

空氣污染

煉鋼業電弧爐製程汞流布分析與探討

李秀霞*、黃志峰**、席行正***、王厚傳****、陳旺*****

摘 要

國內主要汞污染排放源包括燃燒源及金屬冶煉製程兩大類，其中金屬冶煉製程包括電弧爐、燒結爐及非鐵金屬冶煉等高溫產源，並以電弧爐為主要污染排放源。依據生產鋼材種類不同，電弧爐汞的排放係數約為 4.66~69.23 mg/ton 鋼胚，排放量約 0.19 噸/年，佔所有固定污染源總排放量的 14.6%。

本研究主要是探討煉鋼業電弧爐製程中汞的來源與分布，研究結果顯示，進入電弧爐製程系統中的汞，絕大部分來自於廢鋼及合金料；而主要排放管道，係藉由電弧爐集塵灰及煙道廢氣排放。此外，在汞物種型態分析方面，發現電弧爐煙道氣中汞主要型態為粒狀物結合汞($Hg_{(p)}$)，約佔 65.5%，其次是元素態汞(Hg^0)(30.7%)，而主要空氣污染防制設備為袋式集塵器，其對粒狀物結合汞($Hg_{(p)}$)的去除效率可達 97.1%，但對氧化態汞(Hg^{2+})及元素態汞(Hg^0)處理效率較差。整體而言，袋式集塵器對汞去除效率可達 76.5%。

【關鍵字】元素態汞、氧化態汞、粒狀物結合汞、電弧爐

*工業技術研究院能源與環境研究所 副研究員

**工業技術研究院能源與環境研究所 研究員

***高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系 副教授

****工業技術研究院能源與環境研究所 副研究員

*****工業技術研究院能源與環境研究所 副工程師

一、前 言

汞為毒性極強的重金屬，熔點 -38.87°C ，沸點 356.9°C ，揮發性為金屬中最高者，極易經由皮膚、呼吸道或消化道侵入內臟並累積於體內，且汞具有全球流通特性，其影響的層面甚為廣泛。排氣中的汞大部分都是以元素態汞(Hg^0)存在，其他部分為無機汞，排放於大氣中後會吸附於顆粒中，在大氣中傳輸範圍可達 100~1,000 公里遠，汞一但沈降進入地表或水體，元素態汞將藉由生物轉換為甲基汞(methyl-mercury)，甲基汞會經生物濃縮而危害到人體。因此，汞在環境中與生物體內之含量，近年來受到國際間相當地重視。在自然界中，各類礦石、土壤、岩石、水體、大氣及生物體內即含有微量的汞，在礦石中的汞以 HgS 型式為主，部份以氯化物(HgCl_2)或氧化物(HgO)形態存在，在未受污染的土壤中，汞含量約為 30~500ppb；而大部份的岩石中汞含量為 10~20,000ppb^[1]。

大氣環境中汞主要污染來源為人為所致，國內汞主要排放源包括燃燒源及金屬冶煉製程兩大類，其中燃燒源包括燃煤發電鍋爐、廢棄物焚化爐及水泥旋窯等；金屬冶煉製程則包括電弧爐、燒結爐及非鐵金屬冶煉等高溫產源，並以電弧爐製程汞排放量為最高。依據環保署 95 年重金屬排放量調查資料顯示，國內固定污染源重金屬年排放量約 1.30 噸，其中電弧爐製程汞排放量約 0.19 噸/年，佔所有固定污染源總排放量的 14.6%^[2]。

在歐洲，電弧爐製程生產的鋼量約佔總產鋼量的 35.3%，生產鋼種以碳鋼和低合金鋼為主，其汞排放濃度變化性很大，約為 6~4,470 mg/噸液鋼(Liquid Steel)^[3]。而環保署於 94 年度進行電弧爐煙道重金屬排放檢測，其重金屬汞排放係數約為 4.66~69.23 mg/噸鋼胚^[4]。台灣煉鋼程序以電弧爐為主，使用之原物料種類繁雜，故確實掌握其污染動向實有必要；因此，本研究進行電弧爐製程從原料到飛灰及煙氣的排放，進行一系列汞排放濃度檢測，以了解汞主要污染來源與排放途徑。

