

行政院環境保護署

105年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以超臨界流體氣化技術同時處理土壤中 戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

期末報告(定稿)

主辦單位 ：  行政院環境保護署
專案執行單位 ： 國立中央大學／環境工程研究所
專案主持人 ： 張木彬教授
專案執行期間 ： 104年11月17日起至
 105年11月16日止

中華民國105年12月 印製

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書 □期中報告
□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	105	專案類型	■ 研究專案 □ 模場試驗	
計畫主持人	張木彬	研究類別	■ 整治 □ 評估 □ 預防 □ 自訂	
計畫名稱	以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發			
專案連絡人	張家嘉	連絡專線	03-4227151#34695	
政策性審查意見		計畫單位回覆		
1. 請依專案計畫書標準格式撰寫，勿刪除表單及格式，各項次說明或表格勿跨頁。		1. 謝謝委員意見。修正計畫書內容已依標準格式撰寫。		
2. (四)其他研究相關費用之差旅費(住宿)，請於備註欄補充說明人數及天數。		2. 謝謝委員意見。已將差旅費住宿人數及天數補充於備註欄。		
3. 「雜項費用」之碳粉匣，請依計畫使用覆實編列。		3. 謝謝委員意見。編列碳粉匣2支，主要使用於計畫文獻整理、報帳資料複印及憑證印出及相關報告列印，實際報帳仍將依實際使用情形報支，不超過編列數量及金額。		
4. 差旅費請依據行政院103年7月7日公告之「國內出差旅費報支要點」編列。		4. 謝謝委員意見。差旅費編列額度係依行政院103年7月7日公告之「國內出差旅費報支要點」編列。		
5. 如編列參加成果發表會之相關費用，單據日期需於計畫執行期程內，始得核銷。		5. 謝謝委員意見。本計畫並未編列參加成果發表會之相關費用。		
6. 本計畫經費編列如有浮編不實之虞，期末檢具核銷審查未通過，將扣除該編列款項，不予以補助(或追繳)。		6. 謝謝委員意見。所有經費使用都以計畫實際需求，進行採購或使用，並無浮編不實之情形。		
技術性審查意見		計畫單位回覆		
委員 1				
1. 建議能比較擬開發之超臨界流體氧化技術和計畫主持人已開發之熱處理技術對於處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之經濟效益。		謝謝委員意見。本研究完成參數測試後，將針對可行操作狀態進行經濟效益之評估。		
委員 2				

1. 本研究以中石化安順廠受污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的超臨界流體氧化處理模組進行長期試驗，以評估不同操作參數條件下（包含操作溫度、操作壓力、停留時間及氧化劑添加量等），對戴奧辛、五氯酚之去除效率及汞回收效率進行系統性的評估。 2. 主持人近年在土壤熱處理及焚化相關領域有不錯的研究成果，具相當之土壤熱處理研究經驗，可勝任本計畫之執行。本研究所開發之相關技術及執行成果可提供國內相關產業於戴奧辛及汞控制上的新選擇。 3. 本專案具創新性，對戴奧辛污染土壤整治工作之執行應有貢獻。	感謝委員對本研究計畫內容之肯定。
委員 3	
1. 研究假設合理，研究流程、內容適當。 2. 本計劃應用創新整治計劃主要之研究場址為中石化安順廠，建議申請模場研究計劃，於現地規劃實驗進行。 3. 經濟效益？	1. 謝謝委員對本研究計畫內容之肯定。 2. 感謝委員之建議。然因該場址僅願意提供污染土壤，現階段尚無法進行現地處理。 3. 本研究完成參數測試後，將針對可行操作狀態進行經濟效益之評估。
委員 4	
1. 主持人過去有多年執行 Dixoin、PCP 及 Hg 污染物之計畫，研究成果均達預期目標。 2. 本研究擬利用超臨界流體氧化（SCWO）處理模組進行試驗，以評估不同操作參數條件對 Dixoin、PCP 去除效果及汞回收效率的評估。依過去之表現與成果，成果值得預期。 3. 消耗性器材費用，建議刪20 萬元。	1. 謝謝委員對本團隊經歷之肯定。 2. 謝謝委員對本研究計畫內容之肯定。 3. 謝謝委員意見。消耗性器材費用部分，實際已刪除56萬元。
委員 5	

1. 超臨界氧化技術：國外的經驗顯示操作成本與工安是關鍵，建議參考。 2. 國外的經驗顯示批次操作方式亦是操作的限制條件之一，建議參考。 3. 已執行 EPA 類似計畫，部分設備已購置。 4. 聘請專任助理較不具培育學生參與土水計畫的意義。	1. 謝謝委員意見。本團隊於系統建置前，將審慎評估系統操作安全性，以確保基本之工安要求，並在完成參數測試後，針對可行操作狀態進行經濟效益之評估。 2. 同上。 3. 本計畫所需之驟冷塔、廢水處理流程與活性碳吸附塔已於過去相關研究逐步建立，有助於降低計畫執行成本。 4. 本研究過程中工作人員可能直接接觸超高毒性之污染物，且超臨界流設備屬高壓運作系統。本計畫專任助理之工作內容在協助學生之系統建立、安全監督與危險性污染取樣工作，使學生獲得正確之實驗概念與安全之作業流程，降低實驗意外，提昇學習品質。
綜合性審查意見	計畫單位回覆
原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。	感謝委員對本計畫工作內容之認可。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

☐修正計畫書 ☒期中報告

☐期末報告

審查意見回覆對照表

專案年度	105 年度	專案類型	■研究專案 □模場試驗
專案主題	■整治 □評估 □預防 □自訂		主持人：張木彬 NO：01
專案名稱	以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發		
評審委員	審查意見	審查意見回覆	
委員一	1. 已完成預定之工作項目和目標。 2. 本計畫目前只以一個含砂量 (>75%) 之砂質土壤來做測試，其較無法代表在其他有機質或黏粒較高土壤之處理效果，建議也能有其他性質之土壤來進行測試。	感謝委員意見。超臨界流體氧化技術（SCWO）設置成本雖然高於一般的熱脫附處理技術，但SCWO具有高效率的氧化反應特性，能直接破壞有機化合物和毒性物質，處理效率高，可降低後續二次處理成本（放流水及排氣）。因此，比較適用於中石化“超高污染”土壤 (>250,000 ng-TEQ/kg)。未來若污染土壤來源及經費可以配合條件下，可嘗試針對其他性質之土壤進行測試。	
委員二	1. 本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，以超臨界流體氧化處理模組進行長期試驗，以評估不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚之去除效率及汞回收效率進行系統性的評估。在後段空氣污染控制技術方面，則搭配驟冷塔進行氣相汞的回收，再藉由流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統將汞與戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞去除。在廢水處理技術方面，採用鈰觸媒加氫脫氯技術達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛殘留於環境中。 2. 本研究所開發之相關技術及執行成果可提供國內相關產業於戴奧辛及汞控制上的選擇。本研究為初步研究結果顯示污染土壤中戴奧辛及五氯酚的去除趨勢及在後段空氣污染控制結果均可達到預期。 3. 建議針對操作成本進行評估，並和目前中	感謝委員意見。由於仍有相關驗試尚未完成，關於操作成本評估、相關技術比較、技術限制及經濟效益等，將在期末報告中進行詳細討論。 在QAQC方面，所有現場空白樣品均符合管制值之規範，其測值均低於2倍方法偵測極限（戴奧辛低於5倍MDL）。戴奧辛內標準品 、擬似、淨化及替代標準品亦符合NIEA A808.75B及M801.13B之規範，且每批次樣品均執行一次實驗室空白添加分析，各物種之回收率標準為 70 % 至 130 %。總汞分析方面，均符合NIEA A303.70C及S321.64B之規範。	

	石化公司之使用方法比較。 4. 建議針對說明使用之限制進行說明。 5. 可說明本方法之QA/QC程序。 6. 期中報告針對研究進度、查核及預期完成之工作項目有完整說明。	
委員三	1. 研究方法章：對戴奧辛、五氯酚及汞採樣與分析內容詳實，惟建議應確實說明模組系統參數最適化的研究設計與參數設計的依據。 2. 初步結果顯示參數組合能以最高溫度與最高壓為較佳條件，因此如何尋求最適的參數，仍建議在後續工作中完成與探討。 3. 批次模組實驗土壤克數僅為20克，建議應探討較大處理裡的模組分析，也可進一步在期末報告提出較具參考性經濟效益分析。	感謝委員意見。由於仍有相關驗試尚未完成，最適化操作條件及經濟效益之相關分析，將在期末報告中進行詳細討論。此外，關於系統處理量的問題，本計畫為第一年的研究計畫，研究重點首先掌握超臨界流體氧化技術（SCWO）的適用性、技術限制及相關技術比較等。未來若有第二年的研究經費，可嘗試採用較大處理模組，提供國內相關產業於戴奧辛及汞控制技术的新選擇。
委員四	1. 已依計畫進度及項目執行。 2. 已完成成果自評、初步結論與後續工作，應可完成計畫目標。 3. 無特別意見。	感謝委員意見。

委員五	1. 執行現況、流程及方法已說明。 2. 計畫後續執行工作項目已說明。 3. 計畫執行進度與預定進度相符，本計畫至期中報告時執行進度並無落後。 4. 已有初步成果，初步成果與原計畫目標符合。 5. 至期中報告時，整體研究成果符合預期。 6. 已有初步研究成果，且已有初步討論。但對於成果的實務應用與潛在應用性仍待於期末報告時有更進一步的討論。 7. 研究內容與計畫目的相符，但研究成果的實務應用性仍待期末時具體討論。 8. 超臨界流體處理：宜評估最適化條件（含操作成本），以及必須採超臨界流體處理的條件，建議討論。 9. 二次污染防治：操作條件宜與超臨界系統配合（例如：Dioxin的削減與分子量分布是否影響GAC的設計與操作參數設定，或是GAC的規格（粒徑、孔徑分佈、比表面積...等）？是否有需要改質?...等等），期末建議討論。 10. 研究對象之一是五氯酚鈉或是五氯酚宜明確（中石化的污染物好像是五氯酚鈉）。	感謝委員意見。由於仍有相關驗試尚未完成，關於最適化操作條件、相關技術比較、技術限制及經濟效益分析，將在期末報告中進行詳細討論。 前台碱安順廠以生產五氯酚（PCP）為主，由於五氯酚水溶性約為20 mg/L，為增加其水溶性以方便使用，工業上最終製成鈉鹽（五氯酚鈉, PCP-Na）之型態，故土壤中均以PCP型態為主，地下水則有較高濃度的PCP-Na。歷年來中石化安順廠污染土壤的相關研究均以PCP為檢測對象，PCP-Na 在酸性條件下可轉化為PCP後再進行分析。
本署 審查意見	專案基本資料表、專案成果績效自評表請補填日期。	感謝委員意見。相關表格之修訂稿將補填日期。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期末報告初審意見表

專案年度	105 年度	專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
專案主題	☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂	主持人：張木彬 NO：01	
專案名稱	以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發		
評審委員	審查意見	審查意見回覆	
委員一	- 已依計劃進度及項目執行。 - 計畫完成度佳。 - 研究成果對解決國內目前最大且最受關切之多重污染物污染場址中石化安順廠具有實質幫助。	- 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 - 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 - 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
委員二	- 本研究詳細討論超臨界水氧化技術處理超高濃度污染土壤之戴奧辛、五氯酚破壞機制及汞去除機制，透過不同實驗參數確實掌握各項參數對污染物去除之相關性。藉由不同的系統整合，整評估污染物去除、尾氣處理及廢水處理等全方位解決方案。 - 可說明本技術在實場應用時，如何進行設計、規劃。 - 請進行成本分析，比較本技術和其他技術是否具成本上的優勢。	- 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 - 期末報告定稿新增第 4.5 節，主要進一步探討本研究採用之 SCWO 模組對土壤整治之最佳操作條件、耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。 - 目前國外批次式 SCWO 系統多用於小型土壤污染實場，針對中石化超高濃度戴奧辛污染土壤（250,000 ng-TEQ/kg）而言，採用 SCWO 處理成本僅為熱處理技術的 1/3，SCWO 具有極佳的發展潛力。	
委員三	- 本計畫已具體根據超臨界水氧化技術，破壞戴奧辛及五氯酚，並具體評估相關效率。惟最佳操作條件或參數之歸納，似仍未見說明，建議應有進一步地評估與說明，以供未來技術選擇之參考。 - 本計畫執行之初及期中報告審查階段，均有委員提及本計畫之經濟效益	- 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 - 期末報告定稿新增第4.5節，主要進一步探討本研究採用之SCWO模組對土壤整治之最佳操作條件、耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。	

	評估，惟似於期末報告仍未提出？建議應有初步之經濟成本之初估。 3. 廢水處理採用鈰觸媒，建議應補充說明其再生回收之可行方案。 4. 建議應於結論或建議章節，說明未來技術scale up之可行規劃。 5. 報告內容誤植部分，應修正。 (1) 封面—計畫題目 (2) 基本資料表—計畫題目 (3) 3.4.3節誤植灰渣及飛灰 (4) 4.3.3及4.4.2節內容等	3. 本計畫採用加氫脫氯技術，鈰觸媒與一般觸媒反應機制相同，在持續通入氫氣條件下可重覆循環使用。 4. 感謝委員意見。已於報告內容補充未來技術scale up之可行規劃。 5. 感謝委員意見。報告內容誤植部份已在期末報告定稿進行修正
委員四	1. 研究內容與計畫目的相符，且整體研究成果符合預期，請補充說明已發表論文之相關內容或進度。 2. 本計畫為批次模實驗建議應提出較具參考性經濟效益分析。 3. 初稿內文中多次出現『錯誤！找不到參照來源。』請確實修正文稿。	1. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 2. 期末報告定稿新增第4.5節，主要進一步探討本研究採用之SCWO模組對土壤整治之最佳操作條件、耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。 3. 感謝委員意見。相關錯誤內容部份已在期末報告定稿進行修正。
委員五	1. 執行現況、流程及方法說明具體 2. 計畫後續執行工作項目及內容已於5.2節說明 3. 計畫執行進度與預定進度相符 4. 整體研究成果符合預期 5. 根據研究內容所提出之討論與建議合理 6. 研究內容與計畫目的相符 7. 研究成果具體：主要為論文發表與專利申請 8. 研究成果的說明建議以實務操作參數加以探討 9. 本技術的應用條件(含系統的整合與經濟合理性)，建議討論 10. 報告部分內容待重新整理(如4.2.3 & 4.4.2節)	1. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 2. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 3. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 4. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 5. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 6. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 7. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 8. 感謝委員建議。本研究成果說明已以實務操作參數進行探討。

	11. 本計畫(含以前已執行完成的計畫)已有具體的研究成果,但是土污基金模場計畫應是以應用性為主,本研究的成果如何應用? 應用的條件為何? …等等,建議說明	9. 感謝委員建議。期末報告定稿新增第4.5節,主要進一步探討本研究採用之SCWO模組對土壤整治之最佳操作條件、耗能及操作成本,以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。 10. 感謝委員意見。相關錯誤內容部份已在期末報告定稿進行修正。 11. 感謝委員建議。期末報告定稿新增第4.5節,主要進一步探討本研究採用之SCWO模組對土壤整治之最佳操作條件、耗能及操作成本,以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。
--	---	--

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
研究主題		☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂						
申請機構系所		國立中央大學 環境工程研究所						
機構地址		320 桃園市中壢區中大路300號						
計畫主持人		張木彬		職等／職稱		教授		
協同主持人				職等／職稱				
專案 名稱	中文	以超臨界流體氣化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發						
	英文	Development of Innovative Technology for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury from Contaminated Soil via Supercritical Water Oxidation (SCWO)						
	關鍵字	Supercritical Water Oxidation (SCWO), PCDD/Fs, PCP, Mercury, Remediation						
執行期程		☒ 1年期 ☐ 2年期（第____年） ☐ 3年期（第____年） 自民國104年11月17日起 至民國105年11月16日止						
計畫主持人		姓名：張木彬		E-mail：mbchang@ncuen.ncu.edu.tw		專線：03-4227151#34695 手機：0928-102-732		
專任助理		姓名：張家嘉		E-mail：chiachia@ncu.edu.tw		專線：03-4227151#34695 手機：0975-576-522		
經費 分析 總 表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
		1.	人事費用		583,360		（1~5項相加之50%為限）	
		2.	貴重儀器使用含維護費		180,000		（與計畫實驗相關）	
		3.	消耗性器材與主要費用		384,028		（與計畫主體相關）	
		4.	其它研究相關費用		37,662		（差旅與租賃費用）	
		5.	雜支費用		6,769		（1~6項相加之5%為限）	
		6.	行政管理費		119,181		（1~5項相加之10%為限）	
				專案計畫申請總金額		1,311,000		（多年期計畫請列全程經費）

專案主持人（簽名及蓋章）：_____ 日期： 105.12.15

105 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：105 年 12 月 15 日

專案性質	■實驗性質 □非實驗性質	專案類別	■研究專案 □模場試驗
研究主題	■整治 □評估 □預防 □自訂		
申請機構系所	國立中央大學環境工程研究所	計畫主持人	張木彬
專案名稱	以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發		
專案執行期程	■1 年期 □2 年期 □3 年期	查核點	□申請 □期中 ■期末

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表日期、發表處、發表 名稱、影響指數等)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	-	
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	
		(2)研討會論文	0	0	0	-	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	-	
		(2)研究報告	1	1	1	100%	
	4.專著 (本數)		0	0	0	-	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	-	
		(2)成果發表會	0	0	0	-	
		(3)論壇	0	0	0	-	
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	1	0	1	100%		
	(2)技術平台	0	0	0	-		
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	100%	
		(2)博士	0	0	0	-	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0	-	
		(2)跨機構團隊	0	0	0	-	
		(3)形成研究中心	0	0	0	-	
		(4)形成實驗室	0	0	0	-	
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明	0	0	0	-	
			新型/設計	0	0	0	-	
			合計	0	0	0	-	
		申請中	發明	0	0	0	-	
			新型/設計	0	0	0	-	
			合計	0	0	0	-	
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-	
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0	0	0	-	
		(2)品種/系(件數)		0	0	0	-	
C 產學研合作	6.促成合作研究	件數		0	0	0	-	
		金額(仟元)		0	0	0	-	
	7.促成投資	件數		0	0	0	-	
		投資金額(仟元)		0	0	0	-	
	8.促成取得業界科專	件數		0	0	0	-	
		業界投資金額(仟元)		0	0	0	-	
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0	0	0	-	
		收入(仟元)	0	0	0	-	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	-	
		收入(仟元)	0	0	0	-	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	-	
		(2)法規	0	0	0	-	
		(3)規範	0	0	0	-	
		(4)標準	0	0	0	-	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	-	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	-	
	6.提升能源效率(%)		0	0	0	-	
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0	-	
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限）

學術成就

本研究詳細討論超臨界水氧化（SCWO）技術處理超高濃度污染土壤之戴奧辛、五氯酚破壞機制及汞去除機制，透過不同實驗參數確實掌握各項參數對污染物去除之相關性。藉由不同的系統整合，打破過去學術研究僅針對單一系統進行探討的限制，完整評估污染物去除、尾氣處理及廢水處理等全方位解決方案。

技術創新

改良舊有系統，整合多種技術單元，以期提出一全方位解決方案，並根據測試結果提出專利申請乙件。另有一專利撰寫中。

經濟效益與社會影響

土壤及地下水之整治工作往往費時費工，本計畫針對之中石化安順場為全球知名的戴奧辛及汞之污染場址，周邊緊臨重要的候鳥保護區、住宅區及潮間帶，若無法盡快完成整治作業，將提高周邊環境的危害程度。本技術之開發有助於提供一完整解決方案，能有效處理包括土壤、底泥及汞污泥等污染物，提供該場址及全球其它地區類似場址整治之參考。對外，有助於提昇國家整治技術層級；對內，有助於快速恢復土地價值、減輕環境負擔、降低健康危害風險。

專案成果中英文摘要

- 一、 中文計畫名稱：以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發
- 二、 英文計畫名稱：Development of Innovative Technology for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury from Contaminated Soil via Supercritical Water Oxidation (SCWO)
- 三、 執行單位：國立中央大學 / 環境工程研究所
- 四、 計畫期程：104/11/17 – 105/11/16
- 五、 使用語言：中文／英文
- 六、 中文摘要關鍵詞：戴奧辛、汞、五氯酚、超臨界流體氧化技術、整治技術
- 七、 英文摘要關鍵詞： Supercritical Water Oxidation (SCWO), PCDD/Fs, PCP, Mercury, Remediation
- 八、 中文摘要

近年來國內陸續發生彰化地區戴奧辛鴨蛋事件、高雄市大坪頂與彰化段台 61 線非法棄置案及台南中石化安順廠週邊土壤受戴奧辛污染等事件，土壤及地下水污染議題再度受到民眾與環保單位高度的關切與重視。其中，中石化安順場址不管是在污染物形態、污染土壤量與污染物濃度方面均為國內外罕見，受污染土壤之戴奧辛(PCDD/Fs)、五氯酚(PCP)與汞含量均遠遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，是最難整治的污染場址。本研究以中石化安順場受污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的超臨界流體氧化(SCWO)處理模組進行試驗，以評估不同操作參數條件下（包含操作溫度、操作壓力、停留時間及氧化劑添加量等）對戴奧辛、五氯酚之去除及汞回收效率進行系統性評估。在後段空氣污染控制技術方面，則搭配本研究群研發的驟冷塔進行氣相汞的回收，再藉由流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統（發明第 I424877 號）將汞與戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞。此外，在廢水處理技術方面，採用鈀觸媒(Pd/Al₂O₃)加氫脫氯技術達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛殘留於環境，達到全面解決（total solution）之境界，本研究所開發之相關技術及執行成果可提供國內相關產業於戴奧辛及汞控制上的新選擇。

初步研究結果顯示污染土壤中戴奧辛及五氯酚的去除效率隨著 SCWO 操作溫度、壓力、氧化劑濃度（H₂O₂）及反應時間的增加而提升。使用 100%過氧量，

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

反應溫度為 380 °C，壓力為 22MPa 及停留時間為 20 分鐘條件下，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率則達到 99.9%以上，土壤中各污染物之殘餘濃度皆可符合法規標準（戴奧辛<1000 ng-TEQ/kg；汞<20 mg/kg）。在後段空氣污染控制方面，實驗結果顯示驟冷塔除冷凝水氣外，更可有效捕集氣流中之汞及其化合物，捕集效率介於 74~96%，冷凝液中可發現液態汞珠的聚集。而廢氣通過流動床式活性碳吸附塔後，各污染物濃度皆低於我國之排放標準（五氯酚 500 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/ Nm^3 、汞 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ）。

本研究建立活性碳再生系統，採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳因重力往下移動至再生系統中，於無氧條件下隨著反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，對吸附於活性碳之戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達 98%以上，對於總汞可達 99%以上的脫除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個系統並無含汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

九、英文摘要

Recently, various sites of contaminated soil, such as dioxin-containing eggs in Changhua, hazardous wastes in Kaohsiung and soil contaminated by dioxin and mercury in Tainan, are discovered. These issues have attracted much attention from government and general public. Among these cases, contaminated soil in An-shun site simultaneously contains extremely high concentrations of PCP, PCDD/F and mercury. Different characteristics of these contaminants have caused the difficulty for effective remediation. In this study, super-critical water oxidation (SCWO) technology is self-developed for remediation of the soil contaminated with PCDD/Fs, PCP and mercury. For efficient removal of the contaminants, relevant operating parameters including temperature, pressure, reaction time and oxidative added are tested. For well controlling pollutant emission, especially mercury, a novel quench tower is designed for recovering gas-phase mercury and condensing organic compounds. After that, the residual gaseous pollutants are further collected and destroyed via multi-layer adsorption/pyrolysis/regeneration system (Patent No I424877). Pollutants in contaminated soil, including PCDD/Fs, PCP and mercury, can be effectively destroyed and recovered via the integrated system of continuous pyrolysis system and multi-layer adsorption/pyrolysis/regeneration setup developed in this study. In addition, the wastewater collected in quench tower contains high-concentration contaminants. The chlorinated contaminants in the wastewater are further removed via hydro-dechlorination for total solution. The fruitful results

obtained in this study will support the novel technology for remediation of the contaminated soil.

The preliminary results indicate that the removal efficiencies of PCDD/Fs and PCP in the contaminated soil increase with increasing operating temperatures, pressure, oxidant (H_2O_2) added and retention time. The destruction efficiencies of PCDD/Fs and PCP in the contaminated soil are more than 99.9% with 100% of stoichiometric demand, 380°C operating temperature, 22 MPa operating pressure and 20 min. retention time. The target pollutants in the remediated soil treated with above operation parameters of SCWO system meet the regulation of Taiwan EPA (PCDD/Fs $< 1,000$ ng-TEQ/kg; Mercury < 20 mg/kg). Regarding the pollutants emitted from APCDs, gas-phase mercury are effectively removed by the quench tower with 74 ~ 96% removal efficiencies. The elemental mercury (Hg^0) is also found in the condensed water of the quench tower. After the quench tower, the pollutants in the flue gas are further removed with multi-layer adsorption system. In the emission, all concentrations of pollutants are lower than the emission standards regulated by Taiwan EPA, including PCP < 500 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, PCDD/Fs < 0.1 ng I-TEQ/ Nm^3 and mercury < 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. The PCDD/F- and mercury-containing wastes are not generated via the SCWO system developed in this study. Hence, total solution of remediating the soil heavily contaminated with PCP, PCDD/Fs and mercury is accomplished.

For BACs' reuse, a system for BACs' regeneration is built with moving-bed design. At oxygen-free condition (N_2 as carrier gas), increasing retention time is useful to enhance destruction efficiencies of PCDD/Fs and PCP adsorbed on BACs ($>98\%$) and removal efficiencies of mercury adsorbed on BACs ($>99\%$). Although vaporized mercury is discharged regeneration system of BACs, exhaust of regeneration system is induced back to the flue gas before quench tower and vaporized mercury can be efficiently recovered. Finally, SCWO developed in this study can efficiently remove PCDD/Fs, PCP and mercury from contaminated soil and APCDs can also efficiently control the pollutant emission. Furthermore, secondary pollutants including emission, BACs waste and condensate from quench tower are not been discharged from SCWO+APCDs. SCWO+APCDs designed in this study is a powerful and environment-friendly remediation technology for PCDD/F and mercury removal from contaminated soil and sediment.

