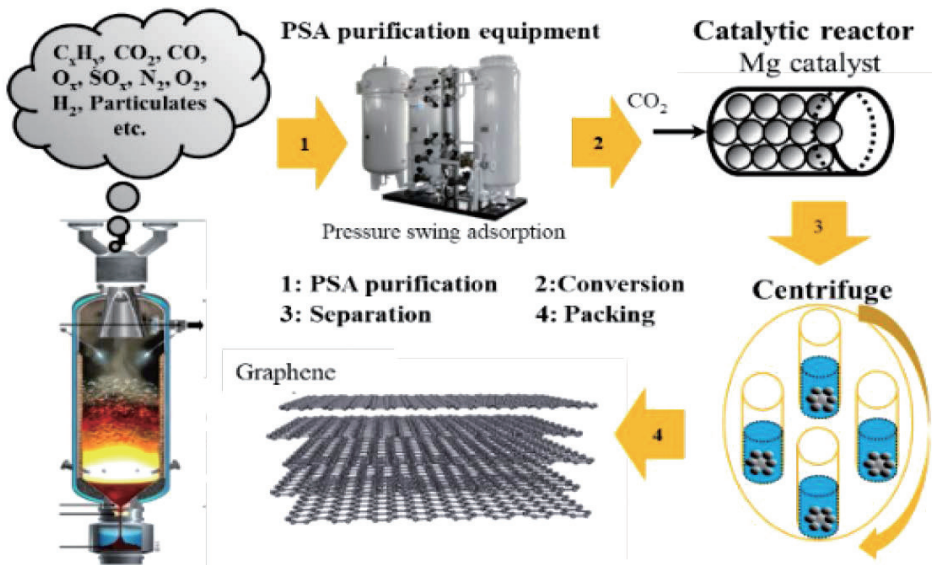
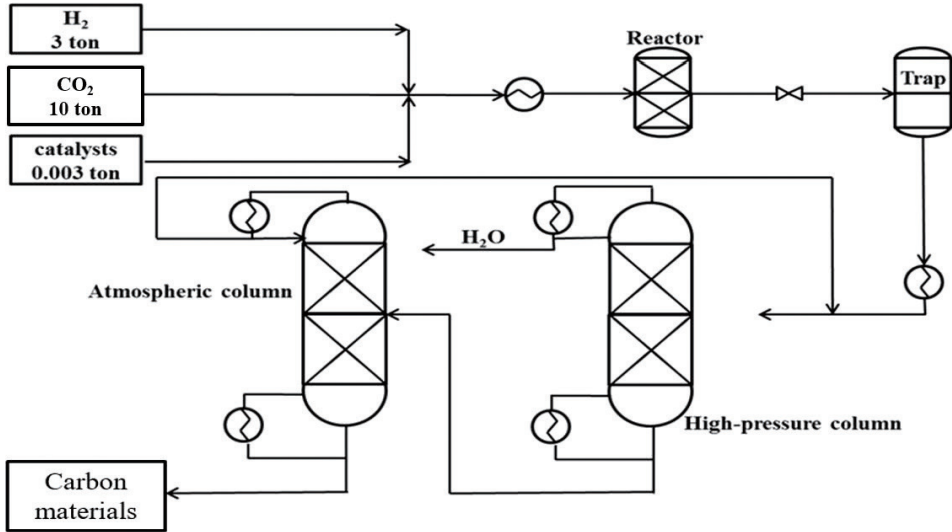


圖 14 10-TPD 二氧化碳與氫氣轉化生成石墨烯 pilot-scale 生產模廠之質量平衡圖及反應概念說明

表 4 10-TPD CO₂ 催化生成石墨烯模廠 (pilot-scale plant) 之經濟成本估算

10-TPD 現金流量 (× 1,000,000) ^a			
	第一年	第二年	第三年
最初資本投資 ^b	300.0	90.0	90.0
產品價值 ^c	50.0	51.5	53.0
現金流入量 ^d	165.9	169.2	172.6
回收年限 ^e (年)		4.1	

a 本模廠 (pilot-plant) 從廢氣中 CO₂ 生產得到的高價值石墨烯是 6 位工人分 2 班制，每班制 12 小時，24 小時操作之生產流程，每年共 220 工作天。