二、電弧爐製程汞污染來源與排放現況說明

國內煉鋼業依原料及製程可分為兩大類：一為轉爐煉鋼，以鐵礦石為主原料，經高爐煉製成鐵水(生鐵)後，成為轉爐煉鋼主要的進料，並輔以廢鋼及銑鐵為副原料，從燒結到高爐至轉爐等煉鋼程序為一貫作業，目前國內僅有中國鋼鐵公司採此法煉鋼；二為電弧爐煉鋼，原料以廢鋼為主，加上少量的銑鐵，因設備投資額較低，且熔煉鋼種範圍廣泛，操作上比較有彈性，廢鋼來源充足、價格平穩，故為國內主要煉鋼製程。

根據環保署及台灣區鋼鐵工業同業公會對國內電弧爐煉鋼業調查資料顯示，國內現有之電弧爐煉鋼廠有 21 家、計 31 座電弧爐，總爐數設計產鋼量為 1,535 公噸/爐次，主要分布集中在中南部，依產品分類：一般碳鋼 20 座、不銹鋼 6 座、鑄鋼(合金鋼)5 座。煉鋼業電弧爐所使用之原料大致分為主原料(廢鋼、銑鐵)與副原料(石灰、焦炭粉、螢石及金屬添加劑)兩大類。國內廢鋼來源主要包括資源回收場(家電、廚具)、工廠的下腳料、拆屋後的廢棄鋼筋、大塊鋼板、廢型鋼等，但來源畢竟有限，故大部分仍須仰賴進口。國內電弧爐在廢車回收體系中扮演極重要的角色，由於廢棄車殼富含油漆、鐵鏽、玻璃、塑膠、纖維等雜物，未經清理分類，即投入電弧爐中，不僅煉出來的鋼胚品質不佳，且電弧爐之空氣污染情形將更形嚴重；至於廠內本身的廢鋼，因來源清楚，一般會當作高級廢鋼來使用。

由於廢鋼鐵中可能夾雜一些含汞的金屬加工製品(例如機汽車的開關等)，導致熔煉過程汞的排放，表 1 是美國廢鋼等級分類說明，美國 Ohio EPA 對當地廢鐵進行調查，發現 Shredded scrap 及 Bundled No.2 造成高濃度的汞排放，這兩類來源皆為廢汽車，表 2 是這兩類廢鋼鐵之混合比例，經由分析得到各類廢鐵熔煉之後汞的排放量(如圖 1)^[5]，發現 Shredded scrap 是汞的主要來源。美國環保署於 2007 年 12 月 28 日發佈「電弧爐煉鋼廠有害空氣污染物排放標準」，針對廢鋼來源訂定管制規範，業者不得使用含汞的汽車開關，且廢鋼供應商需經環保署認證，具備處理含汞開關之能力，且汞去除率須達 80%以上，始可作為煉鋼原料，以達到控管汞污染排放之目的^[6]。

100 煉鋼業電弧爐製程汞流布分析與探討

近年來，為掌握國內電弧爐製程重金屬污染排放情形，環保署將電弧爐煉鋼製程列為調查對象之一，並依據歷年檢測數據及活動強度推估國內不同鋼材電弧爐製程之重金屬排放係數及排放量，如表 3 所示。95 年各類鋼材電弧爐產鋼量分別為：(1)一般碳鋼 7,287,333 噸/年、(2)不銹鋼 1,659,481 噸/年、(3)合金鋼 19,919 噸/年^[2]。顯見一般碳鋼電弧爐製程為汞的主要排放源，其排放量約為 143.4kg/年，佔電弧爐總汞排放量的 75.6%。

表 1 美國廢鋼等級分類說明

廢鋼等級	說明
Shredded scrap	均質鋼鐵廢料，主要來自於廢汽車，各類零件及廢鋼板
No. 2 Heavy melt	加工的廢鐵和廢鋼，黑色和鍍鋅。可能包括廢汽車適當的配製。
Bundled No.2	加工的廢鐵或廢鋼，黑色和鍍鋅，重量不小於 75 lb/ft ³ ，車身和擋泥板是最大的組成，佔總重 60%。
Shredded auto	破碎後之廢汽車

