

高效率浮動床活性碳有機溶劑回收技術開發

— 以 PU 皮業為例

張豐堂*、粘愷峻**、王秉才*** 蔡昆霖***

摘要

目前各行業製程對於有機溶劑的使用非常普遍，研究調查指出，由於有機溶劑容易揮發而產生揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)散布於空氣中，當排放至大氣後，經由日照、風力及降雨等各種作用，可能對於環境產生極大的負面影響。因此各產業製程對於 VOCs 排放前應該予以淨化處理後再排放，以減少其排放至大氣中；然而，近來原物料及能源價格之高漲，若能以低耗能且具有資源回收之淨化技術將會是未來空氣污染防治之主要技術主軸。

以傳統乾式 PU 皮產業為例，每台塗佈機台排氣風量約在 250 NCMM，在此風量下平均有機溶劑之用量約在 100-120 kg/hr，主要有機溶劑包括二甲基甲醯胺(DMF)、甲苯(toluene)、丁酮(MEK)...等有機溶劑。目前一般業者都使用固定床活性碳溶劑回收系統，且採用批式(非連續式)操作的方式進行回收再利用，除了在遇到有高反應性的 VOCs(如 MEK)要處理時，常因觸媒作用而氧化反應導致大量放熱及變質，易導致碳床著火的問題外，在含 DMF 之回收，因其幾乎全溶於水，回收後只能隨著廢水排放進而造成廢水問題，如此也限制了固定床活性碳應用在多成分有機溶劑之回收或處理。

因此就此類廢氣而言，可以採用改良型浮動床搭配 DMF 預冷凝吸收器作為有機溶劑回收技術。本專利改良技術先將廢氣藉由預冷凝吸收技術將 DMF(全水溶性且高沸點)溶劑先進行冷凝吸收器之回收(DMF 回收液濃度實測值達 60%wt 以上)，再串聯匯流入浮動床設備，本設備採用球狀活性碳，適合在系統中作連續吸附、脫附來回收溶劑。此系統為高安全性的有機溶劑回收系統，可減少化學品的分解反應及變質，且運轉費用也不高，在良好的設計及操作下，溶劑回收效率可達 90% 以上，同時其回收下來的溶劑含水率低(5%wt 以下；可控制低於 1%wt)、純度高、接近中性，可直接回收至塗佈機台再利用，是最適合進行有機溶劑之回收設備，其經濟效益相當大。

關鍵字：揮發性有機化合物(VOCs)、PU 皮產業、DMF、MEK、浮動床

* 傑智環境科技股份有限公司 董事長兼總經理

** 傑智環境科技股份有限公司 研發部 經理

*** 傑智環境科技股份有限公司 研發部 工程師

一、前言

行政院環保署近年對空氣污染之管制重點包括揮發性有機物(以下簡稱 VOCs)、毒性物質(含戴奧辛及重金屬)、破壞臭氧物質等。而針對 VOCs 之管制動作相當頻繁，主要之管制策略包括採取行政管制，以及經濟誘因等措施，分述如下：

(一)行政管制

行政管制部分，環保署以訂定固定污染源 VOCs 管制排放標準、排放許可申請，以及排放量申報等管制方式，來作為降低 VOCs 排放量最直接之管制措施。固定污染源 VOCs 之排放標準管制，除了適用各產業之「固定污染源空氣污染物排放標準」中訂有部分 VOCs 物種與臭味之排放標準外，並針對不同行業別訂定加嚴之 VOCs 排放標準。目前已陸續公告之行業別 VOCs 排放標準主要包括以石化產業為主要管制對象之「揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」，以及汽車製造業表面塗裝作業、半導體製造業、聚氨基甲酸酯(PU)合成皮業、光電材料及元件製造業等之空氣污染管制及排放標準。許可制度截至去(95)年為止，已公告至「第八批公私場所應申請設置、變更及操作許可之固定污染源」，管制對象在規定期限內完成許可申請後，應依第一、二批公私場所應申報年排放量之固定污染源規定，進行空氣污染排放量申報。