b 10-TPD CO₂ 催化生成碳纖維模廠之第一年起始資本投資包括土地成本、機械設備與運送成本、建造與安裝成本、保險等。第二及第三年起始資本投資之年增率設定約為第一年之 30%，包括維護成本及折舊之損失。

c 產品成本包括原料 (回收的 CO₂ 及 H₂ 可視為低成本或是免費提供)、工資、製造費用、非操作成本等。產品成本年增率設定為 3.0%。

d 現金流量年增加率假設為 2.0%。

e 回收年限 = 起始投資額 / 每年回本金。

五、結論

1. 以拉曼光譜研究透過 Ni/Al₂O₃ 觸媒還原 CO₂ 所得之奈米碳纖維之晶格及分子的振動模式、旋轉模式，在光源為 514nm 下所得到 CNFs 拉曼光譜，其在 1,582cm⁻¹ 有一根很強的波峰，屬於 E_{2g2} 振動模式產生 1,582cm⁻¹ (G-band) 特性峰，而在 1,340cm⁻¹ (D-band) 產生一微弱之特性峰，是因結構內部缺陷使碳層排列趨於無序，而其 I_D/I_G 強度比值為 0.48，表示本實驗所合成之奈米碳纖維仍有結構內部缺陷存在使碳層排列趨於無序。而在 2,645cm⁻¹ (2D-band) 有一根很強的波峰，此波段的產生是由於缺陷振動模式第二階段的拉曼散射光產生的。

2. 以 XRD 圖譜鑑定 Li_3N 觸媒之晶體結構，根據文獻確認所合成之觸媒為正確的並透過奈米碳材反應測試台，在 10bar 壓力下，合成出高硬度 C_3N_4 碳材料，並透過場發掃描式電子顯微鏡來探討其外觀結構分析，確定所合成之碳材為 C_3N_4 。
3. 以拉曼光譜研究透過金屬鎂觸媒還原 CO_2 所得多孔性石墨烯之晶格及分子的振動模式、旋轉模式，在光源為 514nm 下所得到拉曼光譜，其在 $1,582\text{cm}^{-1}$ 有一根很強的波峰，屬於 E_{2g} 振動模式產生 $1,582\text{cm}^{-1}$ (G-band) 特徵峰，而在 $1,340\text{cm}^{-1}$ (D-band) 產生一特徵峰，是因結構內部缺陷使碳層排列趨於無序，其 I_D/I_G 強度比值為 1.16，此結果表示本研究所合成之多孔性石墨烯具有較多之晶格缺陷，是因此型碳材為在石墨烯表面製造很多孔洞，以增加其比表面積，從而導致具有較多之晶格缺陷。
4. 若假設以 10TPD 之觸媒連續式反應器之生產模廠設計，預估可得碳纖維之收益為 20,156,400 元 / 年，初估設廠房設備之總建廠成本為 4,000 萬元，廠房處理 10 噸 / 天之 CO_2 生產進料、原料、人事、電力消耗、設備維護、廠房投資成本與營利稅項等評估為 600 萬元 / 年。若建廠，在 4.4 年內可回收所投入成本。同理評估石墨烯案例，預估可得石墨烯之收益為 165,938,960 元 / 年，初估總建廠成本為 30,000 萬元，廠房生產進料、原料、人事、電力消耗等評估為 5,000 萬元 / 年。若建廠，在 4.1 年內可回收所投入成本。

參考文獻

- 王介鉉 (2014)，高孔洞 MIL-53/MIL-101 及 ZIF-22 金屬有機架構物之製備、特性鑑定與其對二氧化碳吸附之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學研究所。
- 夏明珠、嚴蓮荷、雷武 (1999)，二氧化碳的分離回收技術與綜合利用，現代化工，第 19 期，p 46-48。
- 湯政諺 (2017)，利用異相金屬觸媒還原二氧化碳生成奈米碳材之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學研究所。