註：考慮含汞來源

表 2 廢鋼組成比例

廢鋼種類	Normal	A	B	C	D	E	F
Shredded scrap (%)	20	30	20	10	10	0	0
Bundled No.2 (%)	10	0	0	25	0	0	20
Shredded scrap(lbs/heat)	22,800	34,200	22,800	11,400	11,400	0	0
Bundled No.2(lbs/heat)	11,400	0	0	28,500	0	0	22,800

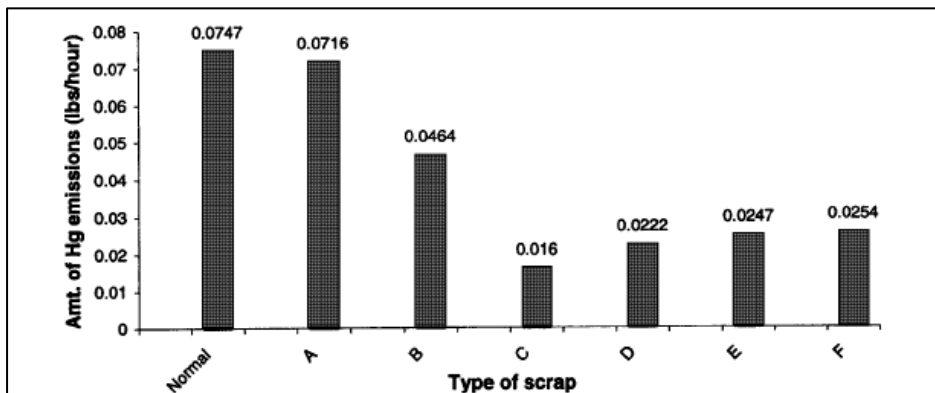


圖 1 各類型廢鋼與汞排放量關係圖 (Sastry et al., 2002)

表 3 國內電弧爐煉鋼業重金屬汞平均排放係數及排放量

鋼材種類	95 年活動強度 (ton/年)	排放係數 (mg/ton-鋼胚)	排放量 (kg/年)
一般碳鋼	7,287,333	19.68(n=6)	143.4
不銹鋼	1,659,481	27.07(n=3)	44.9
合金鋼	19,919	69.23(n=1)	1.4

註].資料來源：行政院環境保護署，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，2007.

2.n 為檢測座數

三、研究規劃與執行方法

為了解電弧爐空氣污染防治設備單元對汞的去除效率，以及汞在煙道氣中的物種分布比例，本研究採用環檢所公告之標準檢測方法及美國材料測試協會(ASTM) Ontario Hydro Method 檢測方法進行實廠檢測。有關實廠電弧爐製程與檢測作業規劃說明如下：

- 1.電弧爐製程：主要生產不鏽鋼，年產量約30萬噸，設計產鋼量為50噸/爐，實際操作出鋼量約為60鋼液噸/爐，平均每爐熔煉時間為90 分鐘，每爐次添加2~3次廢鋼，每天平均熔煉約12次(夏季)及16次(冬季)。
- 2.廢氣處理流程：電弧爐系統流程依序為電弧爐、燃燒塔、火花分離器及袋式集塵器等單元，如圖2所示。廢氣處理程序為合流方式，電弧爐一次集塵進入燃燒塔之溫度約為900℃，而後廢氣再經水冷煙道降溫至595℃左右，至於二次集塵廢氣溫度約為40~60℃，因採用合流式煙道，故當一次與二次集塵廢氣匯流處，其混合後之溫度約為130℃，最後再以氣冷風管降溫，至袋式集塵機之入口煙氣溫度為70~80℃。另外，轉爐廢氣由另一排放管道一併進入袋式集塵器處理後排放。
- 3.檢測項目規劃：規劃採樣項目包括固態(總汞)樣品及氣態(汞物種)樣品。經現場實際勘查討論結果，規劃檢測總汞項目包括：廢鋼、合金料、鋼胚、底渣、飛灰及集塵灰等；汞物種檢測項目包括：轉爐廢氣、電弧爐廢氣及煙函等。
- 4.汞物種分析：分別於轉爐廢氣、電弧爐廢氣及煙函等位置，以三組採樣設備同

102 煉鋼業電弧爐製程汞流布分析與探討

步進行排放管道廢氣汞物種採樣作業，並在樣品的收集與分析上分為氧化態汞(Hg^{2+})、元素汞(Hg^0)及粒狀物結合汞($\text{Hg}_{(p)}$)等，除瞭解汞於各單元設備之物種分布變化外，並評估袋式集塵器對汞的去除效率。