目次

專案成果中英文摘要.....	VII
目次.....	X
圖次.....	XIII
表次.....	XV
報告大綱.....	XVII
第一章 計畫緣起與目的	1
1.0 章節摘要	1
1.1 計畫緣起	1
1.2 計畫目的	2
1.3 計畫相關資訊	4
第二章 文獻回顧	5
2.0 章節摘要	5
2.1 氯鹼工廠汞及戴奧辛污染來源與傳輸	5
2.2 物化處理法應用於含汞及戴奧辛污染土壤之處理	9
2.2.1 固化及穩定化法	9
2.2.2 土壤淋洗及酸萃取法	12
2.2.3 溶劑抽出處理法	14
2.2.4 濕式氧化游離法	14
2.2.5 金屬鈉脫鹵化技術	15
2.2.6 Base Catalyzed Decomposition (BCD)	16
2.3 熱處理程序	17
2.3.1 玻璃化處理法	17
2.3.2 熱脫附處理法	18
2.3.3 熱裂解技術的發展與應用	30
2.4 超臨界流體氧化技術 (SCWO)	33
2.4.1 超臨界流體之特性	33
2.4.2 超臨界流體萃取技術	34
2.4.3 超臨界流體氧化技術 (SCWO)	35
第三章 研究方法	42
3.0 章節摘要	42
3.1 實驗設計與流程	42
3.2 超臨界流體氧化 (SCWO) 處理系統	44
3.2.1 超臨界流體氧化模組	44
3.2.2 驟冷塔模組	44
3.2.3 流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統	45
3.3 戴奧辛採樣及分析工作	46
3.3.1 排放管道戴奧辛及五氯酚採樣工作	46
3.3.2 煙道戴奧辛及五氯酚樣品萃取程序	47

3.3.3	土壤戴奧辛樣品萃取及淨化程序	48
3.3.4	土壤五氯酚樣品萃取及淨化程序	49
3.3.5	HRMS 分析程序	49
3.4	汞及其化合物採樣及分析工作	50
3.4.1	排放管道重金屬採樣工作	50
3.4.2	煙道汞樣品前處理與分析	54
3.4.3	土壤總汞樣品前處理與分析	57
3.4.4	汞自動監測設備	57
3.5	工作進度甘特圖	58
第四章	結果與討論	59
4.0	章節摘要	59
4.1	土壤採樣與基本性質分析	59
4.2	超臨界水氧化處理模組效能測試	63
4.2.1	SCWO 系統中氧化劑添加量對各污染物去除效率之影響	63
4.2.2	SCWO 操作溫度及壓力條件對各污染物去除效率之影響	65
4.3	空氣污染防制設備效能測試	71
4.3.1	驟冷塔效能試驗	71
4.3.2	活性碳吸附塔效能試驗	74
4.3.3	活性碳再生系統之戴奧辛減量評估試驗	76
4.4	廢水減量評估試驗	79
4.4.1	鈀觸媒加氫脫氯技術	79
4.4.2	活性碳床吸附效能試驗	81
4.5	SCWO 處理成本分析及相關技術綜合比較	83
4.5.1	能源效益及碳排放係數	83
4.5.2	SCWO 系統暨污染控制設備之成本分析	84
4.5.3	相關技術綜合比較	86
第五章	結論與建議	89
5.0	章節摘要	89
5.1	結論	89
5.2	建議	92
5.3	計畫進度對照表	93
	參考文獻	94

圖次

圖 2-1	農藥殘留物分析	6
圖 2-2	CNP 製程中生成戴奧辛不純物之反應式	7
圖 2-3	PCP 製程中生成戴奧辛不純物之反應式	7
圖 2-4	傳統固化和穩定化工法之處理流程	10
圖 2-5	BNL 公司 SPSS 處理流程	10
圖 2-6	Model of a soil washing system	12
圖 2-7	溶劑抽出處理流程	15
圖 2-8	濕式氧化游離法處理流程	15
圖 2-9	金屬鈉脫鹵化技術處理流程	16
圖 2-10	BCD 處理技術流程	17
圖 2-11	Model of a vitrification system.....	18
圖 2-12	Typical <i>ex situ</i> vitrification system.....	18
圖 2-13	Model of a thermal desorption or retort system	21
圖 2-14	實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖	21
圖 2-15	簡易蒸餾模組示意圖	22
圖 2-16	SepraDyne-Raduce 真空旋轉蒸餾處理流程	23
圖 2-17	Harbauer 真空旋轉蒸餾處理流程	24
圖 2-18	現場處理汞污染土壤熱脫附系統	25
圖 2-19	間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程	26
圖 2-20	間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理流程	27
圖 2-21	IPTD testing setup and principle	28
圖 2-22	IPTD process schematic	29
圖 2-23	Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil.	29
圖 2-24	還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程	31
圖 2-25	TATT 工法之處理流程	32
圖 2-26	MOTSOC 工法之處理流程	32
圖 2-27	超臨界流體之反應條件	33
圖 2-28	SCWO 操作溫度及壓力對 2,4-DCP 破壞效率之影響	37
圖 2-29	SCWO 操作溫度及壓力對飛灰中戴奧辛破壞效率之影響	38
圖 2-30	SCWO 系統中添加氧氣與過氧化氫對 3-PCB 的影響.....	38
圖 2-31	採用蒸騰壁式 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率	39
圖 2-32	採用雙壁板浮動型 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率	39
圖 2-33	飛灰批次處理之 SCWO 反應器.....	40
圖 2-34	批次式 SCWO 反應器在不同溫度下降解 17 種 PCDD/Fs 之效率	41
圖 3-1	研究設計流程	43
圖 3-2	批次式 SCWO 結合流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統之處理流程 ...	44
圖 3-3	流動式活性碳吸附床結合再生系統之系統配置	45

圖 3-4	煙道氣戴奧辛採樣系統配置	46
圖 3-5	煙道氣戴奧辛樣品回收流程	47
圖 3-6	煙道重金屬採樣配置	51
圖 3-7	煙道重金屬樣品回收流程	52
圖 3-8	煙道重金屬樣品準備及分析架構圖	55
圖 4-1	SCWO 試驗土壤之戴奧辛物種分布趨勢.....	62
圖 4-2	SCWO 系統中氧化劑(H_2O_2)添加量對各污染物的去除效率	65
圖 4-3	SCWO 系統在不同操作溫度及壓力條件下各項污染物之殘餘濃度	69
圖 4-4	戴奧辛物種在 SCWO 系統中的分布趨勢.....	70
圖 4-5	驟冷塔對各項污染物之去除效率	73
圖 4-6	驟冷塔在不同冷凝溫度下對各戴奧辛物種之去除效能	73
圖 4-7	活性碳再生系統之操作條件對各污染物之去除效率	78
圖 4-8	鈀觸媒加氫脫氯程序對各項污染物之破壞效率	80
圖 4-9	BAC 活性碳床在不同液固比條件下對各項污染物之吸附效能	82

表次

表 2-1	固定和穩定化法整治汞污染案例整理	11
表 2-2	土壤淋洗及酸萃取法整治汞污染案例整理	13
表 2-3	玻璃化處理法整治汞污染案例整理	18
表 2-4	熱脫附處理法整治汞污染案例整理	20
表 2-5	Summary of IPTD treatability study results for Da Nang airport sediment and soil	30
表 2-6	超臨界流體之基本特性	33
表 2-7	常見超臨界流體之物性和臨界參數	34
表 4-1	土壤基本性質分析	61
表 4-2	批次式 SCWO 系統中氧化劑添加量試驗之條件參數	64
表 4-3	SCWO 系統之操作溫度及壓力條件參數.....	66
表 4-4	SCWO 系統處理污染土壤之效能試驗結果.....	68
表 4-5	批次式 SCWO 系統之空氣污染防治設備操作條件	71
表 4-6	球狀活性碳之比表面積及孔體積	74
表 4-7	活性碳吸附塔效能試驗	76
表 4-8	球狀活性碳經熱裂再生後其比表面積及孔隙體積之變化情形	77
表 4-9	批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之用電資料	84
表 4-10	批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之能耗計算	84
表 4-11	批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之操作成本	86
表 4-12	實場土壤整治成本比較	86
表 4-13	熱處理相關技術說明及成本比較	88
表 5-1	計畫進度對照表	93

報告大綱

本計畫包含六大工作項目，分別為「超臨界流體氧化模組及尾氣處理系統建立」、「模組操作參數測試」、「驟冷塔污染物去除測試」、「流動床吸附測試」、「模組長期操作測試」與「研提最適操作策略」。據此，本報告內容分為五大章。

第一章為計畫緣起與目的，介紹本計畫緣起與計畫目標。

第二章為文獻回顧，彙整污染物來源與特性，並討論國內外目前土壤/土壤整治技術之發展現況與其適用性。

第三章為研究方法，詳述本計畫使用之模組架構、組成及操作，並詳列本研究使用之標準方法名稱、樣品取樣、處理與分析流程。

第四章為結果與討論，說明模組操作情形及受污染土壤經處理後所獲致之成果與空氣污染防制設備操作參數評析。

第五章為結論與建議，條列本研究之重點成果與結論，並針對本研究未來之發展與建議進行說明。

第一章 計畫緣起與目的

1.0 章節摘要

本章詳述台灣戴奧辛與汞污染問題之嚴重性及其衍生之後續人體危害與環境問題，為有效處理同時受戴奧辛、五氯酚及汞污染之中石化安順廠址之土壤，本計畫嘗試運用本團隊自行研發之超臨界流體氧化技術、流動式活性碳吸附床及驟冷塔，探討其於不同操作參數下對含高濃度戴奧辛及汞之土壤整治效率，以期開發並建立本土化整治技術。

1.1 計畫緣起

環境污染問題，繼早期的水、廢棄物、空氣、毒化物後，土壤污染問題屬起步較晚的議題，然而空氣、廢水、廢棄物的污染物經過自然的作用，污染物質的流動與相的轉變，最後囤積在我們所生長的土地上，使我們的土壤及地下水遭受嚴重污染，進而影響民眾的生活品質及健康。行政院環境保護署於民國 89 年 2 月 2 日制定公布「土壤及地下水污染整治法」（以下簡稱土污法），使我國土壤及地下水不但有專屬法令作為管制依據，至今環保署也陸續發佈多項土污法相關法規，使土壤及地下水污染整治工作能法治化、制度化，以便推動污染整治相關工作。此外，環保署已著手針對現行戴奧辛土壤污染管制標準（1,000 ng I-TEQ/kg）進行檢討。在保護環境安全及人民健康之前提下，同時兼顧土地之實際使用狀況，後續將朝土地分區使用方式進行管制。初步規劃敏感地區（包括：家禽畜養區、食用作物農業區、飲用水水源水質保護區及生態保育區...等）、一般地區及特定工業區三種不同之土地使用情形，考量土地用途與人體之暴露風險接受度，訂定不同用途別所容許之土壤戴奧辛管制標準，並針對敏感地區加嚴其管制標準。面對一連串的污染公害事件，污染場址的整治工作更顯重要。

近年來彰化地區戴奧辛鴨蛋事件、高雄市大坪頂與彰化段台 61 線非法棄置案及台南中石化安順廠週邊土壤/土壤受戴奧辛污染等事件相繼發生，土壤及地下水污染議題再度受到民眾與環保單位最高度的關切與重視。其中，中石化安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度等各方面均為國內外少見，受污染土壤之戴奧辛（PCDD/Fs）、五氯酚（PCP）與汞含量均遠超過管制標準；而此種包含不同超高濃度毒性物質之複合式污染型態，乃屬棘手的污染整治場址。因此污染場址的整治規畫課題也就相形重要，整治工作的規劃要考慮的因素非常多，包括污染範圍、污染程度、污染物的種類、數量、整治技術的可行性選用、整治所需負擔的費用及整治時間與對環境的影響等。

1.2 計畫目的

本研究團隊在 2013 年土基會的研究計畫執行過程中，採用中石化污染土壤屬中度污染濃度，處理前土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度分別為 114,000 ng-TEQ/kg、9,353 $\mu\text{g/kg}$ 及 435 mg/kg。連續熱裂解模組的停留時間為 33 分鐘條件下經 600°C 處理後，土壤中戴奧辛及總汞濃度皆低於法規標準（戴奧辛 <1,000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。在空氣污染控制方面，集塵器出口氣流中粒狀物濃度皆低於 3 mg/Nm³；驟冷塔除冷凝水氣外，更可有效捕集氣流中之汞及其化合物，捕集效率介於 80~90% 之間。冷凝液中可發現元素汞及硫化汞聚集。在流動床式活性碳吸附塔方面，本計畫採用 3 層活性碳床，結果顯示排放之氣流中各污染物濃度皆低於我國之排放標準（五氯酚 500 $\mu\text{g/Nm}^3$ 、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 $\mu\text{g/Nm}^3$ ）。此外，本研究建立活性碳再生系統，採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳因重力往下移動至再生系統中，於無氧條件下隨著反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，對吸附於活性碳之戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達 98% 以上，對於總汞可達 99% 以上的脫除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整體熱裂解系統並無含汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。在質量平衡方面，若將污染土壤輸入之污染物比率定義為 100%，因有機物（戴奧辛及五氯酚）可被高溫分解破壞，故戴奧辛及五氯酚總排放比率（包含處理後土壤、集塵灰、放流水及排氣）分別低於 3.19% 及 1.96%，顯示熱裂解系統確實可將有機污染物破壞。汞僅從污染土壤中脫附，但透過防制設備的有效捕集，驟冷塔收集之汞比率達 71.4% 以上，系統之汞質量平衡介於 76~84% 之間。

2014 年土基會研究計畫則針對中石化超高濃度戴奧辛污染土壤（249,000 ng-TEQ/kg）及超高濃度汞污染土壤（1,860 mg/kg）進行熱處理試驗，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組適用範圍並獲取最適化操作參數。在熱處理效能方面，為期 12 天的長時間系統操作試驗結果顯示於 750°C 之操作溫度且停留時間在 60 分鐘時，可確保處理後土壤中戴奧辛/總汞濃度符合我國土壤污染管制標準（戴奧辛：1,000 ng-TEQ/kg；汞：20 mg/kg）。經過高效袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附塔串聯處理後，排氣中戴奧辛及汞濃度皆低於我國最嚴格之排放標準（五氯酚 500 $\mu\text{g/Nm}^3$ 、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 $\mu\text{g/Nm}^3$ ）。然而，對於中石化超高濃度戴奧辛及汞污染土壤而言，採用連續熱裂解模組的處理成本高達 30,000 元/ton-soil 以上，接近採用高溫熔融固化技術之整治成本，顯示針對此種含“超高濃度”毒性物質之複合式污染型態，採用熱處理技術在操作成本上並不符合經濟效益。因此，本年度研究計畫擬開發新穎超臨界流氧化（SCWO）處理模組進行效率試驗，以評估不同操作參數條件下（包含操作溫度、操作壓力、

停留時間及氧化劑添加量等)，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除及回收效率進行系統性的評估。在後段空氣污染控制技術方面，則採用本研究群開發的驟冷塔進行氣相汞的回收，再藉由流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統（發明第 I424877）針對氣流中之汞及戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞程序。由於超臨界流系統中直接進行污染物破壞，減少二次處理成本，技術可行性高。本計畫之內容結合「前期調查與模組測試」及「效能提昇與技術開發」，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，研究成果對於國內受污染土壤整治工作及相關技術之建立必有深遠的影響與具體之貢獻。本計畫目的與範疇包括：

1. 本計畫採用之受污染土壤來源

A. 高濃度戴奧辛污染土壤：中石化安順場址之五氯酚工廠總面積約 4 公頃，生產五氯酚及五氯酚鈉的廠區，戴奧辛濃度最高達 61,400,000 ng-TEQ/kg，汞濃度最高達 406 mg/kg。

B. 高濃度汞污染土壤：中石化安順場址之鹼氯工廠總面積約 11.46 公頃，早期以水銀電解法製造鹼氯的廠區，土壤中戴奧辛濃度最高達 502,000 ng-TEQ/kg，汞濃度最高達 3,370 mg/kg。

2. 超臨界流體氧化反應模組試驗方面：主要探討不同操作溫度(250~350°C)、操作壓力(0~22 MPa)、系統停留時間(5~30 min)、氧化劑添加量(H_2O_2)等條件對戴奧辛及五氯酚破壞效率及汞脫附效率之影響。目標為土壤中戴奧辛及五氯酚破壞效率>99%，且處理後土壤戴奧辛濃度低於 500 ng-TEQ/kg，對汞的脫除效率>99%以上。
3. 驟冷塔模組試驗方面：探討煙氣停留時間、驟冷溫度及速率等參數對煙氣中元素態汞及氧化態汞捕集效率之影響。此外，除於模組出入口進行煙道採樣之外，並進一步分析冷凝液中的汞、五氯酚、戴奧辛及其他 POPs 殘留濃度，確實掌握污染物在系統中的濃度分布趨勢。目標為對煙氣中總汞的捕集效率>90%，以降低後續流動床式活性碳塔的負荷。
4. 流動床式活性碳吸附/熱解/再生模組試驗方面：針對流體化之流速(吸附塔處理流量)、活性碳床流動速率(球狀活性碳的更新速率)、熱解操作溫度(400~500°C)及停留時間(2~4 小時)等條件，探討對煙氣中五氯酚、戴奧辛及汞捕集效率之影響，預期目標為各項污染物均可符合法規管制標準。
5. 廢水處理模組：針對 Pd/ Al_2O_3 使用量（液固比）、停留時間（1~3 小時）及還原劑劑量（甲醇，5~20%）等條件，探討其對廢水中五氯酚、戴奧辛及其他 POPs 破壞效率之影響。

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

6. 系統整合以建立全方位之土壤整治技術、數據解析與最適操作策略之建議。
連續 SCWO 模組試驗方面，主要探討操作溫度及停留時間等參數對含高濃度戴奧辛土壤中污染物之去除特性。

1.3 計畫相關資訊

1. 計畫經費：NTD 1,311,000
2. 計畫期程：2015/11/17 ~ 2016/11/16

第二章 文獻回顧

2.0 章節摘要

本章彙整土壤中戴奧辛與汞之主要來源，透過了解其來源與特性，作為研擬整治技術與操作條件之參考。文獻指出土壤環境中之戴奧辛類化合物及汞化合物皆屬人為排放，並因其難以降解與在土壤中的低移動性，造成此類污染物易於特定地點長期累積（如土壤或特殊化合物製造廠周邊）。本章亦彙整比較國內外土壤整治技術之特性與發展現況，掌握國內外土壤整治技術之演進趨勢，並擇取適於處理同時含有戴奧辛及汞污染之土壤整治技術作為本計畫 SCWO 技術之改善評估與操作條件之參考。彙整結果指出現行整治技術可粗分為物化處理、熱處理技術及超臨界流體氧化技術。

2.1 氯鹼工廠汞及戴奧辛污染來源與傳輸

早期日本地區發現湖泊和海灣土壤受到 PCDD/Fs 的污染，其中部分 PCDD/Fs 係來自農藥化學品(Masunaga et al., 1998)，而日本是以米食為主的國家，過去為了增加稻米的產量使用大量的農藥化學物質，所指農藥化學品主要為 Pentachlorophenol (PCP) 和 Chloronitrofen (CNP)，在稻田 PCP 大概使用了 170×10^6 公斤，當時對於農藥化學品中戴奧辛不純物的數量和特性瞭解極少，欲估計從農藥中逸散至環境之戴奧辛數量相當困難。為釐清農藥造成污染的數量，研究員分析 15 個農藥樣品中 PCDD、PCDF、dl-PCBs 的含量，圖 2-1 顯示所分析的六種農藥中除草劑 PCP 中戴奧辛不純物的含量為 $14 \sim 2.4 \times 10^4$ $\mu\text{g/g}$ active ingredient，毒性當量濃度值為 $140 \sim 5.4 \times 10^3$ ng WHO-TEQ/g active ingredient ($30 \sim 26,000$ ng I-TEQ/g)，優勢物種為 O_8CDD 、1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD 、 O_8CDF 、1,2,3,4,6,8,9- H_7CDF 。除草劑 CNP 中濃度為 $280 \sim 6.70 \times 10^3$ $\mu\text{g/g}$ active ingredient，毒性當量濃度值為 $2.6 \sim 1.0 \times 10^4$ ng WHO-TEQ/g active ingredient ($2.0 \sim 6 \times 10^3$ ng I-TEQ/g)。其優勢物種為 1,3,6,8- T_4CDD 、1,3,7,9- T_4CDD 與 1,2,3,6,8- P_5CDD 。所幸日後因製程技術進步而減少副產物的生成，故 PCP、CNP 中測得戴奧辛不純物濃度隨生產日期愈晚而降低，戴奧辛不純物經 CNP 及 PCP 製程中產生之反應式如圖 2-2 及圖 2-3 所示(Masunaga et al., 2000)。

國內農用化學品中所引發的持久性有機污染物事件方面，以中石化場址最受關注。中石化安順廠位於台南市，1951 年更名為台鹼公司安順廠，為充份利用生產之氯氣，於 1964 年增設五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP) 工廠，並於 1964

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

年成功試製五氯酚鈉，1969 年實施五氯酚增產計畫並興建可日產 4 公噸之五氯酚鈉工廠，隨後因為經濟及環保各方面考量下關廠，並封存約 5,000 公斤之五氯酚於廠區內，由於製程中產生戴奧辛類之副產物，又因保存不善造成污染擴大，受到社會大眾注意並使周遭環境受到極大傷害(黃煥彰，2002)。檢驗發現戴奧辛污染以五氯酚工廠區最嚴重，濃度最高達 64,100,000 ng I-TEQ/kg，且表層及深層（30~75 公分）之土壤中戴奧辛濃度幾乎全部超出管制標準。藉由排水溝導致污染擴大進而污染到鄰近的鹿耳門溪，表層土壤濃度為 6.52~127 ng I-TEQ/kg，根據廠區內海水貯存池土壤樣本中其主要毒性物種為 OCDD (台南市環保局，2005)。

汞主要來自氯氣及氫氧化鈉之生產過程。另外氯鹼工廠之辰砂(硫化汞)採集和精煉汞程序也是一個暴露於空氣的主要來源。且舊式氯鹼工廠以汞當電極電解粗食鹽水，造成所謂汞污泥廢棄物。1950 年代，日本水俣地區之氯鹼工廠將含汞的廢水排放至海灣中，被海中生物食入後累積於體內，再被人類所攝食而造成上千人的中毒（水俣病，Minamata disease）。所以國內繼日本之後也禁止水銀製程氯鹼工廠的操作，台灣於 1988 年關閉最後一家以水銀法為製程的氯鹼工廠，其主要污染源是以水銀電解陰極的金屬汞，而在製程中有汞的伴隨產物如氫氧化鈉、氯氣、鹽酸等。氫氧化鈉以汞電極法製造，即電解濃食鹽水反應如下：

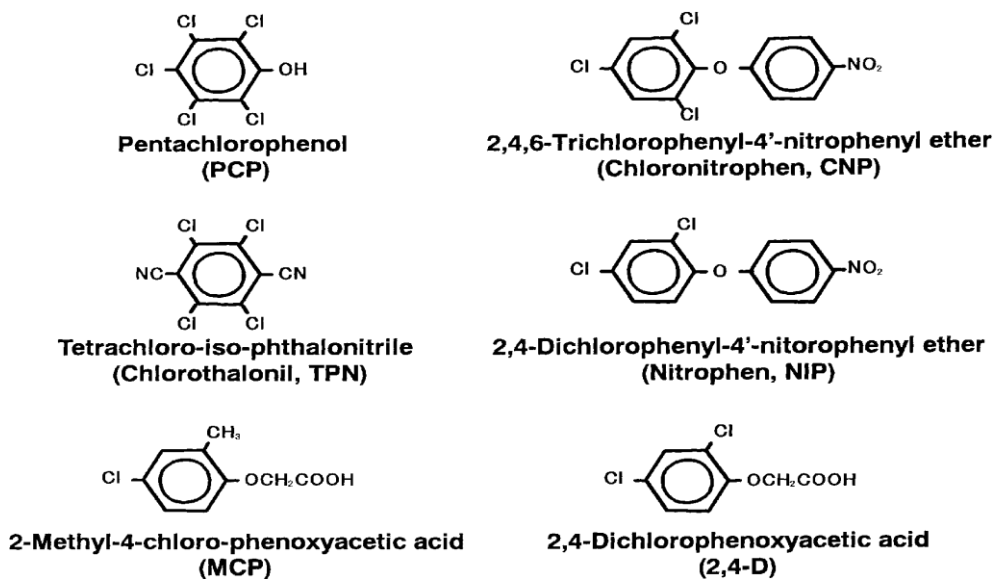
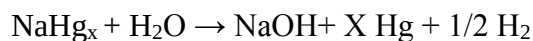
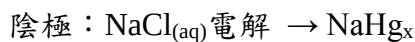
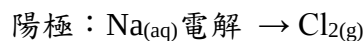


圖2-1 農藥殘留物分析(Masunaga et al., 2000)

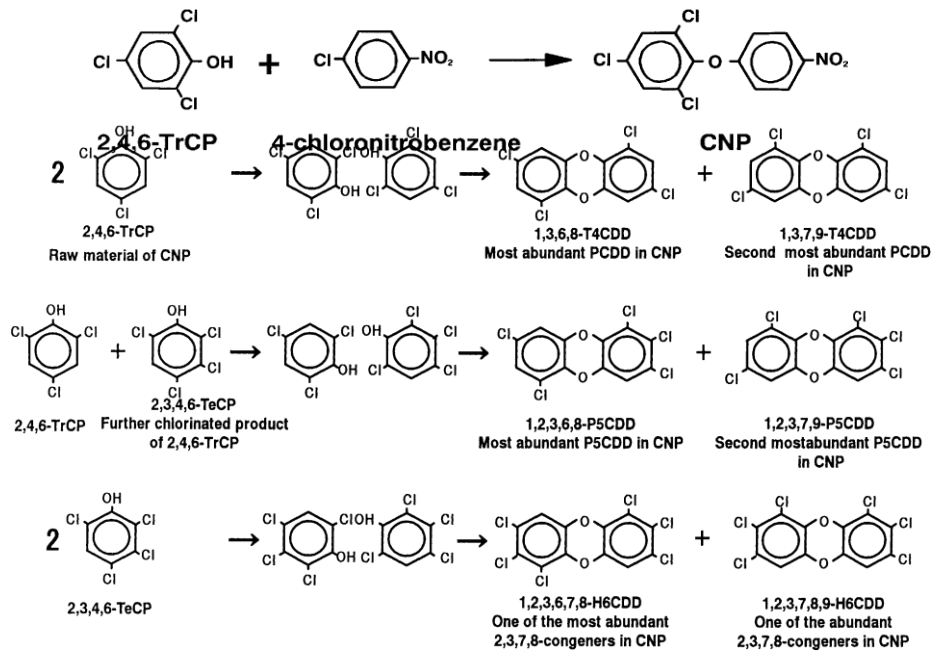


圖2-2 CNP 製程中生成戴奧辛不純物之反應式(Masunaga et al., 2000)