由於 VOCs 未來將朝向全面納管之管制方向進行，且使用有機溶劑之相關產業及製程相當多，因此若要完全仰賴各個行業別之排放標準訂定，以每年 1~2 個相關管制標準之研訂速度，恐須相當長之時間。因此，環保署近年預計將先訂定適用各產業之「固定污染源揮發性有機物排放管制標準」，以補足現行「固定污染源空氣污染排放標準」中對於 VOCs 管制之不足，也可提早將所有排放 VOCs 之產業全面進行管制及減量工作。未來再陸續逐年研訂行業別之 VOCs 排放標準，包括膠帶、印刷電路板、凹凸版印刷，以及機車表面塗裝、光碟...等行業，都將可能是下一波法規管制之對象。

(二)經濟誘因

環保署為提昇空氣污染之減量成效，參考國外先進國家之作法，除行政管制外，輔以經濟誘因之管制策略，藉以落實污染者付費之精神，自 84 年 7 月起開徵空氣污染防制費，先後依據燃料使用量及實際排放量開徵硫氧化物、粒狀污染物及氮氧化物空氣污染防制費。目前環保署為解決我國日益嚴重之臭氧污染問題，應立法院要求，規劃自今(96)年起徵收 VOCs 空污費，希望鼓勵業者能主動進行 VOCs 之減量及改善，並達到降

低整體 VOC 排放量之目標。

目前各行業製程對於有機溶劑的使用非常普遍，研究調查指出，由於有機溶劑容易揮發而產生揮發性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 散布於空氣中，當排放至大氣後，經由日照、風力及降雨等各種作用，可能對於環境產生極大的負面影響；在日光照射下，揮發性有機物會與氮氧化物進行光化學反應產生臭氧，進而降低空氣品質。此外，揮發性有機物散布於空氣中，民眾容易經由呼吸或接觸引起呼吸系統疾病與皮膚刺激等健康危害。因此各產業製程對於揮發性有機化合物排放前應該予以淨化處理後再排放，以減少揮發性有機物排放至大氣中；然而，近來原物料及能源價格之高漲，若能以低耗能且具有資源回收之淨化技術將會是未來空氣污染防治之主要技術主軸。

因此，本文將以非破壞法為主要控制案例技術，並針對 PU 合成皮業冷凝吸收器搭配流體化浮動床溶劑回收的排氣 VOCs 控制案例，期能提供業界設計與應用參考。

二、業界現況

一般業者都使用固定床活性碳溶劑回收系統，且採批式(非連續式)操作的方式進行有機氣體之回收再利用，但在遇到有高反應性的 VOCs(如 MEK)要處理時，則常因觸媒作用而氧化反應導致大量放熱及變質，且因固定床活性碳散熱不佳，易導致碳床著火的問題，另外在含 DMF(二甲基甲醯胺； Dimethyl Formamide) 之回收，因其幾乎全溶於水，因此採用蒸氣脫附，將無法直接進行油水分離，因此只能隨著廢水排放，並無法進行回收，進而造成廢水問題，如此也限制了固定床活性碳應用在多成分有機溶劑之回收或處理。以 PU 皮業單一製程(250 NCMM)使用量統計每台塗佈機臺排氣風量約在 250 NCMM，在此風量下平均有機溶劑之用量約在 100-120 kg/hr，主要有機溶劑包括二甲基甲醯胺(DMF, C_3H_7NO)佔 10-15%、甲苯(toluene) 40-45%、丁酮(MEK) 40-45%及其他少於 5%。每年混合性有機溶劑用量約可達 500 公噸/年以上(溶劑用量 800 公噸/年)，若業者無法回收而直接排放，不但造成空氣污染排放，也會衍生空污費負擔問題(每年需繳空污費約 600 萬元)。

以現狀傳統乾式 PU 皮產業都使用固定床活性碳溶劑回收系統，主要針對單一溶劑(甲苯)進行回收，對於含其他溶劑(如丁酮、DMF)之混合性溶劑並無法進行回收處理，或以串聯多段濕式洗滌方式對於 DMF 進行回收處理。