5. 汞流布分析：分析汞於電弧爐整體系統中主要的來源與流向分布。

(1) 進入電弧爐系統中汞來源，包括：原料(廢鋼、合金料等)、回爐集塵灰、轉爐廢氣。

(2) 排出電弧爐系統中含汞物質，包括：電弧爐底渣、鋼胚、飛灰、電爐集塵灰、轉爐集塵灰及煙囪排廢氣。

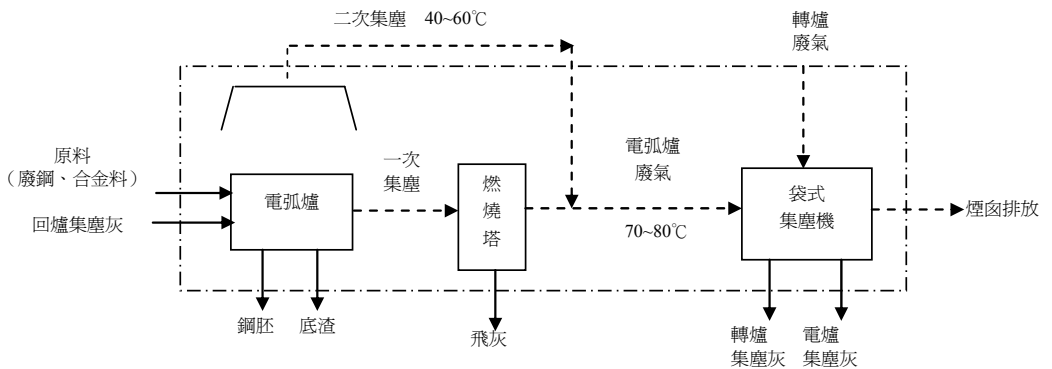


圖 2 煉鋼業電弧爐廢氣處理流程圖

四、汞物種流布結果分析

4.1 煙道氣中汞物種型態分析

氣態樣品之採樣項目包括轉爐廢氣、電弧爐廢氣及煙囪排氣，以三組採樣設備同步進行排放管道廢氣汞物種採樣作業，並在樣品的收集與分析上分為粒狀物結合汞($\text{Hg}_{(p)}$)、氧化態汞(Hg^{2+})及元素態汞(Hg^0)，各採樣點中汞物種含量檢測結果如表 4 所示，各煙道氣採樣點汞物種變化如圖 3。轉爐廢氣、電弧爐廢氣及煙囪排氣溫

度各為 53℃、48℃及 43℃，因溫度低故絕大部分的重金屬已經冷凝，由檢測結果顯示，煙道氣中粒狀物結合汞(Hg_(p))含量明顯高於氧化態汞(Hg²⁺)及元素態汞(Hg⁰)，並以電弧爐廢氣排放濃度為最高，當轉爐廢氣與電弧爐廢氣進入袋式集塵器後，粒狀物結合汞(Hg_(p))濃度由 5.50 μg/Nm³降至 0.16 μg/Nm³，氧化態汞(Hg²⁺)濃度由 0.40 μg/Nm³降至 0.12 μg/Nm³，元素態汞(Hg⁰)濃度由 2.62 μg/Nm³降至 1.72 μg/Nm³，顯見袋式集塵器對粒狀物結合汞(Hg_(p))處理效率最佳，可達 97.1%，但對氧化態汞(Hg²⁺)及元素態汞(Hg⁰)處理效率較差，整體而言，袋式集塵器對汞之去除效率達 76.5%。

表 4 電弧爐各煙道氣採樣項目之汞物種排放濃度

項目物種	轉爐廢氣 (μg/Nm ³)	電弧爐廢氣 (μg/Nm ³)	煙囪 (μg/Nm ³)
Hg ⁰	0.17	2.45	1.72
Hg ²⁺	0.09	0.31	0.12
Hg _(p)	0.27	5.23	0.16
Total(Hg _t)	0.53	7.99	2.00

[註]：1.第一次熔煉時間 72 分鐘/爐次，第二次熔煉時間 77.5 分鐘/爐次，第三次熔煉時間 80.5 分鐘/爐次。
 2.採樣時間包含兩個爐次。
 3.三次檢測數據平均值。