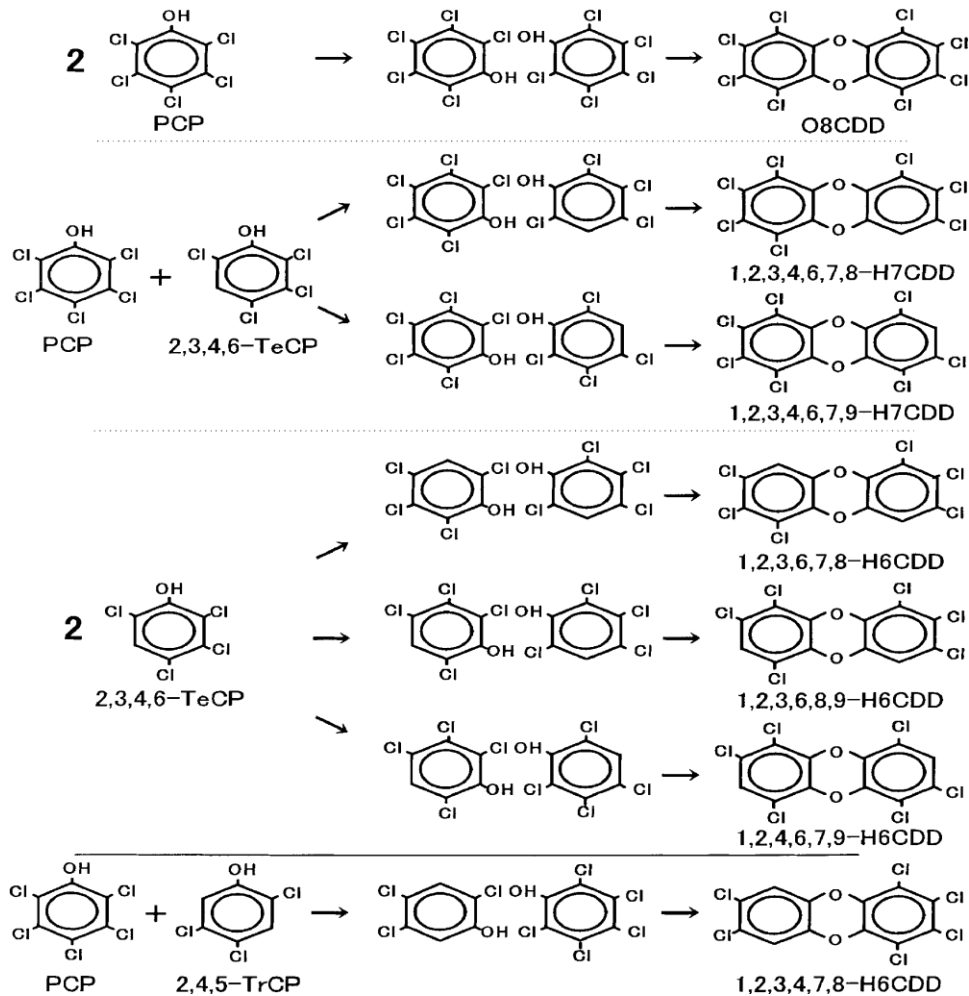


圖2-3 PCP 製程中生成戴奧辛不純物之反應式(Masunaga et al., 2000)

製程中以汞電極當陰極，在水中解離的氯離子於陽極被氧化成氯氣，鈉離子在陰極被還原成鈉原子並溶解於汞中形成汞齊，汞齊被抽到另一水槽與水接觸，產生氯氣及氫氧化鈉。估計每生產 1 噸氫氧化鈉需消耗 150~260 g 的汞，其中 50% 的汞存在於廢食鹽水中。舊安順廠當年利用水銀電解法電解食鹽水製造鹼氣，參考台灣省水污染防治所之調查結果，安順廠當時年使用汞（水銀）量約為 2.4 噸。而經由污泥排放、廢水排放、廢水處理廠之污泥及其他操作不當之損耗，導致廠區及附近地區受水銀污染(台南市環保局，2005)。

汞對人體之危害取決於其存在型態，通常可分為元素汞、無機汞及有機汞等三種型態，自然界中汞在水體經過微生物作用，能夠轉換成毒性更強的有機汞。無機汞與其化合物雖然毒性較低，但多量攝取對生物體仍會造成危害，汞在生物體內易與細胞質中胺基結合形成錯鹽，且與硫醇基結合成安定之硫醇鹽。各種類型之汞化合物，對人體皆有毒性，汞化合物可經由空氣、水、食入及皮膚接觸而危害人體，並且會沉澱在體內組織內，且有機汞有較高的脂溶性，所以不易排出。甲基汞在人體內的半衰期（half-life time）約為 75 天，而無機汞約為 42 天(劉鎮宗，1995)，人體內 98% 的甲基汞會被沉積於大腦內，對人體中樞神經造成危害(Kim, 1987)。

行政院環境保護署於民國 93 年 3 月 19 日將本場址公告為土壤污染整治場址並於民國 94 年委託財團法人工業技術研究院展開全面性調查，至民國 95 年 1 月完成整體初步調查成果安順廠污染範圍，依照場址區內污染狀況及周邊環境(環保署，2004)，劃分為幾個區域，包括：

- (1) 鹼氣工廠：總面積約 11.46 公頃，早期水銀電解法製造鹼氣的廠區。土壤之汞及戴奧辛均達管制標準，戴奧辛濃度最高達 502,000 ng-I TEQ/kg，汞濃度最高達 3,370 mg/kg。
- (2) 五氯酚工廠：總面積約 4 公頃，生產五氯酚及五氯酚鈉的廠區。土壤中汞、戴奧辛及五氯酚達管制標準，地下水亦遭受五氯酚污染，戴奧辛濃度最高達 61,400,000 ng-I TEQ/kg，汞濃度最高達 406 mg/kg。
- (3) 單一植被區：總面積約 4.72 公頃，積存大量之石灰污泥，大多屬無害之一般事業廢棄物。
- (4) 草叢區：總面積約 1.57 公頃，為早期廢棄污泥的堆置區。以廢棄物棄置為主，汞及戴奧辛均超過管制標準，戴奧辛濃度最高達 507,000 ng-I TEQ/kg，汞濃度最高達 475 mg/kg。
- (5) 海水貯水池：總面積約 15.1 公頃，為廠區廢水排放承受水體，底泥遭到

汞及戴奧辛污染，戴奧辛濃度最高達 6,560 ng-I TEQ/kg，汞濃度最高達 1,410 mg/kg。

由於安順廠的污染層面已非單一環境污染事件，其污染範圍、程度及影響人數均為環保史上罕見，儼然成為社會事件。中石化公司規劃於 15 年內投入 16.5 億元完成整治工作，第一階段為 5 年整治期，將進行細部設計與模廠試驗，並以熱處理方式將超高濃度污染物進行破壞去除工作，污染物減量目標為 82%，污染面積縮減 71%。第二階段為 10 年之復育期，將視第一階段之技術成果，持續採取化學、植物或生物等方法處理其他較低濃度之污染物。污染物減量目標為 100%，污染面積縮減 100%。除了訂定整治目標外，並同步進行整治技術可行性與成效、風險評估以及未來土地之最終開發利用之整體性評估，以符合各界期待。

2.2 物化處理法應用於含汞及戴奧辛污染土壤之處理

2.2.1 固化及穩定化法

固化及穩定化適用於處理元素汞和汞污染的土壤，此技術已被應用於實廠，利用物理和化學方法僅是減少有害物質接觸外界面積，降低流動減少滲透程度 (FRTR, 1998)，流程如圖 2-4 所示。採用固化和穩定化法整治汞污染案例如表 2-1 所述，一般穩定/固化添加物包括波特蘭 1 號水泥、矽酸鹽水泥、石灰及飛灰、硫化鈉/硫聚合物水泥 (SPC)、聚酯樹脂、磷酸鹽結合劑等其他專利配方，而皂土 (bentonite)、矽酸鹽類 (silicates) 及飛灰等則作為助凝劑。

以 BNL 公司的 Sulfur Polymer Stabilization/Solidification Process (SPSS) 處理程序為例 (圖 2-5 所示)，在第一階段穩定化過程中，將受污染土壤、粉狀 SPC 及少量的穩定劑進行混合，反應容器加熱至約 40°C，以加速硫化物形成反應。此外，為了防止形成可溶性的氧化態汞，反應容器可維持真空條件或通入惰性氣體條件下操作；第二階段的固化過程可適當添加其他固化劑等，在約 130°C 操作條件下將先前的混合物充分加熱，反應完成後即可得到均勻的熔融混合物，再將其傾入合適的模具中，使其冷卻形成固體廢棄物的形式。穩定固化過程中可能會因發熱反應而造成汞氣逸散或形成氧化物或氯化物 (HgCl 及 HgO 等)，廢氣必須再經冷凝回收、HEPA 過濾及活性碳捕集處理，而固定化後的結果通常需搭配封裝避免其中的汞齊揮發。

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

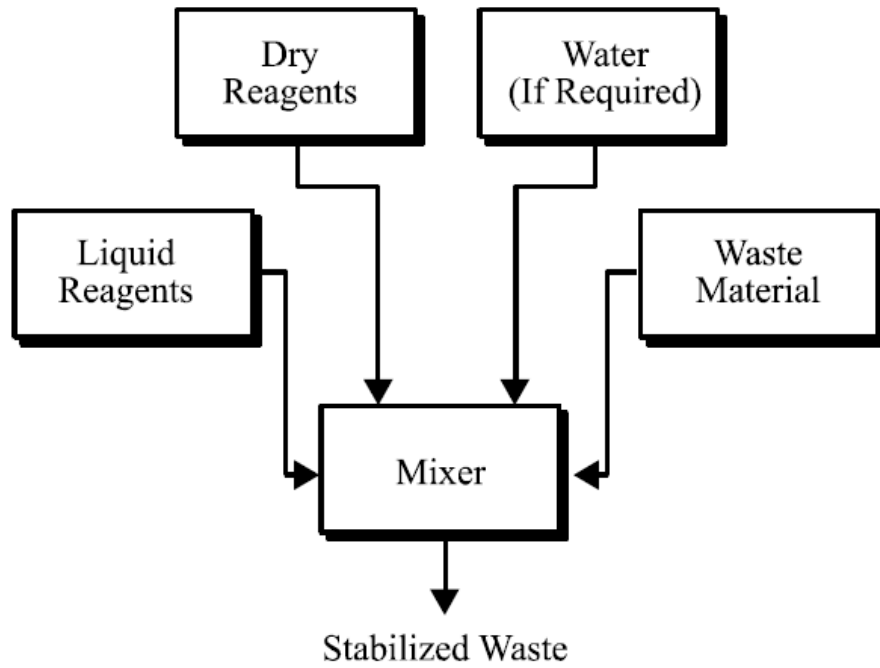


圖2-4 傳統固化和穩定化工法之處理流程(FRTR, 1998)

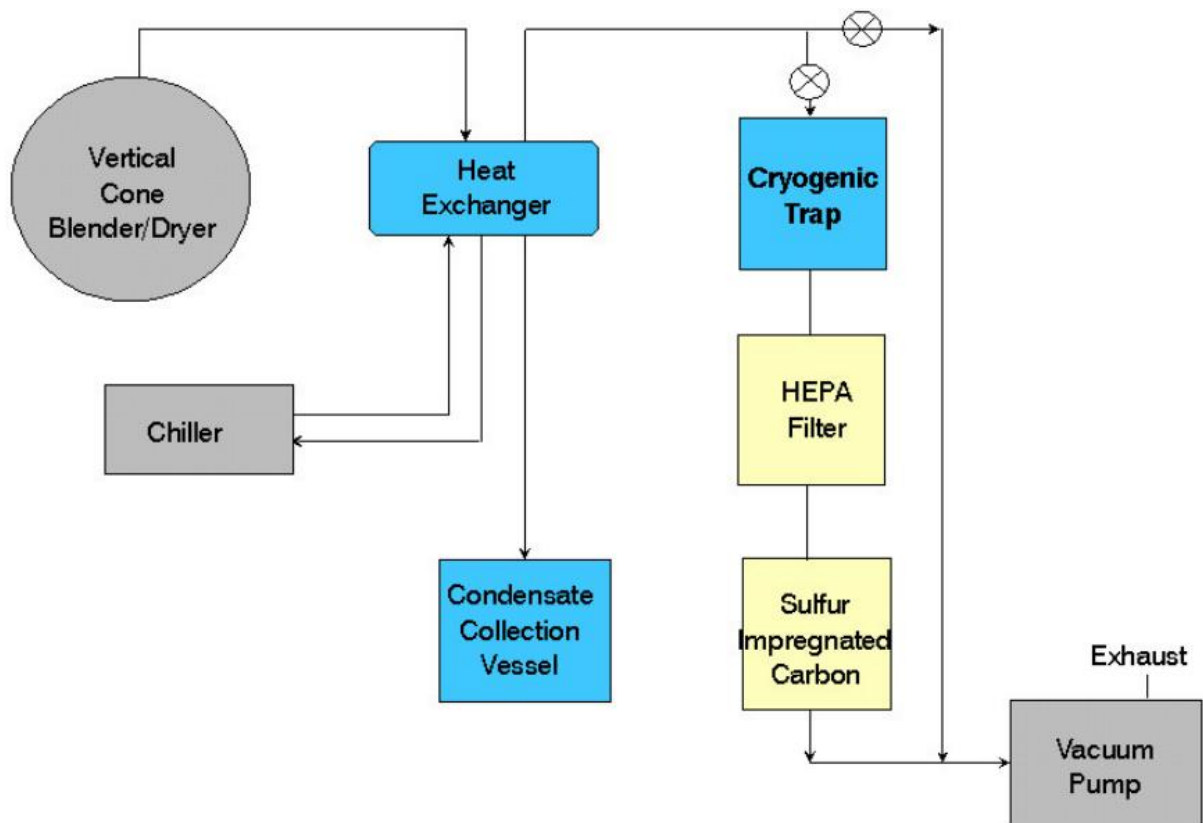


圖2-5 BNL 公司 SPSS 處理流程(Kalb et al., 2001)

表2-1 固定和穩定化法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度(mg/kg) 或可溶出性 (mg/L)	最終汞濃度(mg/kg)或可溶出 性(mg/L)	黏合劑或穩定化過程	參考文獻
Bunker Hill Mining and Metallurgical Complex, Idaho	Full	30,000 yd ³	0.2~65 mg/L [TCLP]	0.05~0.1 mg/L [TCLP]	使用專利的穩定劑	U.S. EPA. (2004)
Rocky Mountain Arsenal, Colorado	Full	26,000 yd ³	965 µg/L [TCLP] 4,300 mg/kg	0.024 mg/L [TCLP] 430~1,075 mg/kg	6%的水泥漿	Zhuang et al. (2004)
DOE Facility, Portsmouth, Ohio	Pilot	99 kg	1,060 mg/L [TCLP]	0.0012~0.0169 mg/L [TCLP]	DTC 聚合物	Innovative Technology Summary Report (1999)
Cleve Reber, Sorrento, Louisiana;October	Full	---	Not Available	0.2 mg/L [TCLP]	控制 pH	U.S. EPA. (2004)
Auto Ion Chemicals, Michigan	Full	17140 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Davie Landfill, Florida	Full	82100 yd ³	Not Available	Not Available	水泥	U.S. EPA. (2004)
Gulf Coast Vacuum Services, Louisiana	Full	20000 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Naval Surface Warfare Center, Dahlgren, Site 9	Full	---	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Savannah River (USDOE), OU 16, South Carolina	Full	4667 yd ³	Not Available	Not Available	Not Available	U.S. EPA. (2004)
Wyckoff/Eagle Harbor, Washington	Full	---	Not Available	Not Available	卜特蘭水泥(第二型)	U.S. EPA. (2004)
BNL, New York; November 2000	Pilot	200 kg	0.282 mg/L [TCLP]	NaDTC : 0.0139 mg/L[TCLP] Sulfide : 0.002 mg/L[TCLP]	卜蘭特水泥搭配 NaDTC 或是液態硫化物	Hulet et al. (2001)
LANL, New Mexico; September 1998	Pilot	0.45 kg	0.125 mg/L [TCLP]	0.0012 -0.0169 mg/L [TCLP]	水泥矽酸鈉	Bowerman et al. (2003)
Newmont Mining Corporation, Yanacocha, Peru	Pilot	10.35 kg	Not Available	0.009 - 0.039 mg/L [TCLP]	SPC 與硫化鈉作為催化劑	Innovative Technology Summary Report (1999)
BNL - Chemical Holes, New York	Pilot	330 kg	0.20 -0.91 mg/L [TCLP] 4,190 - 5,570 mg/kg [TWA]	0.0005 -0.016 mg/L [TCLP]	SPC 與專利的穩定劑	Kalb et al. (2001)
BNL - Chemical Holes, New York	Pilot	62 kg	Not Available	<0.0004 - 0.004 mg/L [TCLP]	SPC 與專利的穩定劑	Kalb et al. (2001)

2.2.2 土壤淋洗及酸萃取法

土壤淋洗及酸萃取主要用來處理異地的土壤和沉積物，本技術也已應用在實廠整治，土壤淋洗和酸萃取流程如圖 2-6 所示，採用土壤淋洗和萃取法整治汞污染案例如表 2-2 所述。在土壤淋洗的部分，是一種以水相為基底的過程，通常以水進行土壤淋洗，亦可使用酸或其他有機物輔助以增強分離效果。主要利用物理粒徑篩選程序，將易處理之砂土及難處理之粉/黏土分離，以降低處理難度，汞污染物會被優先吸附到土壤或沉積物中較細的部分，分離出的細顆粒土壤或沉積物再進一步固液分離後回收，過篩分離程序中產生之含汞廢水則以離心方式脫水成泥餅，廢水處理的常用方法包括離子交換和溶劑萃取(US EPA, 1997; FRTR, 1998)。

在易地酸萃取技術方面，若重金屬是以水溶性鹽類型態存在，即可以水為萃取劑，如鎳、銅及鋅等金屬的鹽類，配合稀酸或稀鹼調整 pH 值，便能以水去除之；而隨著 pH 值降低，重金屬的溶出效率增加，因此酸亦可做為萃取劑，常見的有硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸、醋酸、檸檬酸、草酸等(FRTR, 1995)。萃取時間取決於污染物類型、土壤質地及污染物濃度等特性，通常需 10~40 分鐘的停留時間。再利用水力旋流器進行固/液分離，固體物被轉移到沖洗系統，藉此去除夾帶的酸液和污染物。酸提取液及沖洗水可再與絮凝劑混合，如氫氧化鈉、石灰或其他專利配方等，藉由化學沉澱去除重金屬，亦可使用水相電解法把酸滲出液中的金屬污染物回收(FRTR, 2001)。此外，螯合劑亦可當萃取溶劑，螯合劑可與重金屬錯合而達到分離效果，常使用的螯合劑有 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)、DTPA (Diethylenetriamine pentaacetic acid)、NTA (Nitrilotriacetic acid) 及檸檬酸等(Peters,1999; Neale et al. 1997; DeDen et al. 2003)。

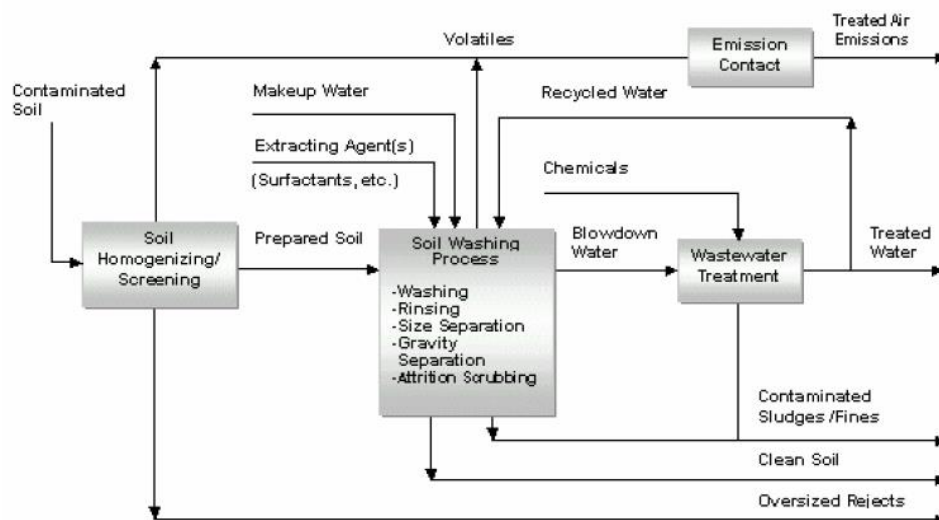


圖2-6 Model of a soil washing system (FRTR, 2001)

表2-2 土壤淋洗及酸萃取法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度 (mg/kg)或可溶出 性 (mg/L)	最終汞濃度 (mg/kg)或可溶出 性(mg/L)	處理程序	參考文獻
King of Prussia Superfund Site, Winslow Township, New Jersey	Full	13,570 yd ³	100 mg/kg	1 mg/kg	土壤洗滌，篩選，分離和泡 沫浮選	FRTR(1995) FRTR(1998)
Georgia-Pacific Chlor-alkali plant, Bellingham, Washington	Full	3,300 lbs/day	60,000 mg/kg	150 mg/kg; <0.025 mg/L [TCLP]	使用酸萃取	Selby et al.(2004) Universal Dynamics. (1994) Universal Dynamics. (2004)
Harbauer Facility, State of Bavaria, Germany	Pilot	62 tons	875 mg/kg; 0.082 mg/L [TCLP]	<20 mg/kg; 0.006 mg/L [TCLP]	由土壤淋洗整治列車組成： 利用真空蒸餾處理土壤細粒 料	EPA Office of Research and Development. (1996)
New York/ New Jersey Harbor Sediment Treatment; March 1999	Pilot	700 yd ³	3.1 mg/kg	0.3 mg/kg	土壤淋洗包括預處理，曝 氣，泥沙淋洗	BioGenesis Enterprises, Inc.(1999) Jones et al.(2001)
Kai Tak Approach Channel, Hong Kong	Pilot	800 liters	0.73 mg/kg	0.08 to 0.25 mg/kg	土壤淋洗是由預處理、曝 氣，而沉積物淋洗，使用螯 合劑和界面活性劑組成。	DeDen et al.(2003)
BF Goodrich, Calvert City, Kentucky	Pilot	---	110,000 mg/kg	220 mg/kg; <0.025 mg/L [TCLP]	使用酸萃取	Selby et al.(2004) Universal Dynamics. (2004)
Pioneer Chlor-Alkali, St. Gabriel, Louisiana	Pilot	---	55,000 mg/kg	50 mg/kg; <0.025 mg/L [TCLP]	使用酸萃取	Selby et al.(2004) Universal Dynamics. (2004)

2.2.3 溶劑抽出處理法

國外文獻指出高極性的有機溶劑、低分子量的醇類、植物油、表面活性劑及 cyclodextrins 等可做為土壤有機污染物整治之洗滌溶劑，有效萃取土壤中多環芳烴 (PAHs)、戴奧辛及其他高疏水性污染物(Freeman and Harris, 1995; Khodadoust et al., 2000; Brusseau et al., 1994; Yeom et al., 1996; Isosaari et al., 2001)。溶劑抽出處理法的處理效率取決於土壤性質及污染物的種類，可採用多階段及不同洗滌溶劑進行萃取，能有效增加萃取效率(Khodadoust et al., 2005)。萃取處理後須再藉紫外線、TiO₂、臭氧等脫氯程序後才能進一步去除污染物的毒性，此外溶劑的蒸餾再生使用及微量的有毒溶劑殘留於土壤有機質中，亦是不容忽視的問題(Isosaari et al., 2001; Ahn et al., 2007)。

圖 2-7 為溶劑抽出處理流程，將受 PCB 及戴奧辛之污染土壤填充至抽出塔中，注入溶劑，將污染物自土壤分離後，將溶劑排出即可得到乾淨之土壤。含 PCB 之排出溶劑可利用精製設備回收再利用，濃縮後之 PCB 再以其他方式進行處理，土壤處理後殘留之溶劑經氣化後亦可回收再利用。模組驗試結果顯示 PCB 原濃度為 91~4,600 mg/kg 之污染土壤，處理後濃度降至 0.17~50 mg/kg，去除率為 98.2~99.9%；戴奧辛類污染物原濃度為 800~100,000 pg TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降為 5.0~1,600 pg TEQ/g，去除率為 98.4~99.8%(榮藤徹等，2003)。

2005 年 4 月日本東京都大田區大森南四丁目戴奧辛類污染土壤採用溶劑抽出處理法，即利用該設施使用溶劑將土壤與污染物分離，分離後之污染物再送到東京 PCB 廢棄物處理設施，使用蒸氣加熱分解與鹼劑脫氯技術進行無害化處理。2006 年 3 月該場址完成整治，並將整治設施移除，處理後之土壤其戴奧辛類檢測值平均濃度為 90 pg-TEQ/g，已低於法規標準，於 2006 年 6 月公告解除土壤污染場址，實際處理費用每公噸約 9.8 萬日圓(日本東京都環境局，2006)。

2.2.4 濕式氧化游離法

過氧化氫（氧化劑）在加溫加壓（150~200°C、1~2 Mpa）之條件下進行反應會分解生成 OH 自由基，藉由 OH 自由基之氧化力，將土壤中戴奧辛類污染物進行氧化分解（如圖 2-8 所示）。模組試驗結果顯示於反應溫度 185~200°C、氧化劑添加量 250~500 mg 之條件下，戴奧辛類污染物原濃度達 1,700~2,300 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度大幅下降為 13~39 pg-TEQ/g (日本環境省，2007)。