黃欣栩、朱敬平、鍾裕仁 (2006)，以化學固定轉換二氧化碳為大宗化工原料技術簡介，中興工程，第 117 期，p 15-22。

談駿嵩 (2012a)，國內 CCSU 技術研發現況與成本分析暨國內產業具體扶植政策報告，國立清華大學能源產業科技策略研究中心。

談駿嵩、鄭旭翔 (2012b)，台灣在二氧化碳回收及再利用上之研究現況，國立清華大學化學工程學系。

盧敏彥、談駿嵩、陳盈潔、鄭乃嘉 (2013)，CO₂ 資源化利用的機會技術專題導言，工業材料雜誌，第 316 期，p 85-117。

Chen C.S., Budi C.S., Wu H.C., Saikia D., and Kao H.M. (2017), Size-tunable Ni nanoparticles supported on surface-modified, cage-type mesoporous silica as highly active catalysts for CO₂ hydrogenation, *ACS Catal.*: 7(12): p 8367–8381.

Chen C.S., Chen T.C., Chiu K.L., Wu H.C., Pao C.W., Chen C.L., Hsu H.C., and Kao H.M. (2022), Silver particles deposited onto magnetic carbon nanofibers as highly active catalysts for 4-nitrophenol reduction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 315: 121596. (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121596>)

Chen C.S., You J.H., and Lin C.C. (2011), Carbon nanofibers synthesized from carbon dioxide by catalytic hydrogenation on Ni-Na/Al₂O₃ catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5): p 1464-1473.

Chiang C. L., Adhikari A. K., and Lin K. S. (2016), Acid-catalyzed synthesis and CO₂ adsorption of Cu and Cu-Zn bimetallic imidazolate frameworks, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 8(8): p 621-627.

Chiang C. L., Lin K. S., Chuang H. W., and Wu C. M. (2017a), Conversion of hydrogen/carbon dioxide into formic acid and methanol over Cu/CuCr₂O₄ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37): p 23647-23663.

- Chiang C. L., Lin K. S., and Lin Y. G. (2017b), Preparation and characterization of Ni_5Ga_3 for methanol formation via CO_2 hydrogenation, *Topics in Catalysis*, 60: p 685-696.
- Chiang C. L., Lin K. S., and Dwitya S. S. (2019), Enhancement of CO_2 adsorption and separation for non-porous Zn/Co azolate frameworks via ethanol-induced structural transformation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98: p 99-112.
- Hu Y. H. and Huo Y. (2011), Fast and exothermic reaction of CO_2 and Li_3N into C-N-containing solid materials, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(42): p 11678-11681.
- Liu M.H., Chen H.A., Chen C.S., Wu J.H., Wu H.C., and Yang C.M. (2019), Tiny Ni particles dispersed in platelet SBA-15 materials induce high efficiency for CO_2 methanation, *Nanoscale*, 11: p 20741-20753.
- Lin K. S., Tang C. Y., Mdlovu N. V., Chang C. J., Chiang C. L., and Cai Z. M. (2022), Preparation and characterization of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for carbon nanofiber fabrication from CO_2 hydrogenation, *Catalysis Today*, 388: p 341-350.
- Novoselov K. S., Fal'ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., and Kim K. (2012), A roadmap for graphene, *Nature*, 490(7419): p 192-200.
- Shen K., Huang Z. H., Yang J., Shen W., and Kang F. (2011), Effect of oxidative stabilization on the sintering of mesocarbon microbeads and a study of their carbonization, *Carbon*, 49(10): p 3200-3211.
- Son I. H., Song H. J., Kwon S., Bachmatiuk A., Lee S. J., Benayad A., Lee S. J., Benayad A., Park J. H., Choi J. Y., Chang. H., and Rummeli M. H. (2014), CO_2 enhanced chemical vapor deposition growth of few-layer graphene over NiOx, *ACS Nano*, 8(9): p 9224-9232.
- Sutter P. W., Flege J. I., and Sutter E. A. (2008), Epitaxial graphene on ruthenium, *Nature Materials*, 7(5): p 406-411.

Wu H.C., Chen T.C., Wu J.H., Pao C.W., and Chen C.S. (2021), Influence of sodium-modified Ni/SiO₂ catalysts on the tunable selectivity of CO₂ hydrogenation: Effect of the CH₄ selectivity, reaction pathway and mechanism on the catalytic reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 586: p 514-527.

Xing Z., Wang B., Gao W., Pan C., Halsted J. K., Chong E. S., Ju L., Wang X., Luo W., Chang C. H., Wen Y., Ma S., Amine K., and Ji X. (2015), Reducing CO₂ to dense nanoporous graphene by Mg/Zn for high power electrochemical capacitors, *Nano Energy*, 11: p 600-610.