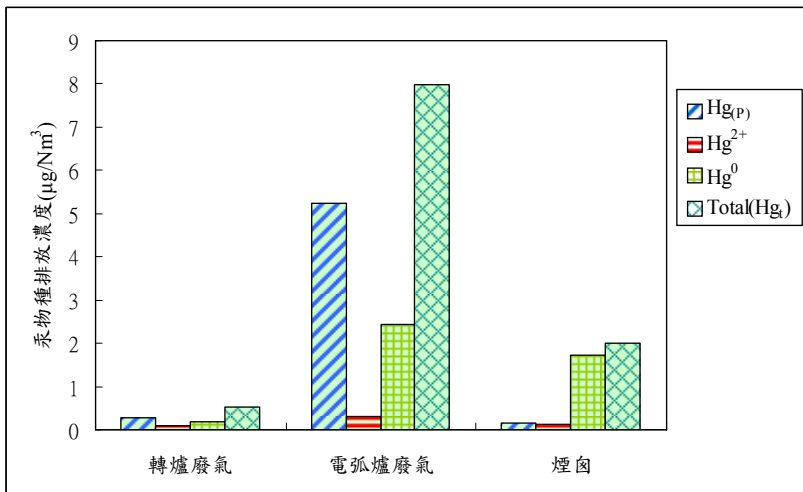


圖 3 電弧爐各煙道氣採樣點之汞物種濃度變化

4.2 汞污染來源與排放流向分析

本研究係採用環檢所公告之標準檢測方法(NIEA M317.01C)及美國材料測試協會(ASTM) Ontario Hydro Method 檢測方法，經由檢測得到各個採樣項目汞排放濃度(如表 5)，並由流量計算各個採樣項目汞的質量流率，其結果如表 6 所示。

表 5 電弧爐各採樣項目之汞排放檢測結果

項目 採樣次數	Input				Output						電弧爐 廢氣 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
	廢鋼 (mg/kg)	合金料 (mg/kg)	回爐 集塵灰 (mg/kg)	轉爐 廢氣 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	鋼胚 (mg/kg)	底渣 (mg/kg)	電爐 集塵灰 (mg/kg)	轉爐 集塵灰 (mg/kg)	煙囪 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	飛灰 (mg/kg)	
第一次	0.036	0.046	0.057	0.47	0	0.02	1.95	0.017	1.74	0.066	3.84
第二次	0.043	0.075	0.015	0.63	0	0.03	2.15	0.023	1.67	0.046	7.55
第三次	0.027	0.036	0.053	0.50	0	0	1.921	0.794	2.61	0.06	12.57

表 6 電弧爐各採樣項目之汞質量流率

項目 採樣次數	Input				Output						電弧爐 廢氣(g/ 爐)
	廢鋼 (g/爐)	合金料 (g/爐)	回爐 集塵灰 (g/爐)	轉爐 廢氣 (g/爐)	鋼胚 (g/爐)	底渣 (g/爐)	電爐 集塵灰 (g/爐)	轉爐 集塵灰 (g/爐)	煙囪 (g/爐)	飛灰 (g/爐)	
第一次	1.62	0.57	0.08	0.13	0	0.13	1.98	0.02	1.37	0.001	1.25
第二次	1.80	0.94	0.03	0.18	0	0.19	2.16	0.02	1.36	0.001	3.39
第三次	1.07	0.90	0.08	0.13	0	0	2.09	0.86	2.18	0.001	5.47
平均	1.50	0.80	0.06	0.15	0	0.11	2.08	0.30	1.64	0.001	3.37

1. 汞污染來源

電弧爐煉鋼製程主要原料包括廢鋼及合金料，檢測結果顯示，廢鋼和合金料中汞的含量相當，一般依生產鋼種之不同，廢鋼與合金料有不同之配比，其中仍以廢鋼的使用量最大，而本研究對象將部分的轉爐集塵灰回收使用，以達到廢棄物減量的目的。由表 5 計算結果顯示，廢鋼為汞主要污染來源，約為 1.50 g/爐；其次是合金料約為 0.80 g/爐，主要是調整成品的性質，故電弧爐汞的主要污染來源為「廢鋼」。