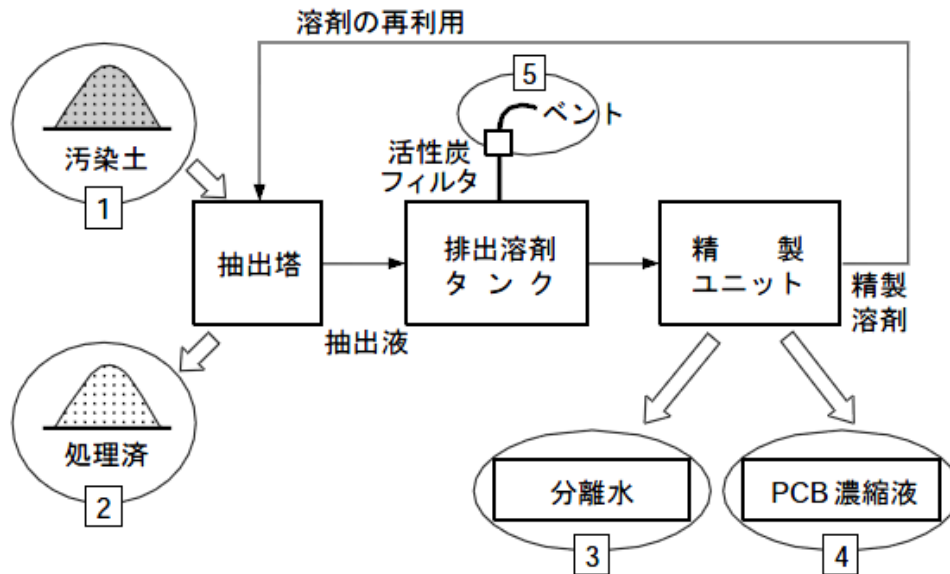


圖2-7 溶劑抽出處理流程(栄藤徹等，2003)

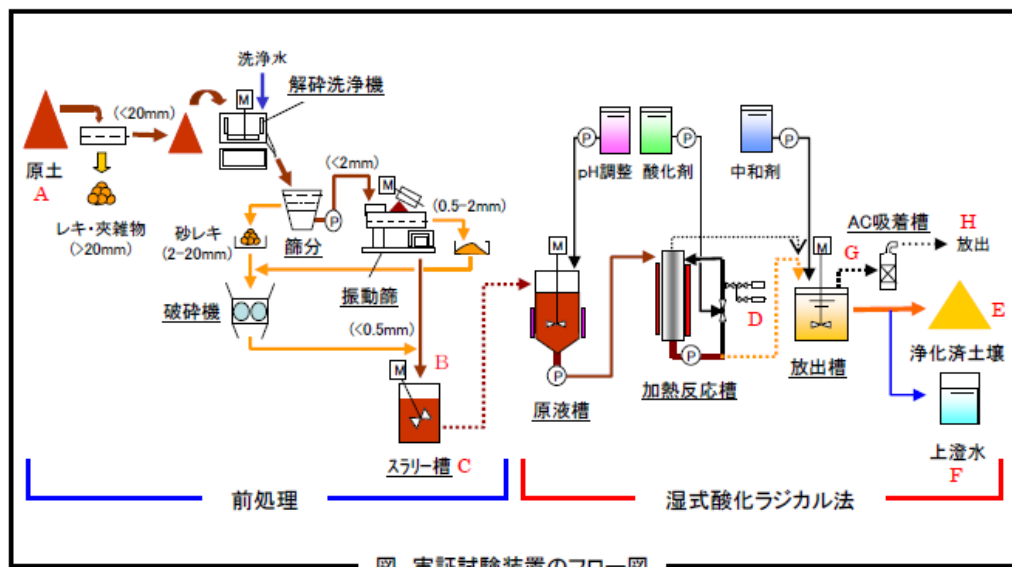


圖 實証試験装置のフロー図

A: 原土 B: 解砕後土壌 C: 解砕後土壌排水 D: 途中経過土壌 E: 処理済土壌 F: 処理後上澄水 G: 吸着槽入口ガス H: 吸着槽出

圖2-8 濕式氧化游離法處理流程(日本環境省，2007)

2.2.5 金屬鈉脫鹵化技術

針對污染土壤進行粒徑調整、乾燥之前處理工程後，添加金屬鈉與觸媒，並進行粉碎、混合攪拌，在不加熱、缺氧及常壓條件下，戴奧辛類污染物與鈉接觸後，會將戴奧辛類化合物中之氯與氫進行置換，使其無害化(Bölsing, 2000)，金屬鈉脫鹵化反應系統如圖 2-9 所示。金屬鈉添加量 0.05~0.5%、觸媒添加量 0.05%、

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

粉碎混合時間 30 分鐘、養護時間 30~60 分鐘之條件下，戴奧辛污染物原濃度 4,800 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降為 2.3~17 pg-TEQ/g (岡田俊也等，2003)。目前該技術已成功應用於日本港灣受戴奧辛污染之土壤整治工程(国土交通省北陸地方整備局新潟港灣空港技術調査事務所，2005)。

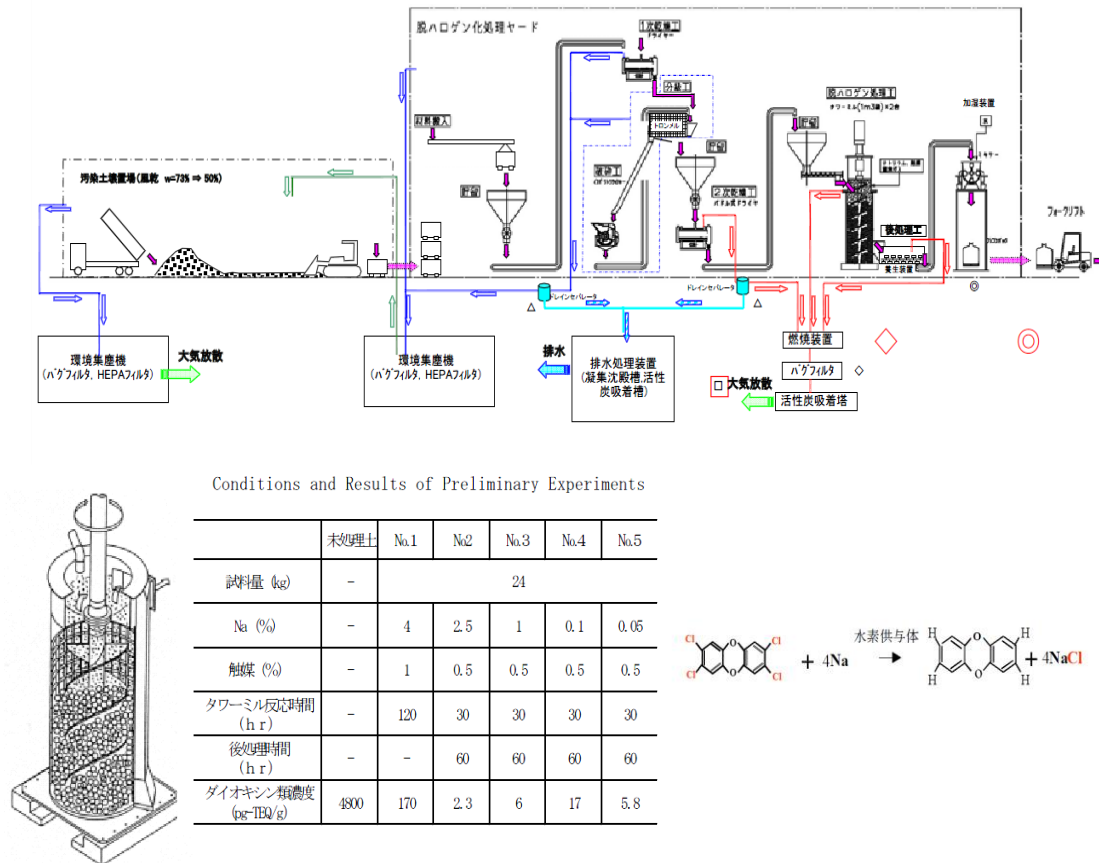


圖2-9 金屬鈉脫鹵化技術處理流程(岡田俊也等，2003)

2.2.6 Base Catalyzed Decomposition (BCD)

鹼性催化分解法在 90 年代主要應用於處理絕緣油中之多氯聯苯，處理程序如圖 2-10 所示，通過添加油料（重燃料油或精煉的石蠟油）、鹼劑（氫氧化鈉或碳酸氫鈉）和催化劑（專利技術）進行化學反應程序，將污染物中的氯原子取代，降解為較不具危害性或無危害性的物質(CMPS&F，1997)。近年來 BCD 結合熱處理，藉由 100~350°C 條件下所產生的高活性氫原子將難分解的鹵素污染物可進行脫氯反應(UNEP, 2004)。油料和催化劑可以回收重複使用，化學反應所產生的氣體自反應槽排出後，經冷凝，並以活性碳進行處理。處理後的土壤經水洗，移除殘留的添加劑，於脫水後即可回填於場址內。本技術最著名的整治案例為澳洲

雪梨 2000 年奧運場地 Homebush Bay 之含戴奧辛土壤整治工作，熱處理溫度則需提高至 350°C。

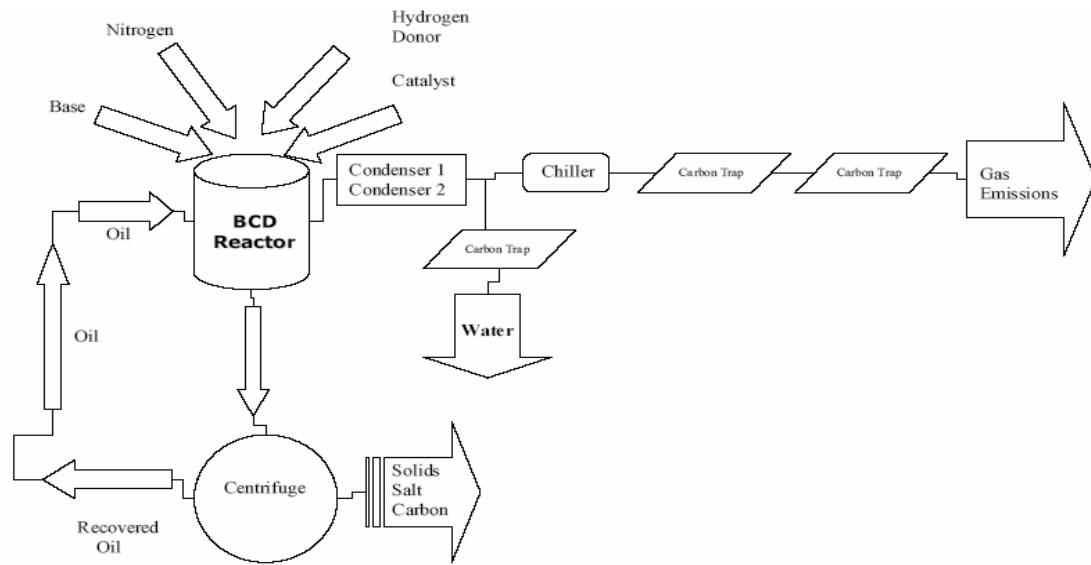


圖2-10 BCD 處理技術流程(UNEP, 2004)

2.3 熱處理程序

熱處理技術乃利用高溫所產生的一些物理或化學作用，如揮發、燃燒、熱解，將土壤中的有毒物質去除或破壞的過程。熱脫附、乾餾、焙燒(Washburn and Hill, 2003)是三種常見的離地熱處理方法，常用來處理受汞污染的土壤、沉積物和廢棄物，由於耗能高，所以低溫熱處理技術應列為優先考量之選項。

2.3.1 玻璃化處理法

玻璃化處理法是一種高溫處理技術（1,600~2,000°C），用於固體污染物及土壤，以電力產生足夠的熱能以熔融含有矽成分的土壤，使污染物與土壤形成玻璃熔渣以達減容及永久安定化，玻璃化法常用來現地和易地處理汞污染土壤和沉積物，且這項技術已用在實廠和模廠處理，圖 2-11 及圖 2-12 為典型的現地和易地玻璃化處理系統，採用玻璃化處理法整治汞污染案例如表 2-3 所述。實場整治案例顯示玻璃化處理法單一的處理區域可達 1,000 噸，處理深度為 20 英尺(USEPA, 1997b)。在玻璃化的過程中，部份汞或其他揮發性金屬逸散，必須再經捕集及回收處理。玻璃化處理法的優點是可同時處理重金屬及持久性有機污染物（PCB、PCDD/Fs）等複合式污染型態的污染場址；但缺點是處理成本較高，估計每公噸之處理成本為 375~425 美元。土壤水份含量增加時，處理費用也隨之上升(FRTR, 1998)。

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

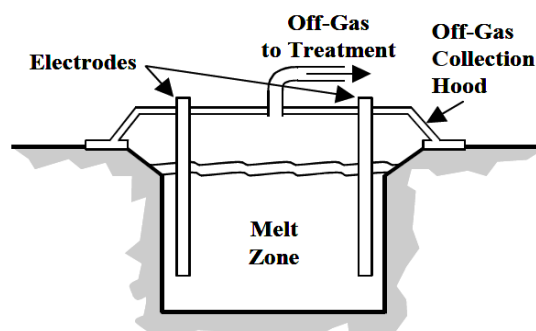


圖2-11 Model of a vitrification system (USEPA, 2002)

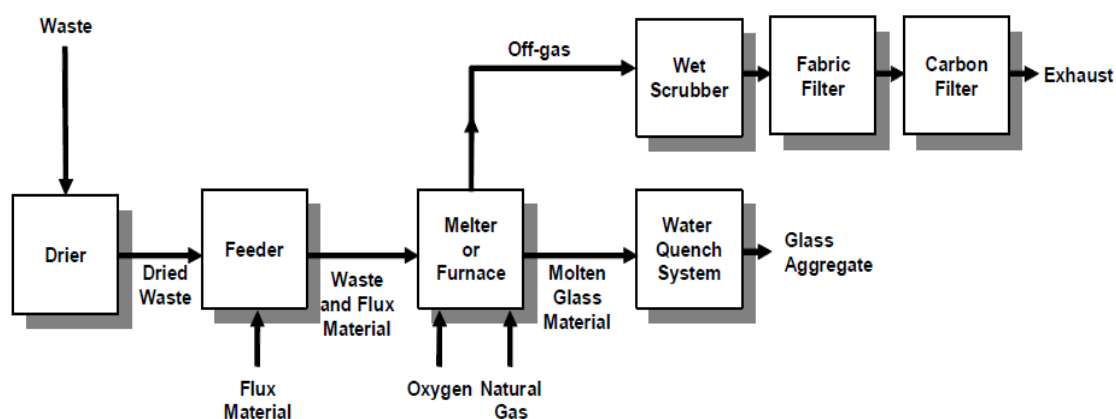


圖2-12 Typical ex situ vitrification system (USEPA, 2004)

表2-3 玻璃化處理法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度 (mg/kg)或可溶 出性 (mg/L)	最終汞濃度 (mg/kg)或可溶 出性(mg/L)	處理程序	參考文獻
Parsons Chemical/ETM Enterprises Superfund Site, Grand Ledge, Michigan	Full	3,000 yd ³	2,220~4,760 μg/kg	< 40 μg/kg	玻璃化	FRTR (1998)
Lower Fox River, Green Bay, Wisconsin	Pilot	3,000 yd ³	< 0.001 μg/kg	< 0.0025 μg/kg	離地玻璃 化反應爐 技術	U.S. EPA (2004)
Science and Technology Application research (STAR) Center, Idaho Falls, Idaho	Pilot	3,000 yd ³	Not available	Not available	電漿爐體 過程	U.S. Department of Energy. (1998)

2.3.2 熱脫附處理法

(一) 熱脫附技術應用於汞污染方面

熱脫附 (Thermal desorption) 係於密閉室內加熱，利用足夠的溫度與時間，從土壤或遭受污染之處理物表面或孔隙中揮發出污染物，以載流氣體帶出污染物。

其原理及機制係利用熱能使土壤中揮發性及半揮發性污染物自土壤中脫附、分解、裂解、污染物藉由熱處理系統之相轉換(固相-氣相)後，在利用後段冷凝回收或活性碳吸附後進行後續處理。因此熱脫附屬於物理處理程序，此方法的特點為利用適當的溫度、能量及不昂貴的載流氣體（如：二氧化碳、氮氣、水蒸氣），將有機化合物轉為蒸氣態，轉成蒸氣態的有機化合物即可利用後燃燒室予以焚化去除，適合就地現場著手改善，且可永久解決土壤污染問題。採用熱脫附處理法整治汞污染案例如表 2-4 所述。由於汞在一大氣壓下的沸點為 350°C，適用熱處理，熱脫附裝置中使用高溫將污染介質中的汞轉換成氣態，故尾氣必須再做收集和處理(FRTR, 2001; USEPA, 1997)。

熱脫附的主要組成有前處理和材料處理單元、脫附裝置後處理及廢氣處理單元，圖 2-13 及圖 2-14 為典型的熱脫附處理系統及實場旋轉窯熱脫附處理設施。熱脫附系統之前處理包含去除多餘的物質（如：塑膠或是橡膠）、脫水以達到適當含水量，經前處理的廢棄物置於熱脫附裝置中，加熱揮發廢棄物中所含的汞，熱脫附裝置的類型包括直燃式旋轉窯和間接加熱螺桿或螺旋系統，旋轉滾筒的轉動或螺旋進料器的攪拌可促進混合和均勻受熱，典型的汞去除操作溫度範圍介於 320~720°C (FRTR, 2001)。熱處理不只被應用在實廠去除含汞土壤和廢棄物的中間處理，更常用來處理揮發性和半揮發性有機污染物，如多氯聯苯（PCBs）、多環芳香烴（PAHs）及農藥等。熱處理法的優點是可同時處理重金屬及持久性有機污染物等複合式污染型態的污染場址(USEPA, 2004; EPA REACH IT, 2006)。

熱處理裝置所產生的廢氣可藉由濕式洗滌塔或袋濾式集塵器去除顆粒物質，尾氣再經冷凝收集液態汞，剩餘的尾氣通過後續的空氣污染防制設備，例如活性碳吸附塔，捕捉殘留的汞。若廢氣中仍含有大量的有機污染物，則可採用二次燃燒室或觸媒催化氧化處理後再排放到大氣中，任何空氣污染防制設備皆需進行定期的性能測試，以確保汞不會洩漏(FRTR, 2001; Washburn et al., 2003; ITRC, 1998)。

蒸餾或焙燒的過程與熱脫附類似，只是沒有攪拌功能(ITRC, 1998)，圖 2-15 為典型汞蒸餾系統，主要組成包括蒸餾反應爐、冷凝器、活性碳吸附劑及真空馬達，受汞污染土壤放置於蒸餾反應爐中，反應器通常操作在 425~540°C 之間，處理過程中可藉由操作在真空條件下，進一步降低汞的沸點，從而允許反應器操作在較低的溫度，達到降低系統耗能之目的。此外，在真空操作條件下，所產生的廢氣量較小，蒸餾系統後方先通過冷凝器將尾氣溫度降至 10°C 以下，以有效收集液態汞，殘留的汞蒸氣則以疏含浸活性碳吸附塔進行處理(Washburn et al., 2003)。

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

表2-4 熱脫附處理法整治汞污染案例整理

場址名稱	規模	處理量	初始汞濃度 (mg/kg)或可溶 出性 (mg/L)	最終汞濃度(mg/kg)或 可溶出性(mg/L)	熱處理程序	參考文獻
Lipari Landfill, OU3, Pitman, New Jersey	Full	80,000 tons	N/A	<0.2 mg/L [TCLP]	低溫熱脫附：直接加熱旋轉窯、袋式集塵 器、氧化劑、酸性氣體吸收劑	U.S. EPA. (2002)
Site B (site name and location confidential) , Western U.S.	Full	26,000 tons	0.16 mg/kg	<0.12 mg/kg	低溫熱脫附：進料系統、旋轉式乾燥機、 袋式集塵器、熱氧化劑、冷凝、酸性氣體 洗滌塔	U.S. EPA. (2003)
Harbauer Facility, State of Bavaria, Germany	Pilot	62 tons	780~1080 mg/kg ³ 53.5~97.3 µg/L [TCLP]	16.2~18.7 mg/kg ³ 0.6~14.6 µg/L [TCLP]	由土壤淋洗和高真空熱脫附整治組成，熱 脫附系統包括：旋轉式烘乾燥機、間接加 熱真空蒸餾反應器、冷凝器和尾氣處理裝 置	U.S. EPA. (1996)
BNL Chemical Holes, Upton, New York; 2001	Pilot	1.3 tons	8~5,510 mg/kg 0.2~1.4 mg/L [TCLP]	<10 mg/kg non-detect to 0.008 mg/L [TCLP] <1 to 29 µg/m ³ [air emissions]	高真空旋轉熱脫附系統：間接加熱系統、 高真空旋轉蒸餾、冷凝器、高效率微粒空 氣(HEPA)過濾器和活性炭吸附塔	U.S. Department of Energy Office of Science and Technology.(2002)
Chlor-alkali Plant, Houston, Texas	Pilot	1 ton	1~350 mg/kg	0.01~0.7 mg/kg	高真空旋轉熱脫附系統、冷凝器、 HEPA 過濾器和碳吸附劑	EPA REACH IT(2006)
Metals Recycling Site, Claypool, Arizona	Pilot	0.5 tons	500~1,260 mg/kg	0.07~5.9 mg/kg	高真空旋轉熱脫附系統冷凝器、 HEPA 過 濾器和碳吸附劑	U.S. Department of Energy Office of Science and Technology.(2002)
Pipeline Metering Site, Louisiana	Pilot	0.5 tons	5~5,770 mg/kg	0.02 to 1 mg/kg	高真空旋轉熱脫附系統由以下部分組 成：材料處理單元、間接加熱、高溫、高 真空旋轉蒸餾、冷凝器、 HEPA 過濾器 和碳吸附劑	U.S. Department of Energy Office of Science and Technology.(2002)
Mercury Recycling site, Pennsylvania	Full	7 ton/day	Not Available	<20 µg/L [TCLP]	高真空汞蒸餾反應器	EPA REACH IT(2006) Bethlehem Apparatus Company, Inc.(2006)

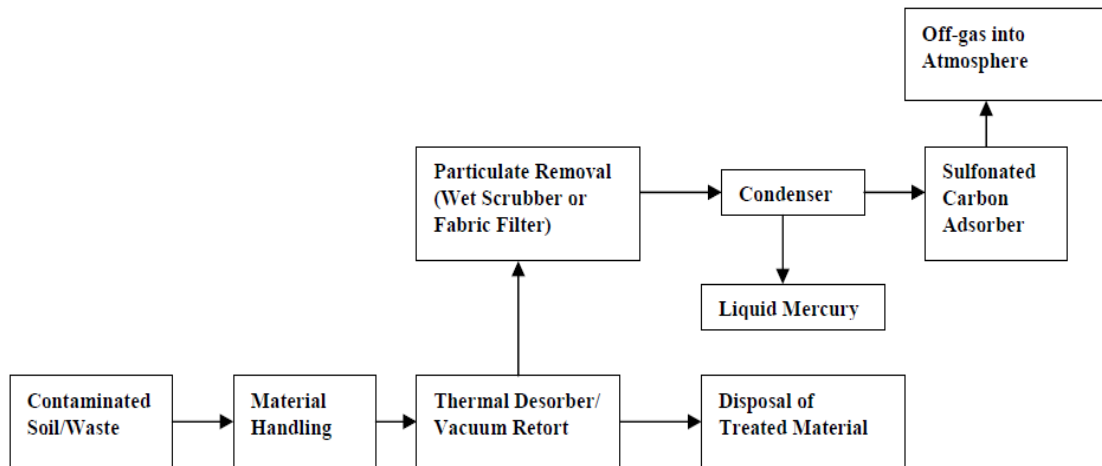


圖2-13 Model of a thermal desorption or retort system (USEPA, 2004)

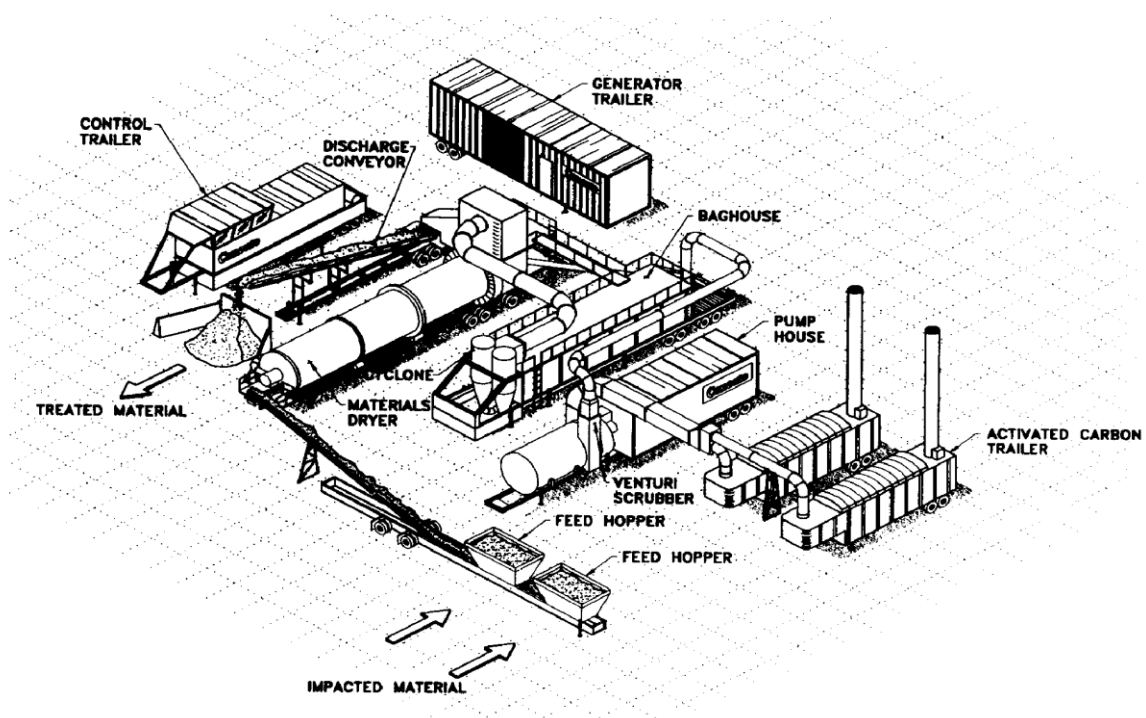


圖2-14 實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖(USEPA, 1997)