三、技術比較

傳統乾式 PU 皮產業，目前相關產業業界去除 VOCs 常用以下兩種方法：固定式吸附法、洗滌塔＋焚化法。

(一)使用固定式吸脫附塔將面臨的問題。

- 1、純甲苯溶劑時方可進行溶劑回收。
- 2、溶劑在有氧狀態脫附，易產生溶劑變質(丁二酮產生)。
- 3、高蒸汽耗用量：約回收溶劑量的倍 10。

(二)使用 RTO 焚化法將面臨的問題。

- 1、能源浪費。
- 2、蓄熱材超重。
- 3、腐蝕現象。
- 4、大量 NO_x 產生。

(三)高效率浮動床活性炭吸脫附法技術特色

因業者使用含 Toluene、MEK 及 DMF 混合溶劑之頻率及用量甚高，因此處理技術必須要能同時解決固定床處理含有酮類(MEK)高放熱、變質及 DMF 問題，因此就本案廢氣特性，建議採用下圖所示之改良型流體化浮動床搭配 DMF 預冷凝吸收器作為有機溶劑回收技術。此專利改良技術先將廢氣藉由預冷凝吸收技術將 DMF(全水溶性且高沸點)溶劑先進行冷凝吸收器之回收(DMF 回收液濃度實測值達 60%wt 以上)，再串聯匯流入流體化浮動床設備，此設備採用球狀活性炭，適合在系統中作連續吸附、脫附來回收溶劑。此系統為高安全性的有機溶劑回收系統，可減少化學品的分解反應及變質，且運轉費用也不高，在良好的設計及操作下，溶劑回收效率可達 90%以上，同時其回收下來的溶劑含水率低(5%wt 以下；可控制低於 1%wt)、純度高、接近中性，可直接回收至塗佈機台再利用，是最適合進行有機溶劑之回收設備，其經濟效益相當大。

此專利設計之改良型溶劑回收系統在配合工廠量產，回收含 Toluene、MEK、DMF 之有機溶劑，操作成效十分良好，目前有機溶劑回收率>90%，含水率<1%，且所回收之混合性有機溶劑，經業者實際線上測試，無須再純化即可直接回收再使用，經濟效益更高。