2.汞排放流向分析

由數據顯示，各樣品項目中汞及其物種的殘留皆相當微量，其中鋼胚中無汞殘留，主要是在高溫熔煉製程中，原料中的汞蒸發以氣體型態存在，並伴隨著煙氣被攜出，經過排放管道降溫程序後，汞會凝結在粒狀污染物上，形成粒狀物結合汞，在通過袋式集塵器後，絕大部分被捕集下來至電弧爐集塵灰中排放，約為 2.08 g/爐，而捕集下來的集塵灰，目前大多由台灣鋼聯股份有限公司回收處理。由於袋式集塵器對氣狀汞無處理效能，故仍有 1.64 g/爐的汞由煙囪排放。

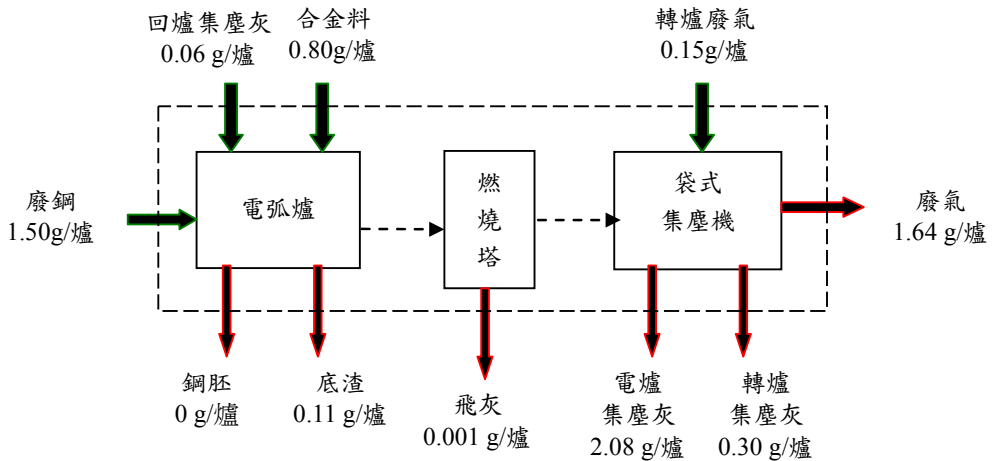


圖 4 電弧爐整體系統汞排放流向分布情形

3.電弧爐及袋式集塵器單元汞質量平衡探討

本研究以 3 組檢測數據平均值作為質量平衡與流佈評估依據，探討電弧爐單元及袋式集塵器單元汞的質量平衡情形。

(1)電弧爐單元

對電弧爐單元汞排放質量平衡而言，汞主要來源是廢鋼(63.6%)及合金料(33.9%)，在經過高溫熔煉製程後，汞蒸發並伴隨煙道氣被攜出，經過排放管

106 煉鋼業電弧爐製程汞流布分析與探討

道降溫程序後，進入袋式集塵器(142.8%)，極少量汞殘留在底渣(4.7%)被排出，電弧爐單元汞質量平衡為 147.5%。

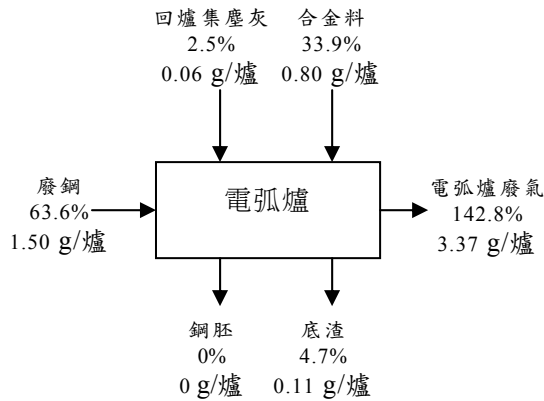


圖 5 電弧爐設備單元汞排放之質量平衡分析

(2) 袋式集塵器單元

圖 6 係袋式集塵器單元設備汞排放之質量平衡，電弧爐廢氣及轉爐廢氣分別由不同的排放管道進入袋式集塵器，在袋式集塵器中又區分為兩個獨立平行的處理區間，經袋式集塵器後之煙氣再匯合後由煙囪排放，其中轉爐集塵灰中汞的含量最少(8.5%)，大部分汞殘留在電弧爐集塵灰(59.1%)中，及由煙道(46.6%)排放，袋式集塵器汞質量平衡為 114.2%。