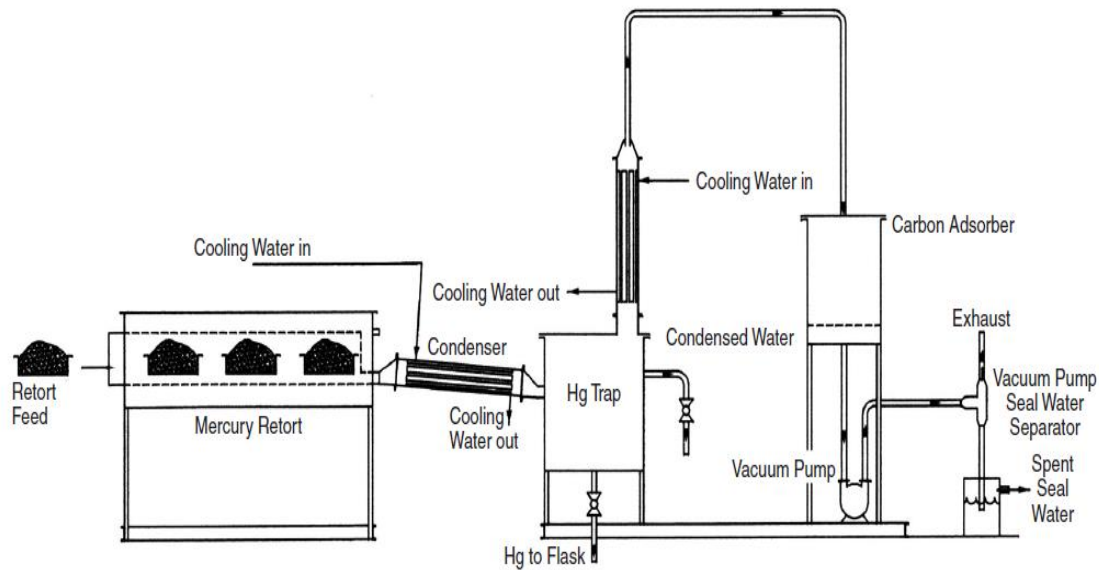


圖2-15 簡易蒸餾模組示意圖(Washburn et al., 2003)

目前商業化的真空蒸餾熱處理系統包括 SepraDyne-Raduce 及 Harbauer 處理技術（如圖 2-16 及圖 2-17），兩者均採用間接加熱式之真空旋轉窯處理設備，在 SepraDyne-Raduce 技術方面，操作溫度的範圍介於 600~750°C 之間，真空度 20 inHg 以下，每一批次處理時間依據廢棄物特性及汞濃度範圍約 180~300 分鐘，能有效處理高濃度汞污染土壤（>260 ppm）至低於 10 ppm 以下。由於在高溫及真空操作條件下，亦能有效破壞持久性有機污染物，如戴奧辛及 PCB 等，且在真空缺氧條件下，戴奧辛不易在尾氣中生成。空氣污染防制設備包含冷凝裝置、旋風集塵器、活性炭吸附設備，並搭載一套水處理裝置，利用化學沉澱和水力離心器將液態汞分離(Morris et al., 2002)。Harbauer 處理技術方面，旋轉窯直徑為 3 公尺，長度為 10 公尺，轉速約 10 rpm，操作溫度約 380°C，真空度在 100~200 hPa 之間，操作真空條件可有效降低汞沸點，導致更多汞及其化合物從土壤中有效地除去，且能耗更低。空氣污染防制設備包括冷凝裝置、集塵器及活性炭吸附設備，由於產生的廢氣量小，約 90%的汞可被冷凝回收(USEPA, 1996)。

Chang et al. (2006)以熱脫附處理高濃度污染土壤（如圖 2-18 所示），操作條件為溫度 650~750°C 停留時間 1~3 個小時，經 750°C 停留時間 2 個小時殘餘濃度可達管制標準，而 750°C 停留時間 3 個小時為最佳熱脫附條件。若使用 In-situ thermal desorption 處理 Ottawa 受汞污染土壤，發現操作溫度在 244~259°C 下，汞的去除效率可達 99.8% (Kunkel et al., 2006)。低溫熱脫附的應用方面，在實驗室規模系統汞減少量約 32%，模場規模汞在土壤中的去除效率於 440K 時達 60~70% (Kucharski et., 2005)。當熱脫附溫度大於 400°C，汞的殘餘濃度可降至管制標準且

隨著時間和溫度的提升去除效率也會提升。因此找到一個較低的操作溫度和較佳的停留時間且能達到低於管制標準和良好的去除效率是土壤整治技術中要積極追求的目標。

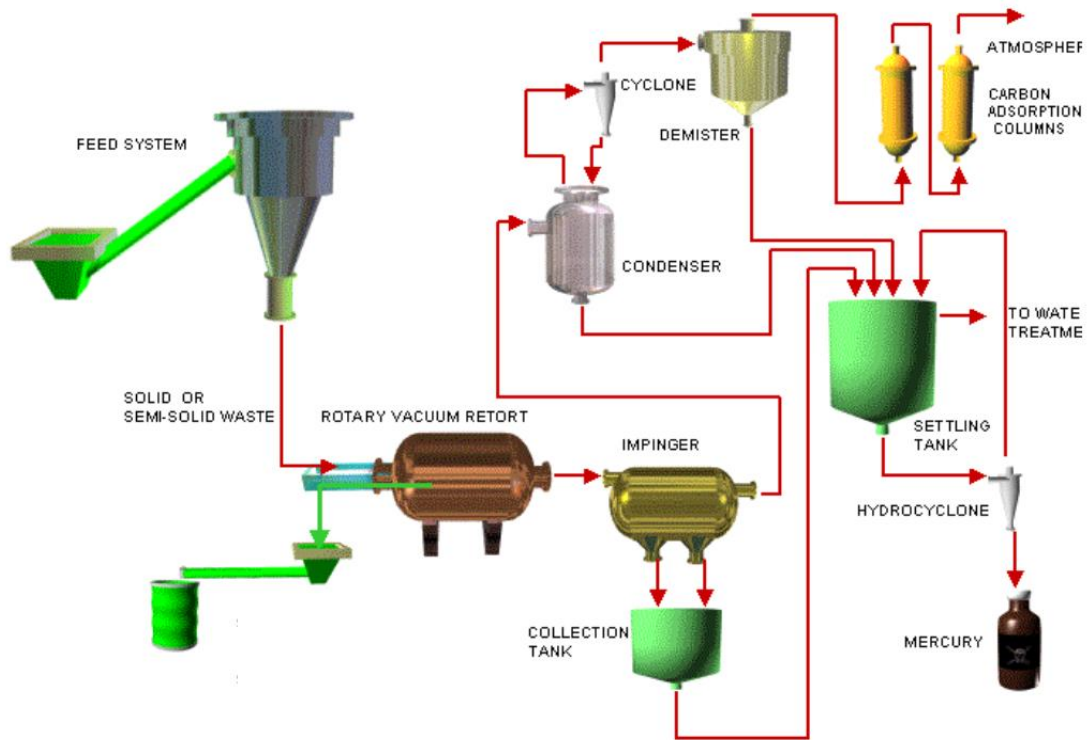


圖2-16 SepraDyne-Raduce 真空旋轉蒸餾處理流程(USEPA, 1996)

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

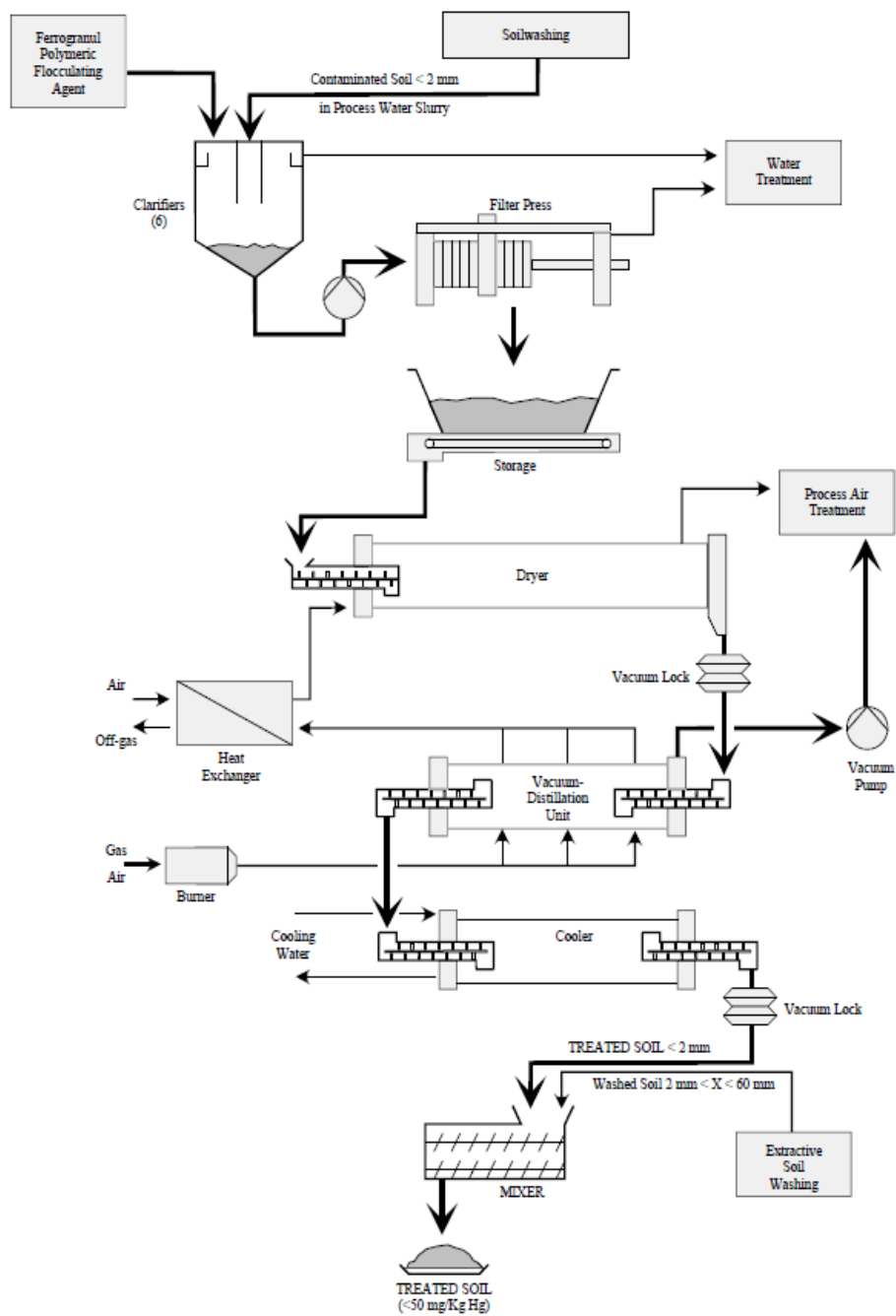


圖2-17 Harbauer 真空旋轉蒸餾處理流程(USEPA, 1996)

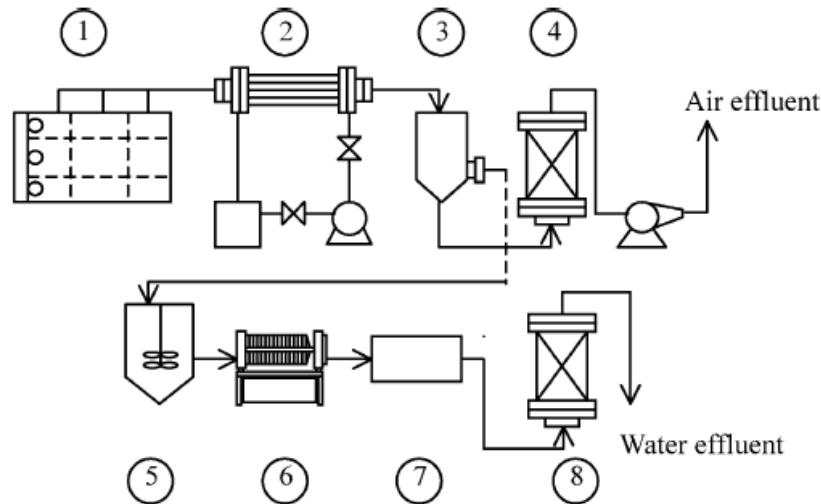


圖2-18 現場處理汞污染土壤熱脫附系統 (Chang et al., 2006)

綜合國外相關文獻及實場操作經驗，歸納影響熱處理效能和操作成本的因素有下列幾項，分述如下

- (1) 土壤類型：沙質土壤相較於粉質粘土更適合於熱處理。較細的土壤和土壤腐殖酸含量高，需要較長的處理時間，從而導致單位成本增加。此外，過多的有機物含量可能存在爆炸的危險(Blanchard et al., 1997; FRTR, 2001)。
- (2) 土壤粒徑：在大顆粒的存在下，可能會損害或加熱元件的燃燒氣體和介質之間的熱傳遞(USEPA, 2002)。
- (3) 水分含量：水分含量若高於 20%以上，則必須先經過前處理（脫水或乾燥物料混合）。而前處理會增加整體的處理時間，導致較高的處理費用(Blanchard et al., 1997)。
- (4) 停留時間：廢棄物中的汞濃度較高，需要較長的滯留時間以符合相關法規標準。但長停留時間將導致較高的處理費用(ITRC, 1998)。
- (5) 操作溫度和壓力：元素汞的沸點是 356°C，一般反應器操作溫度範圍從 320~700°C，若在 100~200 kPa 的真空條件下操作，可增加土壤中汞的脫附效能，從而允許反應器操作在較低的溫度，達到降低操作成本之目的(OSTI, 2002; FRTR, 2001; USEPA, 1996)。

(二) 熱脫附技術應用於戴奧辛污染方面

除前述之熱脫附技術去除土壤中汞化合物之外，傳統處理土壤戴奧辛污染之方法為高溫熱處理法，在有氧狀況下一般處理溫度高達 1,000°C（二次燃燒室），

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

戴奧辛的破壞去除效率可達 99.9%或更高，但所需的處理成本高，後續新穎熱處理技術大多以間接熱脫附及 SCWO 處理技術搭配後續的戴奧辛類污染物無害化技術，包括熔融固化、添加金屬鈉脫氯、水蒸氣分解、加熱氧化/還原、濕式氧化游離等方式。熱脫附法用於將附著於固體物質之有害性有機污染物揮發，脫附後的有機物需要利用其他系統再處理。熱脫附系統包括廢棄物預先處理及進料單元，熱脫附室、排氣冷凝、分離及處理系統。熱脫附系統將污染物自土壤中分離出來，在熱脫附室加熱，將水分、有機物及部分金屬揮發，藉由氣流或真空系統將揮發後的水分及污染物送入廢氣處理系統。本文僅針對有實場處理經驗之熱脫附技術進行介紹，提供未來國內土壤污染整治工作之參考，分述如下：

1. 間接熱脫附技術 (TPS) 結合熔融固化 (GeoMelt) 之處理法

間接熱脫附技術 (TPS) 結合熔融固化 (GeoMelt) 之處理程序，如圖 2-19 所示，污染土壤在減壓之環境下以 600~700°C 之溫度間接加熱，使戴奧辛類污染物自土壤揮發、分離，排氣中所含之戴奧辛類污染物再以水洗處理凝集成污泥，後續的熔融固化技術是將含戴奧辛類污染物之凝集污泥通電，以高熱進行熔融固化，使戴奧辛類污染物進行分解、無害化(Nakashima et al., 2007)。2004 年 3 月該技術已成功應用於大阪府豐能郡能勢町地區受戴奧辛類污染土壤的整治工程，TPS 技術在 700°C 溫度下，以 2 ton/hr 之處理速度處理戴奧辛類污染物原濃度為 1,600~6,400 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降為 10 pg-TEQ/g 以下；而熔融固化技術則可將原濃度為 2,900 pg-TEQ/g 之污泥餅，經處理後成為熔融固化物，其戴奧辛類污染物濃度低於可定量之最低濃度(日本環境省，2003)。

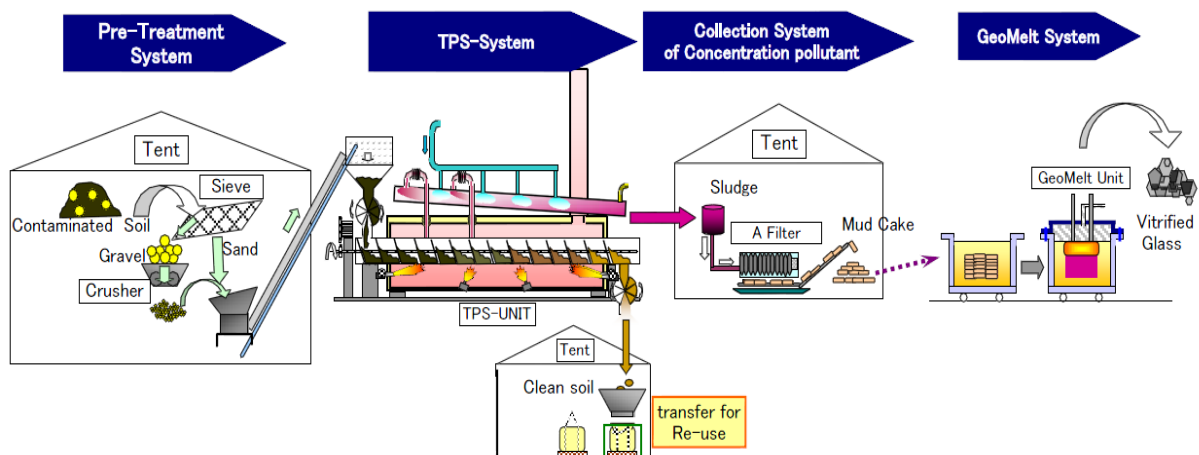


圖2-19 間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程(Nakashima et al., 2007)

2. 間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理法

間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理程序如圖 2-20 所示，污染土壤以

400~700°C 之溫度間接加熱，使戴奧辛類污染物自土壤揮發分離，間接熱脫附工程以 660°C、水蒸氣分解工程在 1,100°C 及 10~19 kg/hr 之處理速度下，戴奧辛類污染物原濃度 1,500~350,000 pg-TEQ/g 之污染土壤樣品，處理後濃度降為 2.0~35 pg-TEQ/g。而抽出之氣體再以 1,100°C 水蒸氣進行 3 秒鐘以上之間接加熱，戴奧辛類污染物會行熱分解反應，經水蒸氣分解後的煙道戴奧辛排氣濃度為 0.017~1.1 ng-TEQ/Nm³，再經濕式洗滌塔及活性碳處理後則可降至 0.0040~0.045 ng-TEQ/Nm³ (日本環境省，2003)。

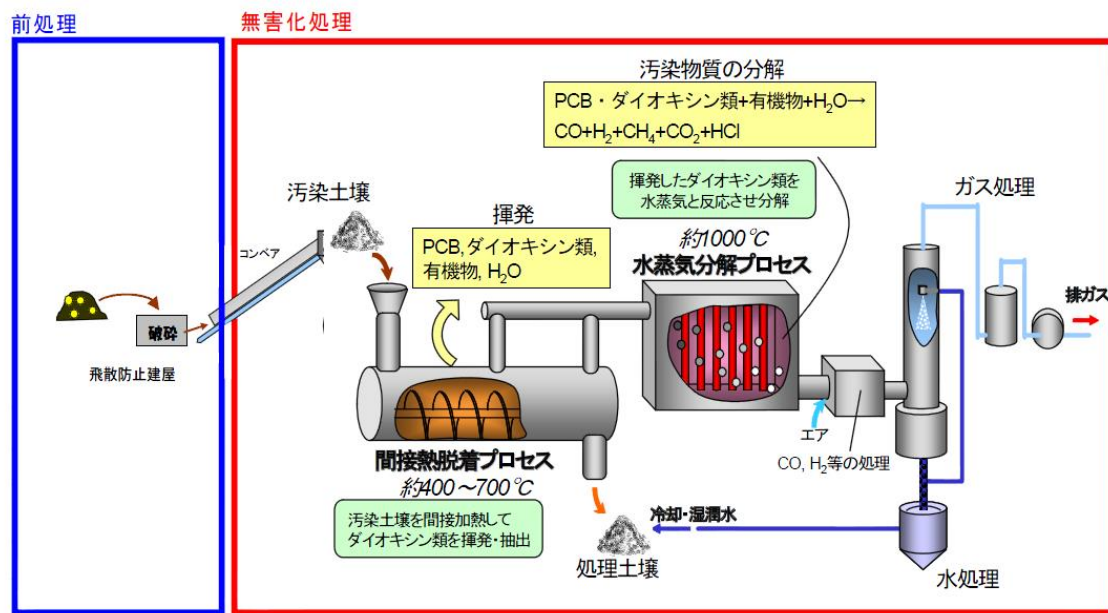
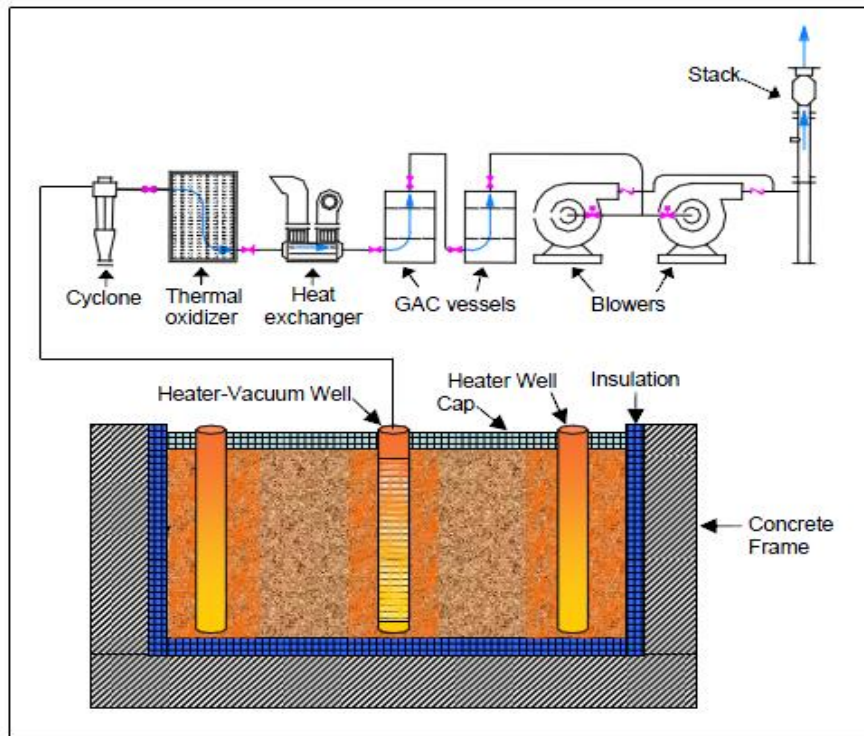


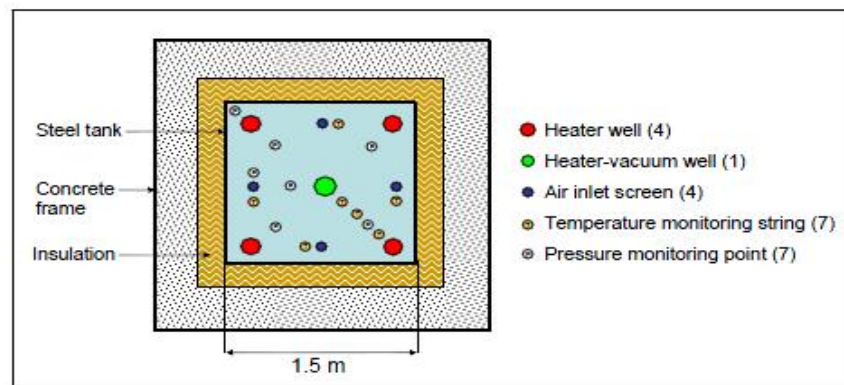
圖2-20 間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理流程(日本環境省，2003)

3. In-Pile Thermal Desorption & In Situ Thermal Desorption

ISTD 和 IPTD 皆以熱傳導加熱（Thermal conduction heating, TCH）系統搭配蒸汽回收處理系統，差別在於不同的「現場類型」進行熱脫附處理程序(Heron et al., 2010)，如圖 2-21 及圖 2-22 所示。IPTD/ISTD 藉由將加熱井（Heater well）及氣流抽引井(Heater-vacuum well)以垂直或水平陣列方式裝設在受污染的土壤場址，加熱井的溫度可達 1500°F，廢熱可再回收使用，降低電力成本。由圖 2-23 之測試參數及實廠測試剖面圖顯示加熱井之間的溫度分布必須在 325°C 才有利於戴奧辛類化合物的脫附/熱解（在缺氧的情況下），再藉由氣流抽引將揮發後的水分及污染物送至廢氣處理系統。IPTD 技術已應用於清理越南峴港機場附近受戴奧辛污染的區域(Sorenson et al., 2011)，由於該系統可長時間操作，適於極高濃度的戴奧辛污染場址整治（如表 2-5 所示）。



IPTD Testing Setup and Principle.



IPTD Cell Plan View.