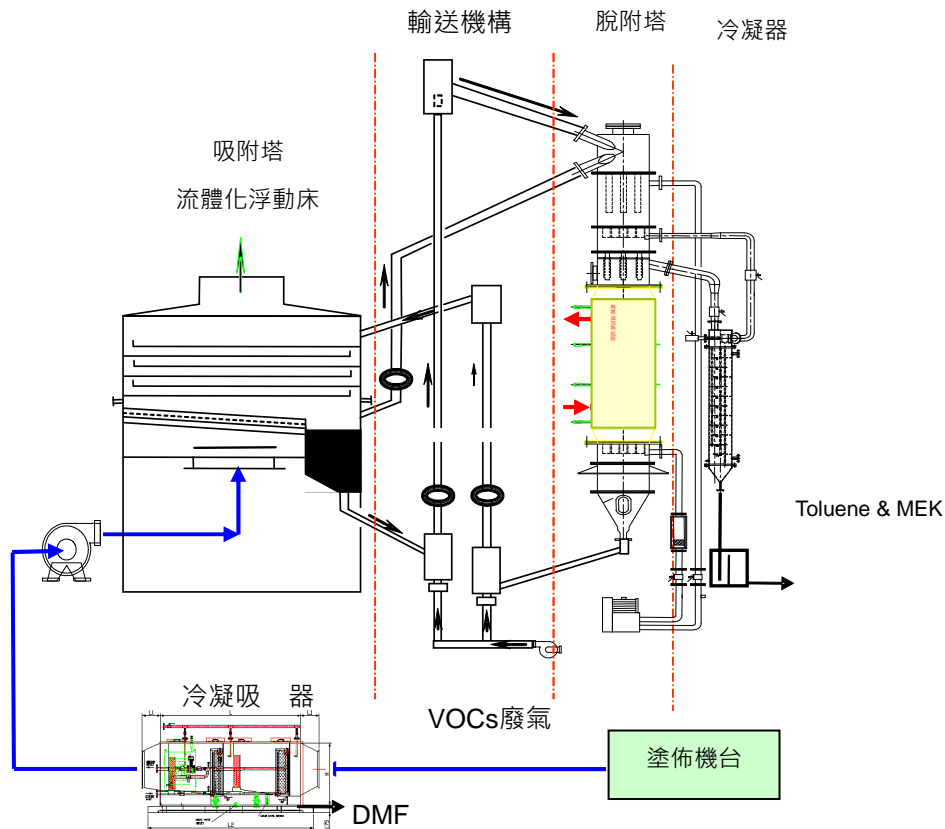


圖 1 流體化浮動床搭配凝核成長洗滌器溶劑回收設備

使用高效率浮動床活性炭吸脫附法優點。

- 1、加裝凝核成長洗滌器可有效去除 DMF 並具備除濕及控溫功能，確保後端活性炭之吸附性能($<40^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{RH}<60\%$)
- 2、溶劑在無氧狀態脫附，回收溶劑變質性小(圖 2)。
- 3、含丁酮混合性有機溶劑可以線上回收。
- 4、間接脫附無大量冷凝水。
- 5、回收溶劑廠內自用。
- 6、回收溶劑分餾後利用價值更高，回收年限快。



圖 2 流體化浮動床溶劑回收設備及回收含 Toluene、MEK 有機溶劑相片

表 1 傳統產業常用有機溶劑處理技術評估總整理表

選用技術	Toluene	Xylene	EA	IPA	MEK	DMF	附註
1.蓄熱式焚化爐	適合	適合	適合	適合	適合	不適合焚化	1.DMF 為含氮有機物燃燒會產生大量二次 NOx 污染排放(每一莫耳 DMF 全氧化產生一莫耳的 NOx)，建議先將 DMF 回收後再焚化；再者 DMF 為高沸點有機物易於蓄熱式焚化爐之蓄熱床下方累積並產生焦質(TAR)蓄積。
2.沸石轉輪+焚化爐	適合	適合	適合	適合	適合	不適合焚化	1.沸石轉輪適合高風量低濃度 VOCs 廢氣，可降低後端設備之風量及成本。 2.DMF 燃燒會產生大量二次 NOx 污染排放，建議先將 DMF 回收。
3.流動床活性炭溶劑回收系統	適合	適合	適合	適合	適合	尚可	DMF 沸點相對較高較不易脫附，所以建議先將 DMF 回收。
4.固定床活性炭溶劑回收系統	適合	適合	適合	適合	不適合	不適合	MEK 會產生氧化放熱之高反應性 VOCs 不建議使用。
5.冷凝凝核成長洗滌溶劑回收系統	較不適合	適合	較不適合	較不適合	較不適合	適合	DMF 回收效果佳，可作為混合溶劑之前處理技術。

四、固定床與流體化床設備成本比較

將產業常用於 VOCs 之技術進行設備成本之比較結果彙整如表 2。

表 2 VOCs 處理技術設備成本比較結果彙整表

項目	處理效率 (%)	設置成本 (萬元/套)	操作成本 (萬/年)	溶劑回收效益(萬/年)	二次污染	備註
一般固定式活性炭床	>90	550~800	150~250	720	含有機溶劑廢水(蒸氣脫附含水率高)	不適合吸附含酮類(MEK)VOCs 電力：200 kw、 蒸氣：150~250kg/hr Toluene：360 公噸/年
浮動床活性炭吸附回收	>90	1500~2000	150~200	1440	無	具高散熱性，適合吸附含酮類(MEK)VOCs 電力：250 kw、N2：20 m3/hr MEK+Toluene：平均：720 公噸/年

冷凝吸收	DMF > 95 其他：~0	350~400	70~100	140	無	效率依 DMF 含量及濃度而定；Toluene、MEK 處理效率極低。 電力：50 kw DMF：平均：70 公噸/年
------	-------------------	---------	--------	-----	---	---

1.廢氣流量以 500Nm³/min 計，初設成本單位：萬元/套，操作成本單位：萬元/年。

2.溶劑回收效率回收溶劑價格以 20 元/公斤計。

五、結論：

使用凝核成長洗滌器搭配流體化浮動床活性碳吸脫附溶劑回收的方法，雖然在初設成本較高，但可同時回收 DMF、甲苯及 MEK 等混合性有機溶劑，對於產業使用混合性有機溶劑卻無法回收之現況將可大幅度改善，大大增加有機溶劑之回收比率，且其操作成本與溶劑回收效益遠高於目前產業普遍使用之固定床活性吸脫附回收設備，且使用此溶劑回收系統更可以使其回收的溶劑較不會變質，且此不會因為處理含酮類高放熱的特性而出現起火燃燒的危險，將會是未來有機溶劑回收之主流技術之一。