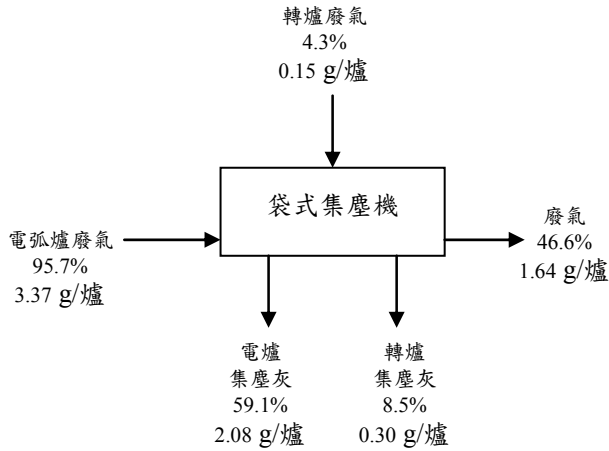


圖 6 袋式集塵器設備單元汞排放之質量平衡分析

上述電弧爐汞質量平衡分析結果，計算所得之平衡誤差超出合理誤差範圍 (80~120%)^[7]，顯示進入電弧爐製程中的汞推估含量偏低，探究原因，主要是在於電弧爐的原料種類繁多且不均，以致具代表性樣本的採集困難度較大。

五、結 論

電弧爐製程主要空氣污染防制設備為袋式集塵器，本研究結果顯示，袋式集塵器對粒狀物結合汞(Hg_(p))處理效率極佳，可達 97.1%，但對氧化態汞(Hg²⁺)及元素態汞(Hg⁰)處理效率較差，整體對汞之去除效率達 76.5%。

如先前所述，由於廢鋼的種類與來源複雜，加上因應製備不同鋼種、必須添加各項副料與添加劑；因此，本研所得電弧爐單元及袋式集塵器單元汞質量平衡各為 147.5%及 114.2%，其中電弧爐汞質量平衡分析結果，超出合理誤差範圍 (80~120%)，顯見進入電弧爐系統的汞含量少於排放量。分析可能的原因有：

- 1.由於電弧爐製程為批次操作，加上其原料相當複雜且為不均勻性，故要採集具代表性之廢鋼，以取得反應實際汞含量較困難。
- 2.排放管道積灰被帶出，由於粉塵累積於排放管道中，當廢氣通過時會有部分被攜出，而由檢測結果顯示，排放管道的溫度大約在50℃，此溫度下，大多數重

金屬已經凝結在粒狀物上，當粉塵被廢氣攜出時，一併將重金屬帶出，而提高排氣中重金屬汞的含量。

雖然電弧爐製程原料複雜不均，以致具代表性樣本的採集困難度較大，但本研究係採用環檢所公告之標準檢測方法(NIEA M317.01C)及美國材料測試協會(ASTM) Ontario Hydro Method 檢測方法，其樣本分析結果仍具代表性，且可明確看出汞的主要來源為「廢鋼」，並以電弧爐集塵灰及煙囪廢氣為主要排放管道。其中，電弧爐集塵灰委由台灣鋼聯股份有限公司回收處理；而煙囪排放的汞濃度，與環保署公告之「廢棄物焚化爐空氣污染物排放標準」的汞排放標準 ($0.05\text{mg}/\text{Nm}^3$)相比，遠小於此標準值。

六、參考文獻

1. US EPA, "Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Mercury and Mercury Compounds", December 1997.
2. 行政院環境保護署，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，2007。
3. IPPC, "Best Available Techniques Reference Document on the production of Iron and Steel", December 2001.
4. 行政院環境保護署，固定污染源重金屬排放量調查與控制技術評估及減量管制策略研擬，2005。
5. Sastry, R., James Orlemann, P.E., and Koval, P., "Mercury Contamination from Metal Scrap Processing Facilities - A Study by Ohio EPA", 2002.
6. USEPA, "National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Area Sources: Electric arc Furnace Steelmaking Facilities; Final Rule", December 28, 2007.
7. U.S. Department of Energy, "Evaluation of Mercury Emissions from Coal-Fired Facilities with SCR and FGD System", April 2006.