圖2-21 IPTD testing setup and principle (Heron et al., 2010)

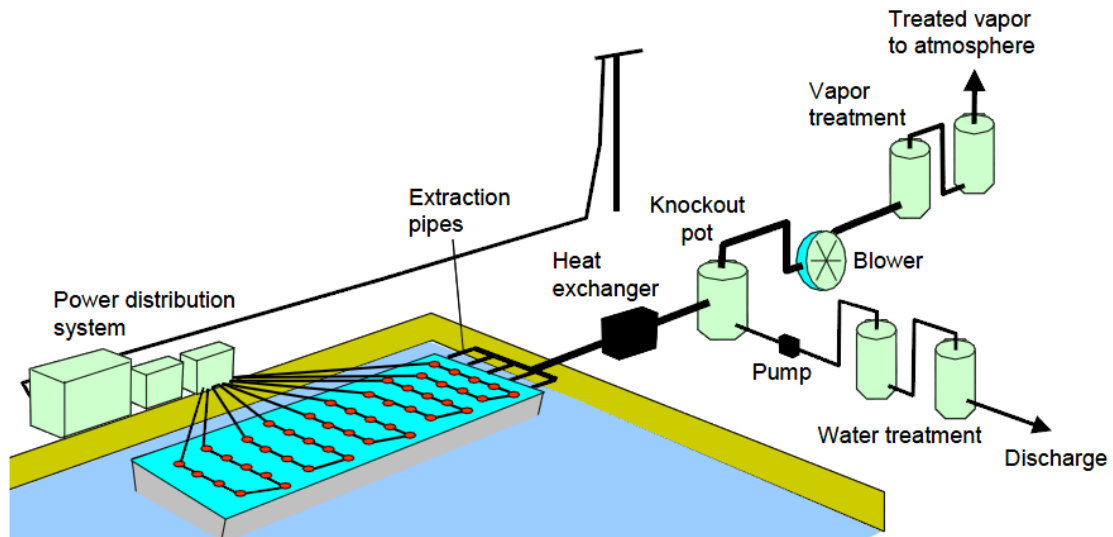


圖2-22 IPTD process schematic (Heron et al., 2010)

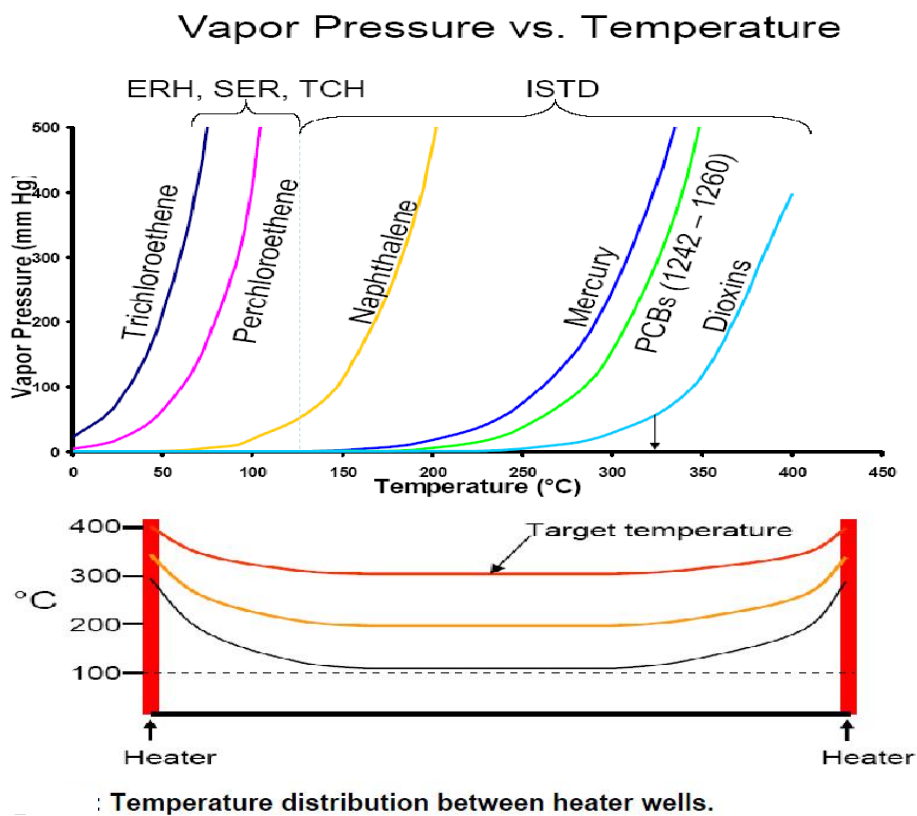


圖2-23 Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil. (Heron et al., 2010)

表2-5 Summary of IPTD treatability study results (TEQ; ppt) for Da Nang airport sediment and soil (Sorenson et al., 2011)

	Sediment A TEQ (ppt)	Sediment B TEQ (ppt)	Sediment C TEQ (ppt)	Soil A TEQ (ppt)	Soil B TEQ (ppt)	Soil C TEQ (ppt)
Baseline	6350	6630	7850	158,000	163,000	153,000
7 days	2.45	3.35	4.27	11,300	19,500	17,500
10 days	-	-	-	937	984	1,050
14 days	-	-	-	392	2,910	367
21 days	-	-	-	81.1	113	134

2.3.3 熱裂解技術的發展與應用

熱裂解法可降解土壤中之戴奧辛，此法是一種在缺氧狀態下，於特定溫度使戴奧辛發生脫氯與破壞的處理方式，可有效降低土壤中戴奧辛濃度，經處理後的土壤除了掩埋外，亦增加再利用之可能性。就熱裂解系統而言，溫度是最重要的操作參數，以戴奧辛為例，在有氧狀態下，溫度需大於 600°C 才有破壞反應出現 (Vogg and Stieglitz, 1986)。Hagenmaier et al. (1987)藉由五氯酚合成 OCDD，再將 OCDD 進行脫氯反應 (5 min, 300°C)，結果指出 formation 和 destruction/dechlorination 反應是同時進行。為了對上述分解/脫氯程序有進一步的了解，國外學者研究顯示缺氧條件下於 300°C 戴奧辛類化合物即有脫氯反應進行 (Stieglitz and Vogg, 1987；Schetter et al., 1990；Takasuka et al., 1994; Colliana et al., 1995)。而 Addink et al. (1996)更針對 1,2,3,4,7,8-HxCDD 單一物種進行脫氯反應，研究結果顯示在無氧、218°C、30 min 條件下約有 35% 的 1,2,3,4,7,8-HxCDD 脫氯形成 4~5 氯 PCDDs，反應溫度愈高，脫氯反應速率愈快，且脫氯/分解反應中 2,3,7,8-鍵結之 PCDDs 相對於其他物種較為穩定。Taniguchi et al. (1996)亦應用脫氯/分解反應去除絕緣油 (KC-300) 中的 PCBs，結果顯示在 330°C、120 min 條件下對 PCBs 去除效率可達 99.999% (由 37,000 ppm 降至 <0.2 ppm)。此外，Addink and Olie (1995)發現在沒有氣流流過的狀態下進行熱裂解，飛灰中戴奧辛生成速率較有氣流流過的狀態要高，推測其原因可能是氣流可將飛灰中之氧帶走，避免氧參與戴奧辛的生成反應。反之，若在氣流中添加氧氣，則將造成戴奧辛的生成，其中又以氧含量為 5~10% 時之生成量最顯著。

日本已有實際應用熱裂解技術於土壤戴奧辛類污染場址整治案例可供參考，茲分述如下：

- A. 還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理法（如圖 2-24 所示）：污染土壤在填充氮氣之還原狀態下，以 550~600°C 之溫度間接加熱，使戴奧辛類污染物進行熱分解，在操作溫度 500°C 溫度、處理量為 100 kg/hr 之條件下，可使戴奧辛類污染物原濃度為 3,100 pg-TEQ/g 之污染土壤濃度降至 0~0.022 pg-TEQ/g。而排氣中含有未分解之戴奧辛類污染物則以油洗滌裝置進行回收，在回收油中添加含金屬鈉之反應藥劑以進行脫氯、無害化之處理(日本環境省，2003)。
- B. TATT 工法（圖 2-25）：經過分級、洗淨之污染土壤乾燥後，於減壓還原加熱裝置中，加熱（爐壁面溫度 600°C 以上）數分鐘至 1 小時，將戴奧辛類污染物脫氯與熱解無害化，而抽出氣體再以 1,100°C 水蒸氣進行 2 秒鐘以上之間接加熱，去除煙道排氣中的戴奧辛類污染物。減壓還原加熱工程在溫度 600°C 以上、處理速度 50~100 kg/hr 之條件下，戴奧辛類污染物原濃度 1,900~27,000 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降為 0.39~12 pg-TEQ /g (国土交通省，2006)。

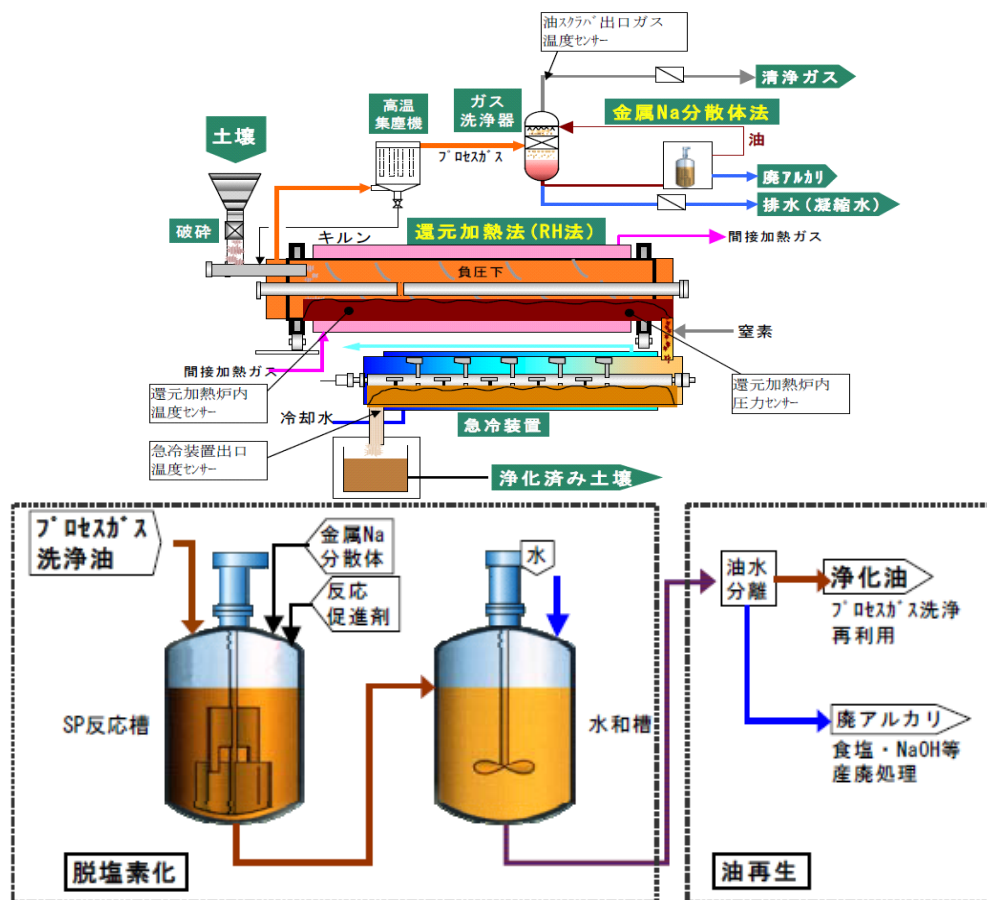


圖2-24 還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程(日本環境省，2003)

2.4 超臨界流體氧化技術 (SCWO)

2.4.1 超臨界流體之特性

純物質在自然界中通常可以固、液、氣三相存在，物質在某一個溫度和壓力的數值時，可使其三相（氣相，液相，固相）同時存在，而壓力和溫度的變化都會改變其狀態。當系統的溫度與壓力達到某一特定點時，會使其液-氣兩相的密度趨於相同，此時兩相合併為一均勻相，物質呈現一均勻狀態，在此相中無法分辨為氣相或是液相，此物質在此相中即稱為超臨界流體(Supercritical Fluid, SCF)。而此特定點即稱為該物質的臨界點(Critical Point)，如圖 2-27 所示，臨界點所對應的溫度、壓力則分別定義為純物質的臨界溫度(Critical Temperature, T_c)和臨界壓力(Critical Pressure, P_c)。表 2-6 顯示超臨界流體之物理性質介於氣體和液體之間，具有類似氣體的擴散性和液體的溶解能力，其溶解能力可隨溫度、壓力及極性而變化。超臨界流體同時兼具如氣體般的低黏度及低表面張力的特性，擴散係數高於液體 10 至 100 倍，即質量傳遞阻力較液體為小，並且有如液體般的高密度、高溶解能力等特性，由於幾乎沒有表面張力，很容易滲透至多孔性介質中。

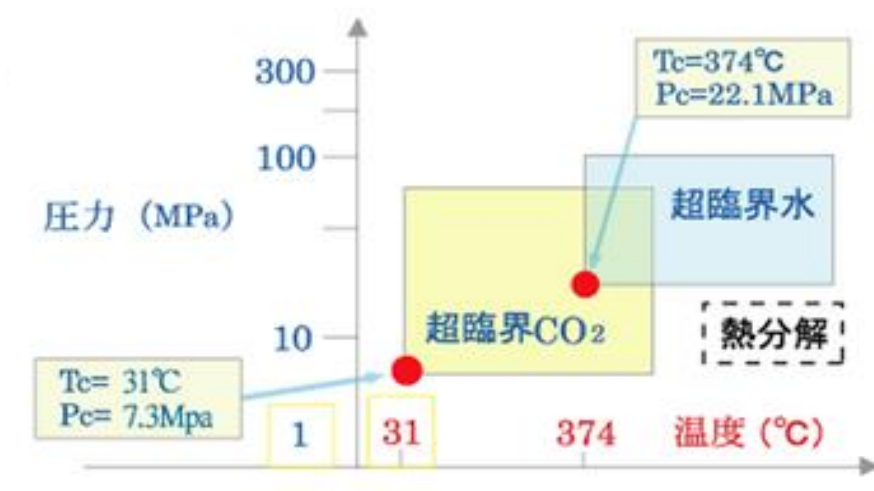


圖2-27 超臨界流體之反應條件

表2-6 超臨界流體之基本特性(Ajznberg et al., 2000)

	密度(g/mL)	黏滯度(m^2/s)	擴散係數(cm^2/s)
氣體	$(0.6 - 2.0) \times 10^{-3}$	$(0.5-3.5) \times 10^{-4}$	0.01-1.0
超臨界流體	0.2-0.9	$(2.0-9.9) \times 10^{-4}$	$(0.5-3.3) \times 10^{-4}$
液體	0.8-1.0	$(0.3-2.4) \times 10^{-2}$	$(0.5-2.0) \times 10^{-5}$

表 2-7 為常見超臨界流體的物質物性和臨界參數，二氧化碳、水、丙烷及甲醇等已被使用為超臨界流體，而最常使用的流體為超臨界水(Supercritical water, SCW)及超臨界二氧化碳(SC-CO₂)，由於此兩者在環境中較穩定不易燃燒，來源取得容易、價格便宜，且相對於其他有機溶劑而言，對環境較為友善，也沒有溶劑殘留等問題，因此在處理污染物質方面被認為最具發展性。

表2-7 常見超臨界流體之物性和臨界參數(Ajznberg et al., 2000)

SCF	Temperature (K)	Pressure (atm)	Solubility parameter (cal/cm ³) ^{0.5}
Water	647.1	220.5	23.36
Carbon dioxide	304.3	74.8	10.7
Nitrous oxide	309.8	73.4	10.6
Ammonia	405.5	115	13.2
Methanol	513.2	82	14.4
Ethane	305.4	322.7	6.6
Ethylene	283.3	51.2	6.6
Pentane	469.7	34.1	7
Hexane	507.3	30.5	7.3
Cyclohexane	833.6	43.9	8.2
Chloroform	536.6	54.4	8.6
Benzene	835.4	49.5	9.1

2.4.2 超臨界流體萃取技術

現今環保意識抬頭及越來越嚴格之環境品質要求，使得超臨界流體技術廣泛運用在化學、化工及能源等領域，由於其應用在相較於其他傳統製程方面，可減少工業溶劑之使用，大幅降低對環境的污染，使得其在永續的觀點上被稱之為“綠色化學 (green chemistry)”。超臨界流體萃取技術已經廣泛應用於土壤中有機與無機污染物之萃取及土壤中微量之有機金屬分析，包含多環芳香烴化合物(PAHs)、多氯聯苯(PCBs)、戴奧辛、氯酚類及重金屬等，其操作成本預估為傳統索式萃取之 1/3 (王文珊等人, 1998)。而影響超臨界流體萃取效率之因素包括污染物溶解度、超臨界流體種類、修飾劑、土壤性質及含水量等 (Schantz and Chesler, 1986; Hawthorne and Miller, 1987; Hawthorne et al., 1989; Kapila, et al., 1992; Langenfeld et al., 1995)。Hawthorne and Miller (1987)曾使用非極性的二氧化碳及極性的一氧化二氮 (N₂O)探討在有無添加修飾劑甲醇的狀態下，萃取多項環境介質的多環芳香烴化合物，結果發現在添加甲醇的狀況下，可高效率的萃取出多環芳香烴化合物。由於反應過程中甲醇等修飾劑既可作為 Lewis 酸，亦可以作為 Lewis 鹼，在超臨界流體萃取過程中，可與溶質的官能團相互作用，引起溶劑化

之作用，增加溶質溶解度而提高萃取效率。

超臨界流體萃取技術應用於受持久性有機污染物 (POPs) 污染土壤之處理已被證實具有相當的成效 (Saldaña et al., 2005), Zhou et al. (2004) 整理受 PCBs 污染土壤整治之相關技術並進行分析，結果顯示超臨界萃取/氧化技術為經濟可行方案之一。在國內相關研究方面，成功大學研究團隊採用超臨界二氧化碳萃取技術處理台南安順廠受戴奧辛污染之土壤，在溫度 120°C、甲醇濃度 10 %、壓力 350 bar 下，超臨界萃取可達 98 % 之去除效率，不同壓力超臨界萃取實驗結果顯示 350 bar 壓力下之萃超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究取效果高於 200 bar 壓力下之萃取效果(土基會, 2011)。雖然超臨界流體萃取技術可有效移除土壤中的 POPs 污染物，且相較於傳統溶劑萃取技術可縮短萃取時間及減少所需工業溶劑之使用，但超臨界流體萃取技術仍只是污染物在環境介質中的轉移，分離後所產生高濃度戴奧辛殘液，必須再藉由其他相關技術進行無害化處理，導致處理成本增加及運送/處理過程中環境污染之可能，在工程實務應用上仍有其限制。

2.4.3 超臨界流體氧化技術 (SCWO)

1982 年美國麻省理工學院學者率先提出超臨界水氧化 (Supercritical Water Oxidation, 簡稱 SCWO) 技術，它主要是利用超臨界狀態下水與溶解的氧和有機物發生反應，最終得到 CO₂、N₂、純淨的水，以及少量的無機鹽 (Modell, 1982)。由於水的臨界溫度為 374°C、臨界壓力為 22MPa，在此臨界狀態，為氣體-液體共存現象，因此不存在相與相之間的轉換及質量及熱傳阻抗，在反應時不具有擴散速率決定步驟。超臨界水能與氣體和有機污染物間有良好的互溶能力，當超過臨界溫度和壓力時，有機污染物能在超臨界狀態下被快速破壞，而得到二氧化碳、水與其他無機物質，若是有足夠的陽離子如鈉原子或鉀原子的存在，氯原子和氟原子等鹵素即能與陽離子結合而被轉化為無機酸或是鹽類。SCWO 技術近十年來已被認定是一種較為新穎的污染物處理技術，其具有高效率的氧化反應特性，能直接破壞有機化合物和毒性廢棄物，特別是針對受戴奧辛污染之土壤，比傳統處理方法反應時間較短、破壞效率更高、低能量耗損以及低空氣污染等。而影響 SCWO 效率之因素包括污染物種類、操作溫度及壓力、氧化劑種類及劑量、修飾劑及土壤性質等，分述如下說明：

1. 溫度、壓力及反應時間

圖 2-28 顯示 SCWO 技術對於 2,4-Dichlorophenol 的破壞效率隨溫度、壓力及反應時間的增加而提升 (Lee et al., 2005)，反應槽中的超臨界流體壓力對於污染

物的破壞效率具有決定性的影響，隨著壓力的提升污染物在流體中的溶解度也隨之增加；而改變溫度也會改變污染物之揮發性、反應動力及超臨界流體的密度等。Weber et al. (2002)使用微型高溫爐(Microautoclave)處理 Clophen A 30 和 Clophen A 60 的 PCB 混合物，在反應時間為 15 分鐘之條件下，當溫度為 400 °C 時破壞效率為 87%，而將操作溫度提高至 450 °C 時，破壞效率則達到 99.99%以上，延長反應時間也可在相同操作溫度下增加 PCBs 的破壞效率。在戴奧辛破壞效率方面，Kawajiri et al.(2002)之研究顯示反應時間為 30 分鐘且在添加過量的過氧化氫(氧化劑)條件下，戴奧辛的破壞效率均可達 99%以上，且隨著操作溫度及壓力的增加對戴奧辛的破壞效率亦隨之提高(如圖 2-29 所示)，顯示 SCWO 技術對於環境中難分解的戴奧辛類化合物具有良好的破壞能力。

2. 氧化劑添加應用於超臨界水氧化技術

添加氧化劑能有效降低反應溫度，以減少能源消耗、降低反應成本及反應器材質選擇。氧氣及過氧化氫為常見使用之氧化劑，可提供氧的來源(Thammanayakatip et al., 1998)，其經過熱分解之後會產生具有強氧化特性之氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，因此可在較短的反應時間即可達到更高的破壞效率。Hatakedo et al. (1999)嘗試比較添加氧氣與過氧化氫兩者對於 3-chlorobiphenyl (3-PCB)破壞效率之影響，圖 2-30 顯示氧氣與過氧化氫在相同劑量使用條件下(200% of stoichiometric demand)，過氧化氫在 473K 的條件下發現氧化反應的存在，且隨著操作溫度增加對 3-PCB 的破壞效率亦隨之提高，673K 時其轉換效率可達 95%以上。反觀通入氧氣條件對於污染物的破壞效率則明顯低於採用過氧化氫的試驗組，而過氧化氫添加不足量條件下(56% of stoichiometric demand)，3-PCB 的破壞效率只有 63.5%，而添加過量(>100% of stoichiometric demand)的試驗組，停留時間不需要太長(10.7~101.7 秒)，均可達 99.9%的破壞效率。

Anitescu et al. (2000)使用連續流反應器處理 Aroclor 1248，在添加 30 % 的過氧化氫(30% of stoichiometric demand)，反應溫度為 723-823 K，停留時間為 4.53 到 62.2 秒即可達到 99.95%的破壞效率。Marulanda et al. (2010)亦使用連續流反應器處理受 PCB 污染之變壓器油(transformer oil)，於反應溫度 558°C、壓力 24 MPa、過量氧氣 300%及停留時間 17.6 秒之反應條件下，破壞效率達 99.987%，而在 539°C、24 MPa、過量氧氣 350%，停留時間 21.8 秒，破壞效率達 99.996%以上(PCB 濃度由 13.023 $\mu\text{g/L}$ 降為 <0.5 $\mu\text{g/L}$)，較長停留時間以及過量氧可降低操作溫度以提高 PCBs 的破壞效率。SWCO 反應有連續式和間歇式兩種類型，主要有管式、罐式和蒸騰壁式反應器，反應器類型的不同會導致反應效果差異很大，Lee et al. (2005)使用蒸騰壁式反應器(transpiring wall-type reactor)處理 2,4-DCP 廢水，圖 2-31 顯

示在壓力為 25 MPa 時隨著溫度及添加氧化劑比例愈高 2,4-DCP 破壞效率則隨之增加。而使用雙壁板浮動型反應器(double-wall floating type reactor)，添加過量之過氧化氫(>100% of stoichiometric demand)，在 420℃ 即可達到 99.9%的破壞效率(如圖 2-32 所示)。

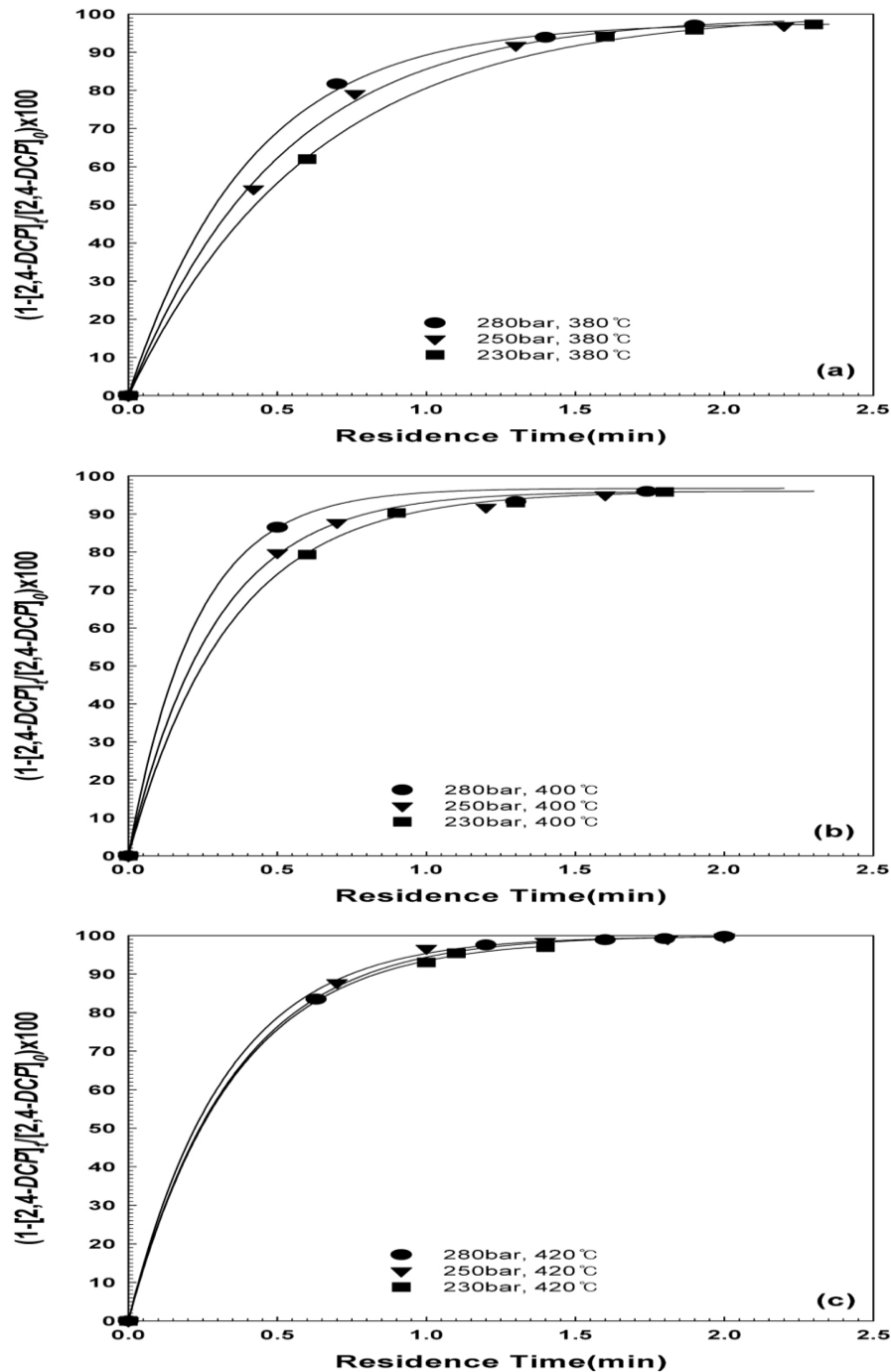


圖2-28 SCWO 操作溫度及壓力對 2,4-DCP 破壞效率之影響 (Lee et al., 2005)