Zhang H., Zhang X., Sun X., and Ma Y. (2013), Shape-controlled synthesis of nanocarbons through direct conversion of carbon dioxide, *Scientific Reports*, 3(1): p 1-8.

工業污染防治刊物徵稿

主辦單位：IDB 經濟部工業局 執行單位：財團法人台灣產業服務基金會

「工業污染防治」刊物自民國71年發刊至今，提供產業界各類工業污染防治之技術及管理工具，據以改善製程及提升管末處理設施效能，透過學術研究與實務技術發表，提供產、官、學、研技術交流之機會。本刊物竭誠歡迎**不限期徵稿**，惠請各界踴躍投稿。

本刊特點



1. 為國內歷史最悠久之環保期刊之一，至112年已發行157期，專業論著已逾1,840篇。
2. 列入國內重要專業期刊，專業技師投稿將取得60分之積分。
3. 納入國家圖書館期刊文獻資訊網，各期紙本刊物於國家圖書館永久保存。

徵稿範疇與方向



1. 空氣污染與噪音：空污防制及案例
2. 廢(污)水處理：節水及廢水回收再利用、廢水及重金屬處理技術、碳中和
3. 廢棄物：資源循環及減碳行動
4. 土壤處理與毒化物：土壤與地下水整治、毒性化學物質管理
5. 環境管理規劃：永續發展策略、生命週期評估、減碳管理議題、再生能源發展與應用
6. 第159期專題：2050淨零排放之軌跡與行動路徑，以製造業關鍵領域之技術、研究與創新相關文稿

投稿辦法



1. 投稿稿件，請以電子郵件寄至工業污染防治刊物編輯組
2. 檔案下載：徵稿啟事、撰寫格式及範例、著作權讓渡同意書
3. 稿件請勿一稿多投，來稿將依收件情況及範疇分期審查刊載

聯絡窗口



詹奇君專員 專線電話：(02)7704-5157

E-mail：cjhan@ftis.org.tw

陳筱薇工程師 專線電話：(02)7704-5167

E-mail：sabinachen@ftis.org.tw



「工業污染防治」廣邀各界投稿

一、本刊特點

1. 為國內歷史最悠久之環保期刊之一，於71年1月創刊，至 112 年已發行 157期，專業論著已逾 1,840 篇。
2. 列入國內重要專業期刊，專業技師投稿將取得60分之積分。
3. 本刊物納入國家圖書館期刊文獻資訊網，各期紙本刊物於國家圖書館中永久保存。

二、徵稿內容

1. 本刊關有下列類型領域，凡有處理技術、工程規劃設計、操作維護、污染防治實例、清潔生產、污染預防、資源循環技術及法令規章等稿件均歡迎。
 - (1) 空氣污染與噪音
 - (2) 廢(污)水處理
 - (3) 廢棄物
 - (4) 土壤處理與毒化物
 - (5) 環境管理規劃
2. 來稿限未在其他刊物發表過之文稿。稿件請勿一稿兩投，文稿篇幅盡量勿超過 25頁(含圖表)，請附中文摘要(300字以內)，並附關鍵字。一經採用酌酬稿費，其版權歸本刊所有，請檢附「著作權讓渡同意書」。
3. 來稿請附真實姓名、服務單位、地址及電話，以利聯絡並對讀者負責。
4. 本刊對來稿有刪改權，不採用恕不退稿，如需退稿或不願被刪改，請在來稿中註明。
5. 來稿請寄「工業污染防治編輯組」E-mail:cjjhan@ftis.org.tw；或透過計畫網站線上投稿 <https://proj.ftis.org.tw/oss/index.html#/>
6. 詢問本刊相關事宜，請電(02)2784-4188轉5157「工業污染防治」編輯組。

三、刊物編寫格式(文稿格式範例請洽本刊編輯組)