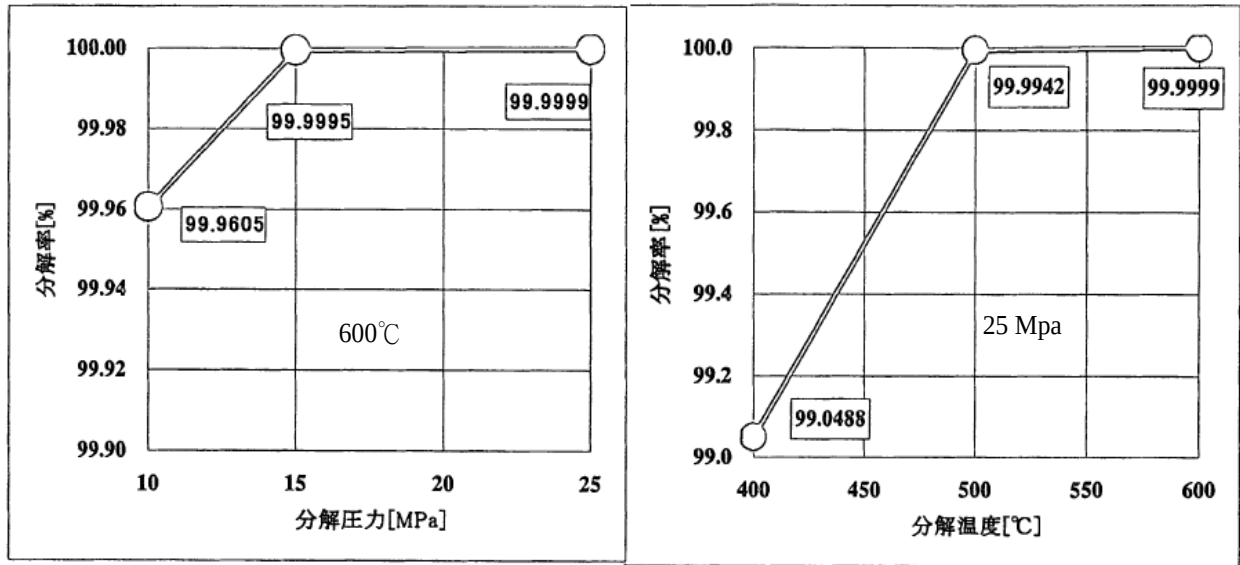


圖2-29 SCWO 操作溫度及壓力對飛灰中戴奧辛破壞效率之影響(Kawajiri et al., 2002)

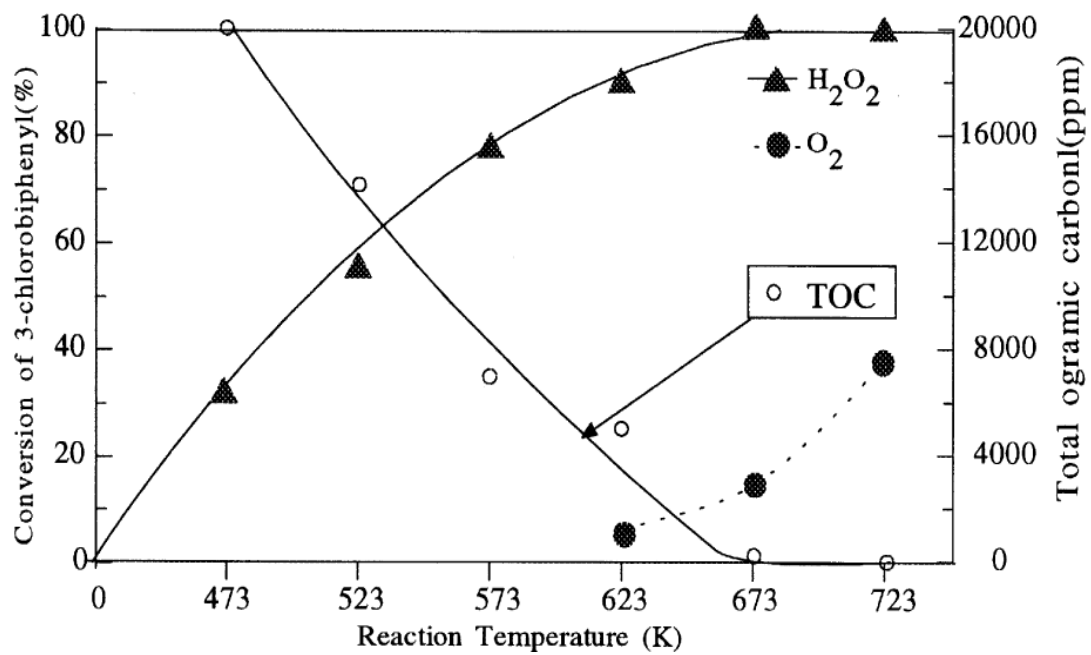


圖2-30 SCWO 系統中添加氧氣與過氧化氫對 3-PCB 的影響 (Hatakeda et al., 1999)

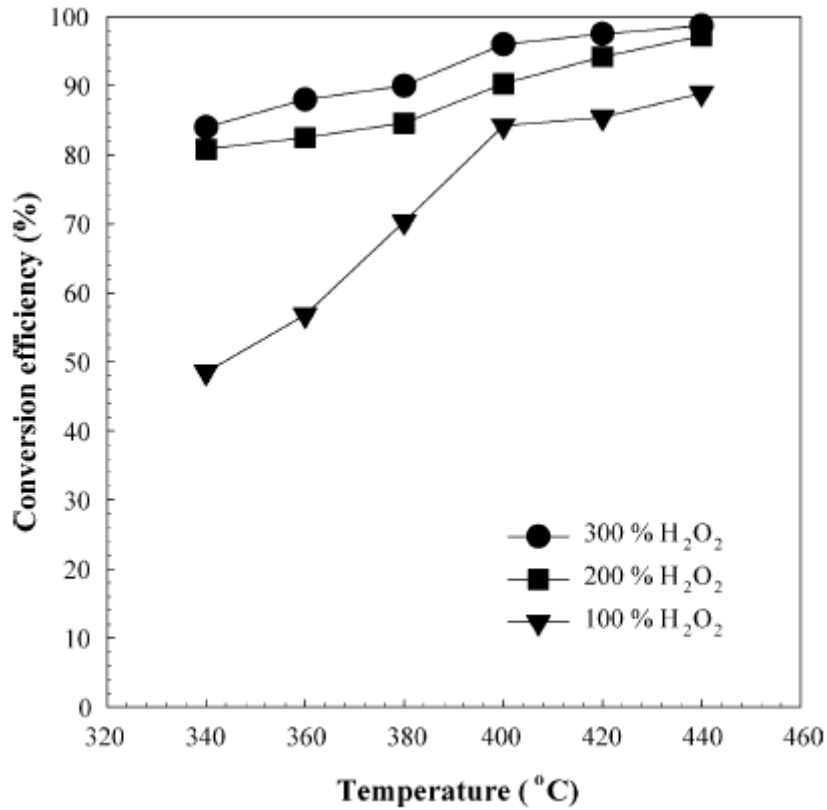


圖2-31 採用蒸騰壁式 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率(Lee et al., 2005)

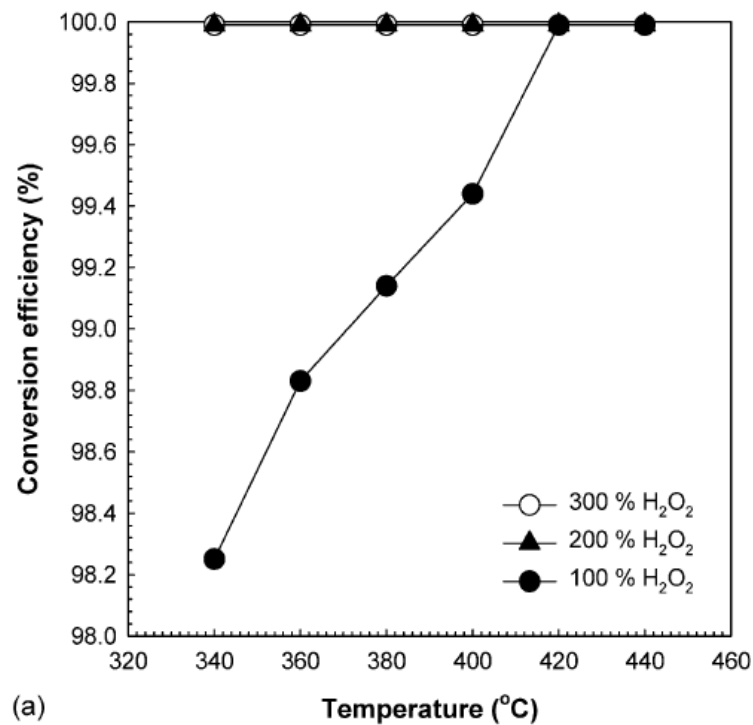


圖2-32 採用雙壁板浮動型 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率(Lee et al., 2005)

值得注意的是 Zou et al. (2013) 使用批次式反應器(如圖 2-33 所示), 添加 30% 過氧化氫當作氧化劑, 處理受到 PCDD/Fs 污染之都市固體廢棄物焚化爐產生之飛灰, 圖 2-34 顯示當溫度為 400、450、500°C 時, 停留時間為 2 min 且在過量氧氣 (150% of stoichiometric demand) 之條件下, PCDD/Fs 總質量濃度由原始 28.2 ng/g 分別降為 9.6、7.1、6.8 ng/g, 降解效率分別為 66、75、76%, 而操作過量氧氣 300% 之條件下則有更好的效果, 因此, PCDD/Fs 的破壞效率隨過氧量比例增加而上升。另外針對 PCDD 而言, 過氧量 300%、450°C 時, 1,2,3,4,7,8-H6CDD, H7CDD 和 O8CDD 破壞效率分別達到 75、92 和 97%; 而 PCDF 情況則相反, 高氯數 PCDF 的同源物種如 1,2,3,4,7,8-H6CDF 和 1,2,3,4,6,7,8H7CDF 破壞效率都低於 T4CDF 和 2,3,4,7,8-P5CDF。

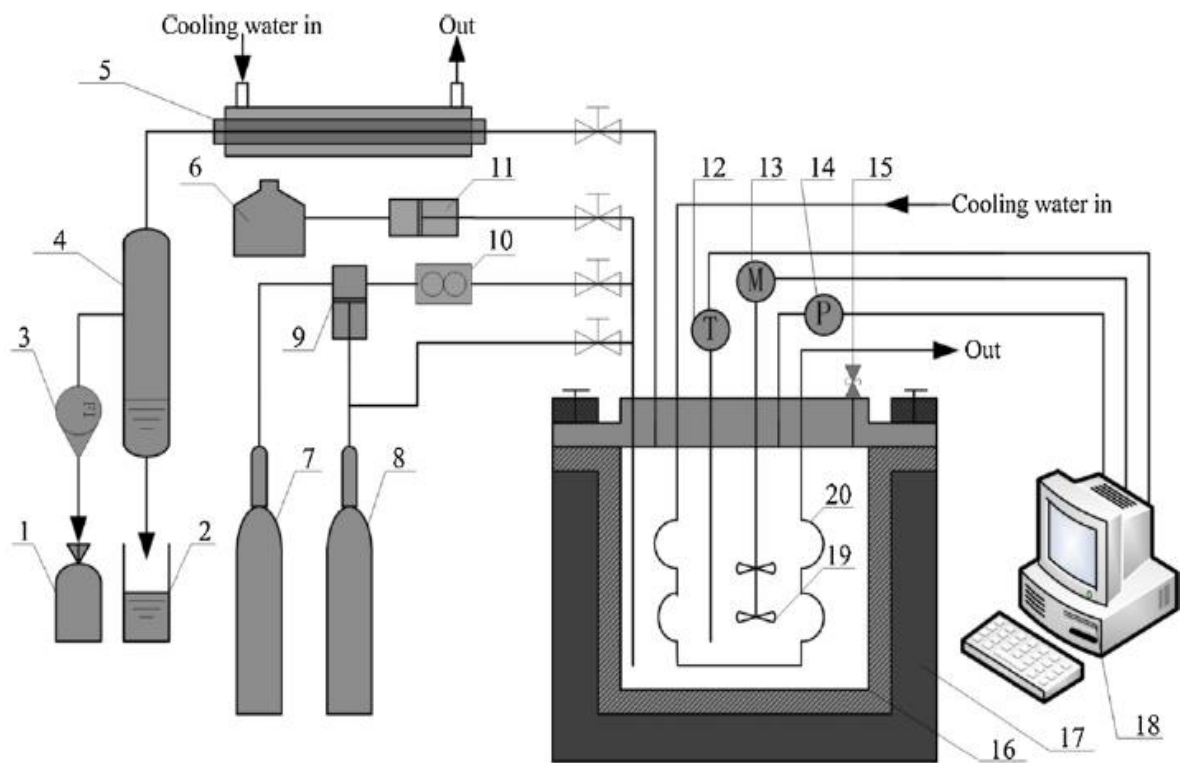


圖2-33 飛灰批次處理之 SCWO 反應器 (Zou et al., 2013)

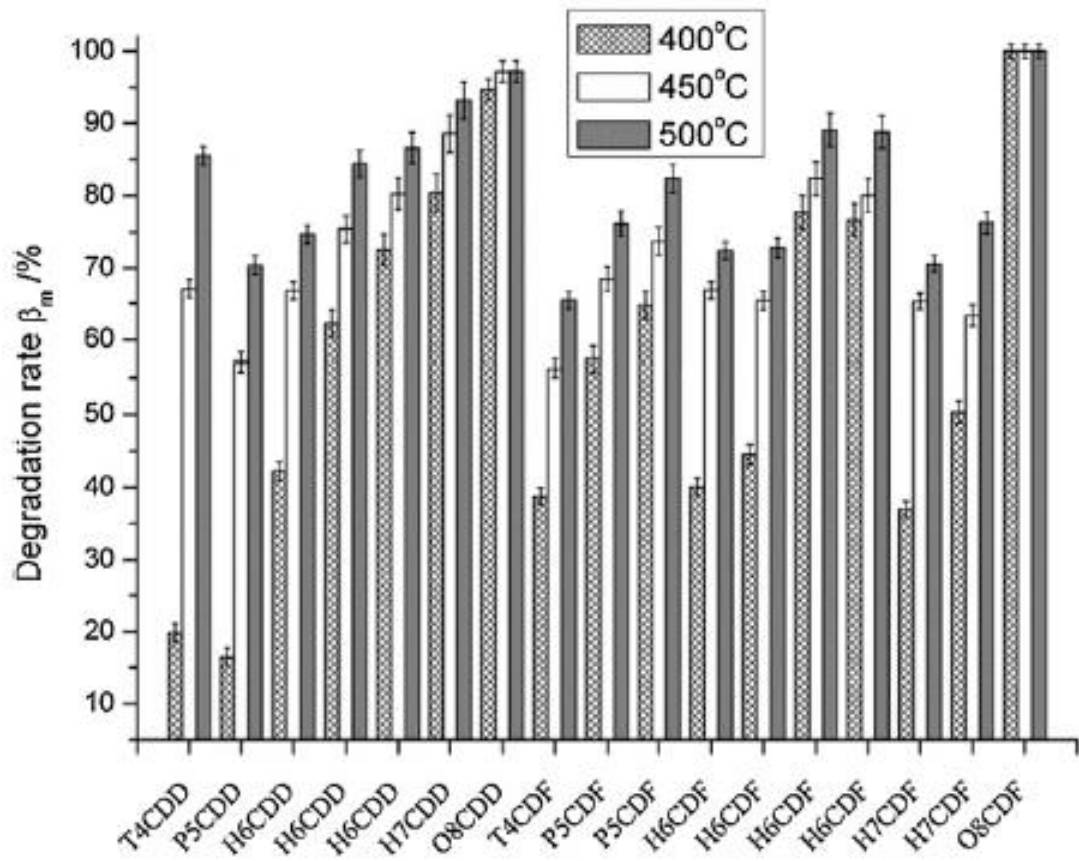


圖2-34 批次式 SCWO 反應器在不同溫度下降解 17 種 PCDD/Fs 之效率(Zou et al., 2013)

第三章 研究方法

3.0 章節摘要

本章詳述本研究所採用之超臨界流體氧化處理系統及其尾氣處理之建構概念與操作程序。另針對本研究使用之採樣、分析方法逐一說明。最後一節則為本計畫之工作進度甘特圖。

採用之檢測方法如下列所示：

NIEA A807.75C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法

NIEA A808.74C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法

NIEA A302.73C 排放管道中重金屬檢測方法

NIEA M803.00B 戴奧辛類多氯聯苯檢測方法—氣相層析／高解析質譜法

NIEA M317.03B 土壤、土壤及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法

3.1 實驗設計與流程

本研究擬以中石化安順場受污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的超臨界流體氧化（SCWO）處理模組進行效率試驗，以評估不同操作參數條件下對戴奧辛、五氯酚及汞之去除效率及回收效率進行系統性的評估。在後段空氣污染控制技術方面，則採用本研究群開發的驟冷塔進行氣相汞的回收，再藉由流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統（發明第 I424877 號）針對氣流中之汞及戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞程序。此外，在廢水處理技術方面，採用鈀觸媒（Pd/Al₂O₃）加氫脫氯技術達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛殘留於環境中。本計畫透過系統性之規劃及完善的模組試驗，研究成果對於國內受污染土壤整治工作及相關技術之建立必有深遠的影響與具體之貢獻，研究流程如圖 3-1 所示。

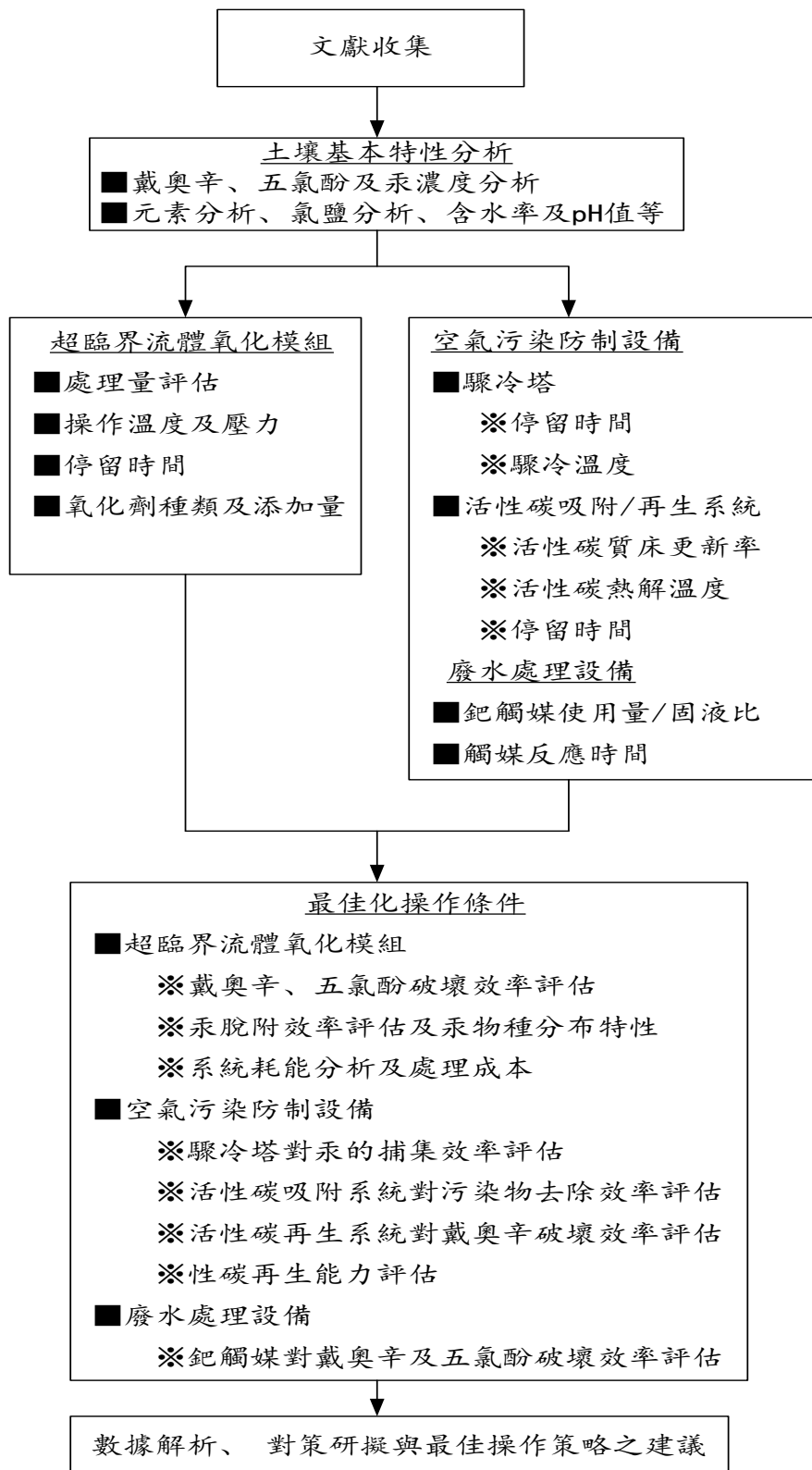


圖3-1 研究設計流程

3.2 超臨界流體氧化 (SCWO) 處理系統

3.2.1 超臨界流體氧化模組

本系統為批次處理系統（如圖 3-2 所示），先將 20 公克的受污染土壤置入超臨界流體氧化反應槽內，而經過計量閥調整流量的高壓空氣與利用 HPLC 泵輸入的氧化劑（ H_2O_2 ）混合後，一起預熱成為超臨界流體溶液，再進入反應槽內將土壤中的污染物予以溶解及破壞，反應槽溫度可達 400°C ，待反應完成後系統壓力利用出口端的背壓閥予以調整。流出反應槽之後含有戴奧辛及汞的超臨界流體經過驟冷塔冷卻降壓後進入分離槽，廢氣部份藉由流動床式活性碳附/熱解/再生系統進行處理；而分離槽之廢液則可藉由水力離心機進行固液分離，可進一步回收汞珠。在含戴奧辛之廢液處理方面，則藉由鈀觸媒（ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）加氫脫氯技術達到戴奧辛減量之目的。

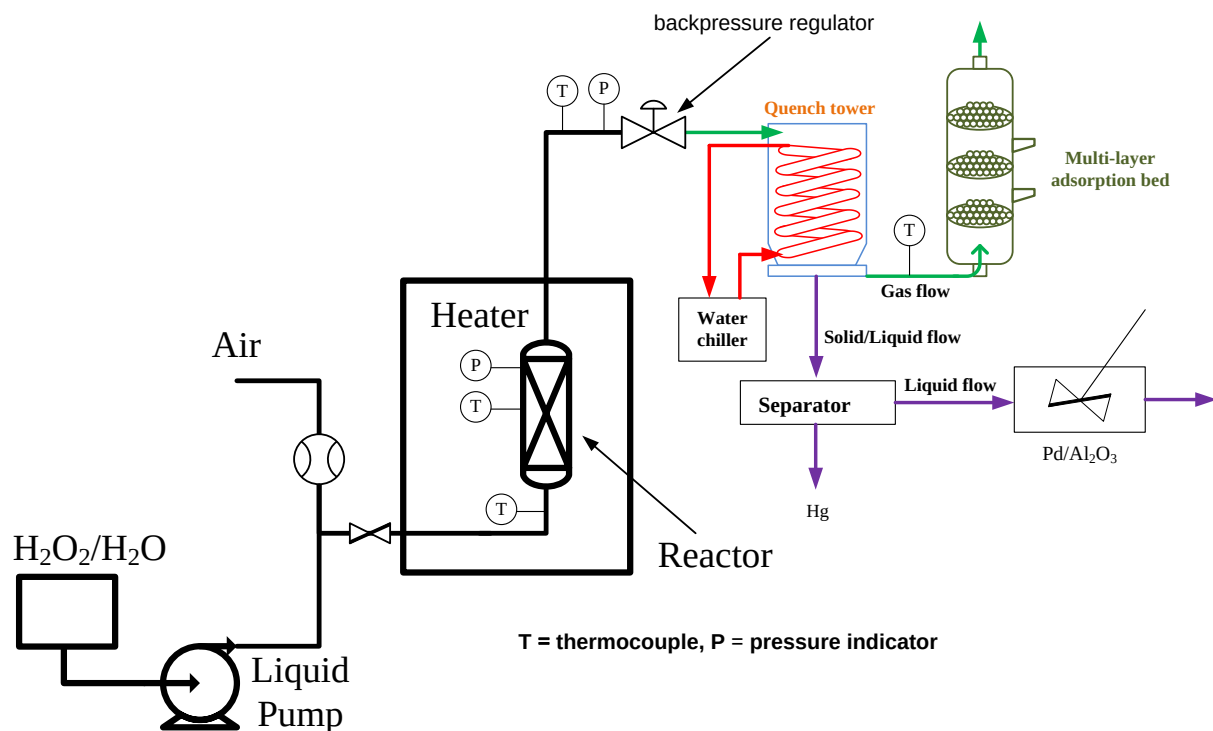


圖3-2 批次式 SCWO 結合流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統之處理流程

3.2.2 驟冷塔模組

由於石化安順場址受污染土壤含有高濃度的汞，為有效捕集熱解系統尾氣出口的氣相汞，本研究特加設一套驟冷塔，透過冷凝機制，可有效收集煙氣中的水份及大部的氣相汞，冷凍機之最低操作溫度可達 -20°C 。

3.2.3 流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統

「以流動床式活性碳吸附床系統去除煙道排氣中戴奧辛類化合物之研究」計畫已成功建立流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統，包含流動床式活性碳吸附塔、活性碳再生塔、螺旋輸送器及床質分離器（如圖 3-3 所示），分述如下：

- A. 流動床式活性碳吸附塔：模組採分層式設計，使用球狀活性碳（Bead-shaped activated carbon, BAC）進行吸附，氣體由下而上通過吸附床。
- B. 流動式活性碳吸附床與再生系統的整合：如圖 3-3 所示，流動式活性碳吸附床因重力而往下移動至再生系統中，在 300~500°C 及通入高溫氮氣條件下，可將戴奧辛及其它有機污染物進行分解或轉化（脫氯）反應，因加熱脫附而出的高濃度汞蒸氣則再導入驟冷塔進行捕集。操作時間為 2~4 小時，可使吸附於活性碳表面之戴奧辛完成分解，再以床質分離器（Media/Ash Separator），利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，吸附碳再藉由螺旋輸送器進入流動床式活性碳吸附塔循環使用。