1. 版面設定：文稿請以 A4 規格 21cm*29.7 cm 編排，本文版面規格則為上界 4.9cm、下界 4.9cm、左界 3.7cm、右界 3.7cm；內文段落則採固定行高 20 pt。
2. 字型設定：除標題(21號粗體字，置中)、作者(12 號，靠右)、摘要、章標題(16 號粗體字，置中) 及節標題(12號粗體字，靠左)採標楷體字型外，其餘內容請採用新細明體(內文為10號，左右對齊，首行首字須位移2字元；圖名及表名則採10.5號粗體字並置中)；英文及數字請用Time News Roman。
3. 章節編序：一、1、(1)、a 依序類推為原則，章節編寫系統範例如下：
一、→1.1→1.1.1→1.→(1)→a。

4. 圖表配置：文中之圖表請隨文插入，序號請依撰文順序依次編號，如表1、表2，圖1，圖2等；圖表則須清晰可供辨識，另圖表中之說明文字請採用中文。
5. 文稿篇幅：請依上述格式編排並盡量控制於25頁以內(含圖表)。
6. 外文引述：翻譯名詞應採易通易懂者，首次出現請附原文，如沉澱(sedimentation)；原文名詞為首字則不必大寫，如活性污泥法(activated sludge process)；一般通用之縮寫文字亦不必加點，如BOD、SS等(不必寫成S.S)。
7. 數據規範：文中數字請採用阿拉伯數字，年份則以西元紀年，可量化數字每超過3位數請以逗點區隔，如1,250；文中所用數據單位應為公制單位，如mg/L、m/d、kg/m³、d、m、min、°C等。數字及英制單位之間請空半形1格，如12mg/L，改為12 mg/L。
8. 行文要求：文句簡明，用字通俗即可，請儘可能避免如“的”、“之”混用情形。
9. 文獻格式：文獻引用請隨文以文獻作者、年份註解於括號內，如陳國城等(1991)、(Gzara, 1991)；參考文獻以中文在前，英文在後之原則序列，中文請依第一作者姓名筆劃順序排列，英文則依作者姓氏字母順序羅列。

期 刊：作者(出版年)。篇名。出處。卷期。頁數。

書 籍：作者(出版年)。篇名。出處。頁數。

機關出版品：編寫機構(出版年)。篇名。出版機構。頁數。

研討會論文：作者(出版年)。篇名。會議論文冊名稱。主辦單位。頁數。

報 告：作者(出版年)。報告名稱。○○○委託之專題研究報告(若是政府委託需填寫報告編號)。出版地點：出版商。

網 頁：作者(網頁日期)。資料名稱。網站站名網域網址。

【參考文獻 格式範例】

王義基(2014)，製造業產品碳足跡輔導歷程與成果，永續產業發展季刊，第66期，p3-9。

林靜宏翻譯(1999)，儀器分析，美亞書版股份有限公司。

林振誠(2012)，IBP 塑網，「丙烯市場展望」，<http://goo.gl/ypB800>。

楊正邦、劉志成(2004)，快濾地反沖洗廢水之處理技術及回收再利用，自來水會刊第23期，p81-86。

經濟部工業局(2011)，放流口線上光學COD/SS 監測開發計畫，100年度CITD專案計畫結案報告。

Gzara, L. and Dhahbi, M. (2001), Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants, *Desalination*, 137(1-3): p241-250.

「工業污染防治」刊物 著作財產權讓與同意書

著作名稱		
作者	姓名	
	通訊處	
作者	姓名	
	通訊處	
作者	姓名	
	通訊處	
作者	姓名	
	通訊處	
作者	姓名	
	通訊處	

※如不敷記載可自行增列

一、本著作全部作者保證除本次投稿外，相同內容未投稿至國內外其他刊物；如有類似一稿多投之情形同意無條件撤回本文，不得異議。

二、本著作全部作者同意將著作財產權自「工業污染防治」刊物接受刊登日起，讓與經濟部工業局，但作者保留引用文章在自己著作之權利。如爾後有版權、著作權等法律糾紛，文責由作者自負。

三、財團法人台灣產業服務基金會因承辦經濟部工業局計畫，有重新製作並將本篇文章置於該會所屬網站及刊物等刊載供外界查詢之權利，但須註明本著作之作者。

四、本著作全部作者同意由_____代為領取稿酬，其分配與本刊無涉。

此 致

財團法人台灣產業服務基金會

作者：_____、_____、_____

_____、_____、_____ 簽章

年 月 日