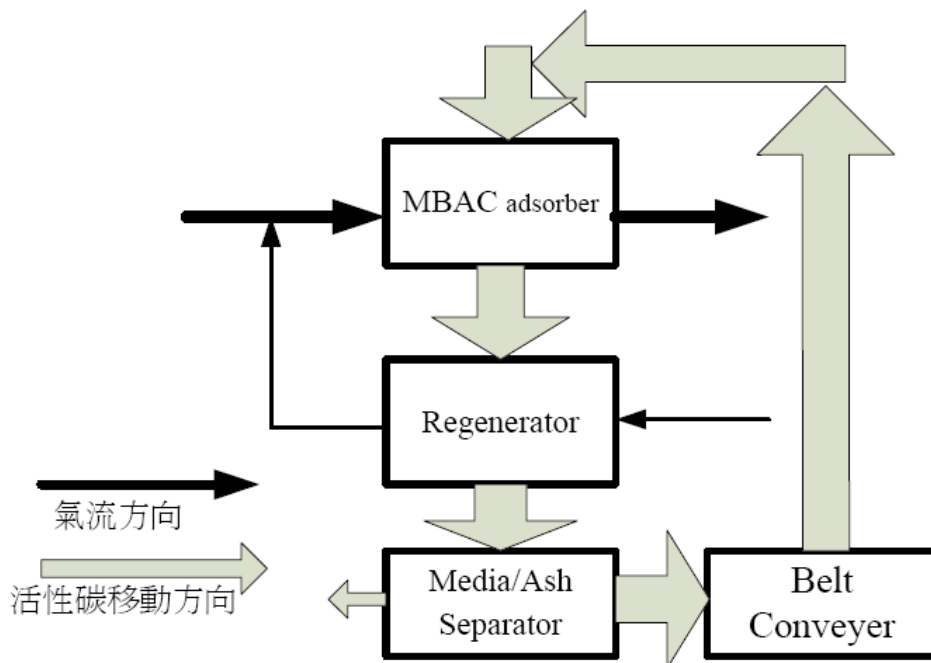


圖3-3 流動式活性碳吸附床結合再生系統之系統配置

3.3 戴奧辛採樣及分析工作

3.3.1 排放管道戴奧辛及五氯酚採樣工作

文獻指出 XAD-2 樹脂本身不只可吸附戴奧辛，亦可有效吸附煙氣中其他濃度較高的有機物如 PCBs、氯酚（3 氯以上）、氯苯（3 氯以上）及 PAHs (Reinmann et al., 2006; Reinmann et al., 2008)。故本計畫之煙道氣戴奧辛及五氯酚採樣程序，主要是依據環保署環境檢驗所公告之「排放管道中戴奧辛及呋喃採樣方法(NIEA A807.75C)」進行煙道氣採樣。在氣固相戴奧辛樣品收集方面，煙道採樣設備前半部（front half）主要是以濾紙過濾粒狀物，藉此收集煙道氣中固相之戴奧辛及五氯酚(含採樣管之沖提液)，而後半部（back half）則以 XAD-2 樹脂吸附煙道氣中氣相之戴奧辛及五氯酚。相關煙道氣採樣系統如圖 3-4 所示，樣品回收程序如圖 3-5 所示。

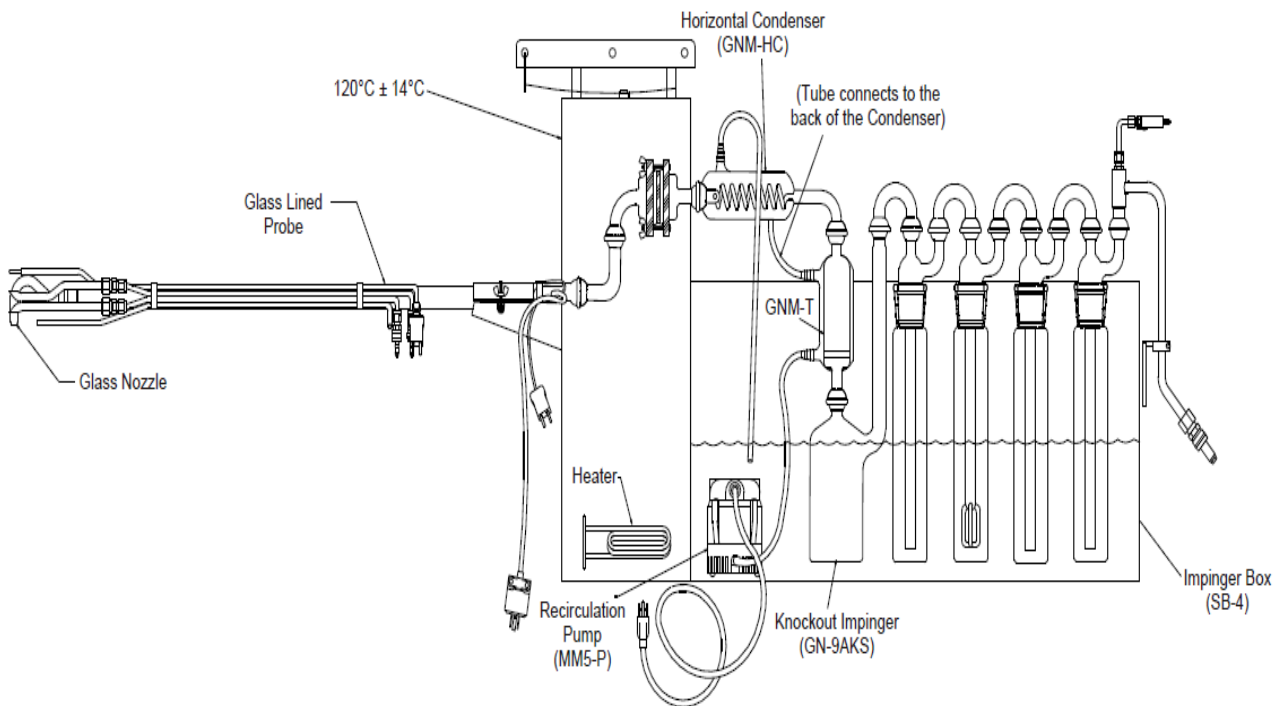


圖3-4 煙道氣戴奧辛採樣系統配置

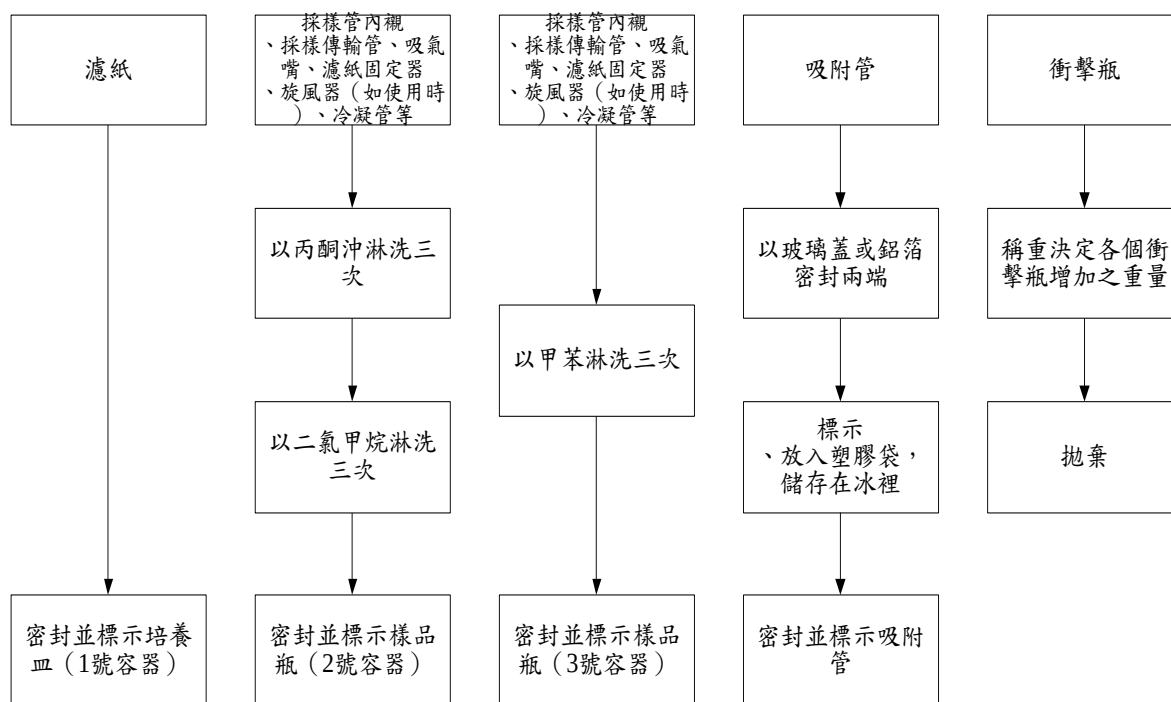


圖3-5 煙道氣戴奧辛樣品回收流程

3.3.2 煙道戴奧辛及五氯酚樣品萃取程序

依據環保署環境檢驗所公告之「排放管道中戴奧辛及呋喃檢驗方法 (NIEA A808.75B)」進行，其詳細步驟說明如下：

- 2 號樣品容器之採樣管線（二氯甲烷/丙酮）洗液樣品：將 2 號樣品容器中之採樣管線（二氯甲烷/丙酮）洗液樣品移置入 500 mL 之燒瓶內，原樣品容器再以少量二氯甲烷淋洗三次，一併收集在燒瓶內，在低於 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。
- 3 號樣品容器之採樣管線（甲苯）洗液樣品：將 3 號樣品容器中之採樣管線甲苯洗液樣品移置入 A.節之同一 500 mL 燒瓶內，原樣品容器再以少量甲苯淋洗三次，一併收集在燒瓶內。在約 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。此殘液中含有從採樣管及吸氣嘴淋洗下之微粒。將此濃縮液同濾紙和 XAD-2 以進行索氏萃取。
- XAD-2 吸附管及 1 號（濾紙）容器樣品：
 - (1) 首先將索氏萃取管之上下端溶劑迴流口以玻璃棉塞住。其下連接 500 mL 燒瓶。

- (2) 將 1 號（濾紙）容器中之玻璃纖維濾紙樣品折疊置入索氏萃取管底部，原容器以甲苯淋洗三次併入索氏萃取管內。
- (3) 將 XAD-2 吸附管內之玻璃棉以鑷子夾出置入索氏萃取管內，以最少量之丙酮將吸附管內之 XAD-2 吸附劑倒洗入索氏萃取管內，待 XAD-2 全部被洗出後，再以甲苯淋洗吸附管並導入索氏萃取管。以甲苯置換索氏萃取管內之丙酮溶液，令其虹吸至燒瓶內。
- (4) 再重複兩次甲苯置換虹吸體積，燒瓶之合併液另行在約 37°C 下減壓濃縮至 2~3 mL。
- (5) 另取一內加鐵氟龍沸石之乾淨 500 mL 燒瓶，承接前述之索氏萃取管，將內標準溶液 20 μ L 添加在索氏萃取管內之 XAD-2 上，同時將上述 B. 節之濃縮液以甲苯轉移至索氏萃取管內，隨後以 300 mL 左右之甲苯進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取二十四小時後冷卻至室溫。
- (6) 上述之萃取液經減壓濃縮至近乾後，併同上述(4)之濃縮液，以二氯甲烷轉移至一乾淨 6 dram 試管中，以氮氣在室溫緩緩吹至乾，待進行後續淨化程序。

3.3.3 土壤戴奧辛樣品萃取及淨化程序

依據環保署環境檢驗所公告之「戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析/高解析質譜法(NIEA M801.13B)」進行，先將索式萃取裝置以 150 mL 之甲苯加熱迴流 6 小時以上，以確定玻璃器皿之清潔。經研磨及過篩後之樣品取 1-5 g 的土壤樣品置入纖維濾筒中（若樣品的水份含量過高，可加入等量的無水硫酸鈉，以增加萃取效率），添加 Method 1613 之內標準品 20 μ L 於索氏萃取裝置中，隨後以 150 mL 甲苯進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取二十四小時後冷卻至室溫。當上述之萃取液經減壓濃縮至近乾後待進行前處理之淨化程序。本計畫之煙道氣、灰渣及土壤戴奧辛樣品淨化步驟如下說明：

1. 多層矽膠管柱淨化：將樣品溶於正己烷後移入多層矽膠管柱，以 2~3 mL/次，共二次之正己烷淋洗原容器後移入管柱中，接著再以 50 mL 正己烷流洗管柱，收集流洗液後經濃縮至近乾。
2. 酸性氧化鋁管柱：將樣品溶於正己烷後移入酸性氧化鋁管柱（酸性氧化鋁，6g），以 2-3 mL/次，共二次之正己烷淋洗原容器後移入管柱，再依序以 8 mL 含 4 %DCM 之正己烷溶液及 20 mL 含 60 %DCM 之正己烷溶液流洗後，

並分別收集。

3. 活性碳管柱淨化：將含 60 %DCM 之正己烷溶液(第二段流洗液)經濃縮近乾後，以正己烷洗入於活性碳管柱中（18%活性碳/矽藻土, 0.5g），接著依序以 4 mL 環己烷/DCM（50/50）及 2 mL DCM/甲醇/甲苯（75/25/5）流洗管柱後保留沖滌液，倒轉管柱，再以 30~40 mL 甲苯流洗管柱，收集流洗液後經濃縮至近乾。
4. 轉移至 vial 瓶：將樣品溶於 1 mL 之 DCM 後移置入 vial 瓶，於 35°C 下氮吹 vial 瓶至近乾，再以 1 mL/次 DCM 淋洗樣品瓶內壁 2 次並依次轉移至 vial，於室溫下氮吹 vial 瓶至近乾，於室溫儲存並避免光照，等待上機。上機前需添加回收標準品 20 μ L。

3.3.4 土壤五氯酚樣品萃取及淨化程序

依樣品量選用適當容積之索氏萃取裝置，索氏萃取裝置在使用前需再以萃取之溶劑預先迴流至少 3 小時以上。將加有鐵氟龍沸石之乾淨燒瓶，承接索氏萃取管進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取 22 $\pm$ 2 小時後冷卻至室溫，土壤稱取約 3 g（或適量）研磨好的樣品置入纖維濾筒，移入索氏萃取裝置中段後，以二氯甲烷-丙酮（1:1）進行索氏萃取。淨化程序以 NIEA M183.00C 矽膠淨化法進行淨化，淨化步驟如下說明：

1. 將 4 克已活化矽膠置於淨化管柱內，再於矽膠上端加入 2 克之無水硫酸鈉。
2. 以 6 mL 正己烷預洗管柱，調整流洗速率約 2 mL/min。丟棄此預洗液，當硫酸鈉層剛好曝露於空氣中時轉移 2 mL 之酚類衍生物樣品或標準品至管柱中。於硫酸鈉層剛好曝露於空氣前，以 10 mL 正己烷沖提管柱，丟棄此部分的沖提液。
3. 再以 20.0 mL 的甲苯/正己烷（15/85）溶液沖提管柱，收集流洗液後經濃縮至 1 ml 左右。

3.3.5 HRMS 分析程序

由於環境基質中的戴奧辛濃度極低，考量儀器的偵測極限，本研究使用具有廣泛性及高選擇性的氣相層析質譜儀及配合選擇離子偵測法（SIM—selected ion monitoring）進行戴奧辛及五氯酚的分析。其詳細儀分條件說明如下：

分析裝置：Thermo DFS HRMS 高解析氣相層析/高解析質譜儀

氣相層析儀條件：

DB-5MS 管柱 (60m×0.25mm×0.25μm)

Injector temp. : 280°C

Inject volume: 2.0 μL

Carrier gas: He, 0.9 mL/min (EPC control)

Oven program:

Level	Rate(°C/min)	Temp.(°C)	Hold Time(min)	Run Time
Init.		150	1.50	1.50
1	30.00	210	15.00	18.50
2	1.50	230	5.00	36.83
3	15.00	310	15.0	57.16

質譜儀條件

解析度(M/ΔM) : 10,000 以上

離子化電壓 : 41 eV

離子化電流 : 700 μA

加速電壓 : 4 kV~5 kV

離子源溫度 : 260°C

界面及傳輸管溫度 : 280°C

攜行氣體 : He (純度 99.999%以上)

離子化法 : 電子游離法 (EI)

檢出法 : 選擇離子監測法 (selected ion monitoring, SIM)

動態解析查核：

在樣品測定前 HRMS 必須執行動態解析度 10,000 以上的 PFK 質量微調，其掃描範圍必須能涵蓋所欲分析之各群組之戴奧辛及呋喃。當所有 PFK 動態解析皆在 10,000 以上時，必須將校正結果列印出來 (共有 5 張圖，5 個 Group，每個 Group 有 6~8 個不同 PFK 質量數之校正結果)，作為本批次上機分析之重要結果證明。

3.4 汞及其化合物採樣及分析工作

3.4.1 排放管道重金屬採樣工作

本計畫依據環保署環境檢驗所公告之「排放管道中重金屬檢測方法(NIEA A302.73C)」採樣及分析方法。為採得具代表性樣品，等動力乃建立採樣方法之

主要考量，故在煙道中以等速抽引的條件下進行等動力採樣為一重要因子，整個煙道重金屬採樣流程與煙道戴奧辛採樣方法類似，僅採樣收集配置及樣品回收程序有所差異。煙道氣採樣設備前半部主要是以濾紙過濾粒狀物，藉此收集煙道氣中固相汞，而後半部則以吸收液吸收煙道氣中之氣相汞，其中吸收液又區分為元素汞及其他重金屬(含水溶性氧化態汞)兩種吸收液，以下針對煙道重金屬採樣收集配置(圖 3-6)說明：第一個衝擊瓶為空瓶用以去除水份，第二和三個衝擊瓶充填 5% H_2O_2 /10% HNO_3 吸收液以吸收氧化狀態汞及重金屬，第四個衝擊瓶為空瓶以避免 H_2O_2 / HNO_3 吸收液和酸性 KMnO_4 吸收液混合並增加冷凝功能，而第五和六個衝擊瓶充填 4% KMnO_4 /10% H_2SO_4 吸收液以吸收元素態汞，最後第七個衝擊瓶則置入矽膠以吸收剩餘的水份，保護後方氣體抽引裝置。

煙道重金屬樣品回收程序方面，採樣結束時採樣管應先冷卻再進行樣品的回收，且清除所有採樣管吸氣嘴前端的粒狀物質，再將蓋子蓋上以避免粒狀物的散失及外界雜質的混入。在拆卸採樣組裝時可從最後一個衝擊瓶將連接管鬆開並將衝擊瓶蓋上，再將濾紙固定器的出口及衝擊瓶的入口蓋上。並將採樣管和衝擊瓶濾紙移至乾淨並可避免風吹的位置以防受污染或造成樣品的漏失。採樣樣品回收流程如圖 3-7 所示。

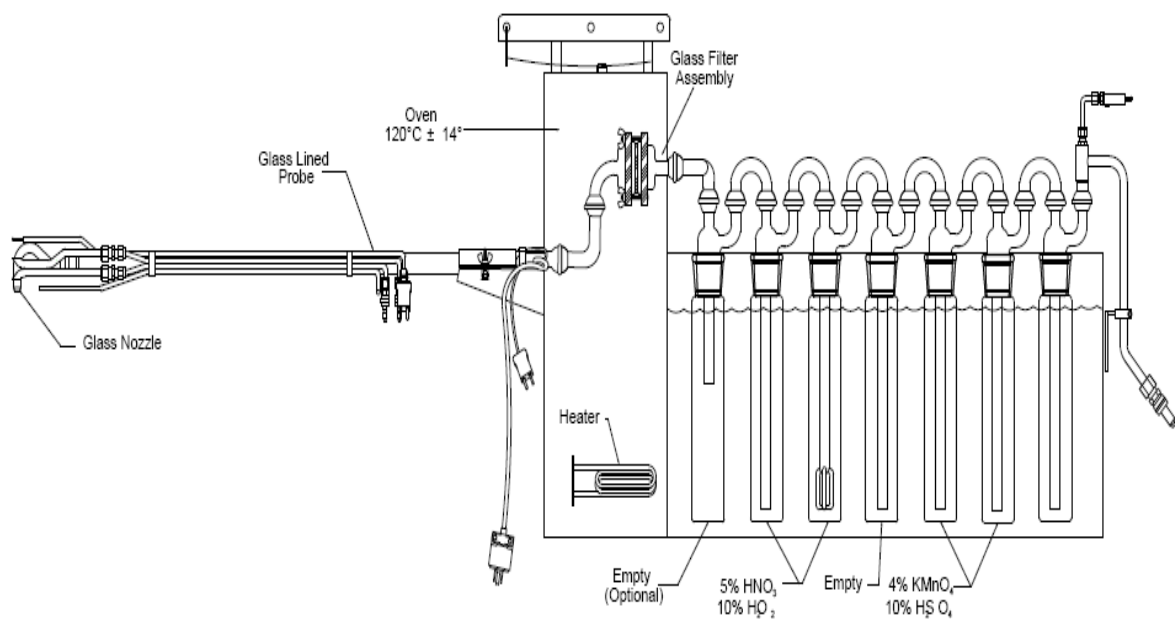


圖3-6 煙道重金屬採樣配置(參照 NIEA A302.73C)

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

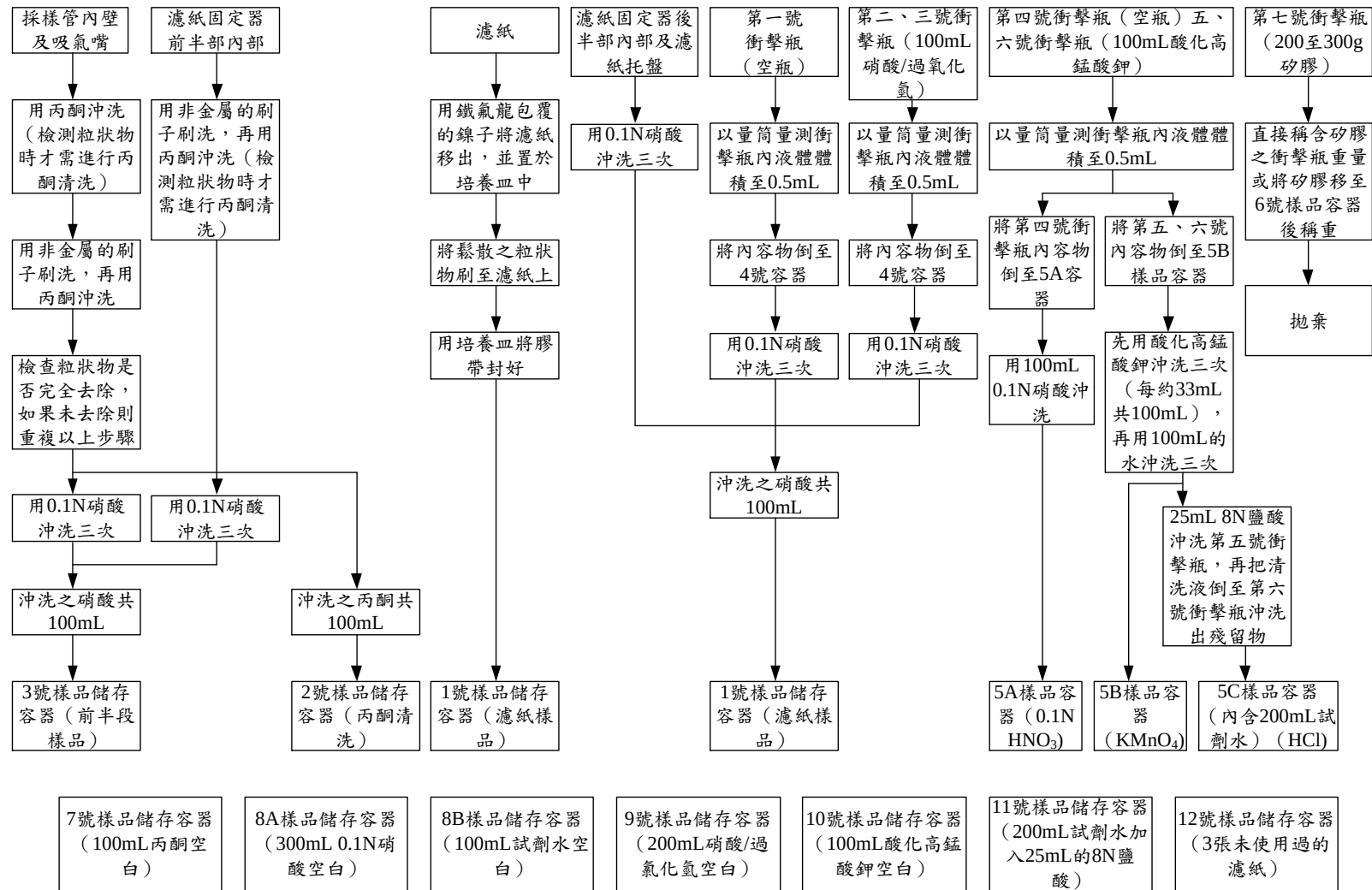


圖3-7 煙道重金屬樣品回收流程(NIEA A302.73C)

1. Sample 1 儲存容器：小心地用鑷子，將濾紙從固定器中移開，小心不要將濾紙內的濾餅漏出，然後將濾紙放入已貼上標籤的培養皿中，最後再將貼上標籤的培養皿容器以封條封好。
2. Sample 2 儲存容器：以總量 100 mL 的丙酮分三次清洗吸氣嘴及採樣管套環、採樣管內管以及濾紙固定器前半部，以回收採樣管內之粒狀物及吸氣嘴上的冷凝物，以 PE 瓶收集，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。只有在進行粒狀物檢測時才需進行此項程序。
3. Sample 3 號儲存容器：用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次沖洗吸氣嘴、採樣管套環、採樣管內管及濾紙固定器前半部定量回收樣品物質及冷凝物，最後將清洗液收集於 PE 瓶密封，並貼上標籤固定於冰桶內。清洗採樣管時要保持採樣管的清潔並避免污染，小心不要將採樣管外部或其他外部表面之灰塵進入樣品。
4. Sample 4 號儲存容器：將一至三號衝擊瓶中的液體體倒入 PE 瓶中，用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗一號衝擊瓶；再用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗二、三號衝擊瓶；再用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗濾紙支撐體、濾紙固定器的後半部以及聯結的所有玻璃器皿，最後將這些 0.1N 清洗液都倒入上述裝有吸收液及冷凝水的 PE 瓶中，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。
5. Sample 5A 儲存容器：將四號衝擊瓶(位於兩個過錳酸衝擊瓶之前者)內之液體移至棕色瓶中，然後用 100 mL 的 0.1 N 硝酸分三次清洗衝擊瓶並將清洗液移入棕色瓶(有色玻璃瓶以防止光解破壞)，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。
6. Sample 5B 存容器：將兩個過錳酸衝擊瓶（五、六號瓶）內之液體移入棕色瓶中，然後準確地用 100 mL 之酸化過錳酸鉀溶液分三次清洗五、六號瓶，然後將這些清洗液都倒入上述裝有吸收液的棕色瓶中，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。
7. Sample 5C 存容器：若仍有沉澱物殘留在衝擊瓶的表面，則使用 25 mL 8 N 的鹽酸沖洗，並將其清洗液置於標示 5C 號樣品儲存容器(含 200 mL 的試劑水)之個別的樣品儲存容器中。其步驟為：先將 200 mL 的試劑水置於儲存容器中，然後用 25 mL 8 N 的鹽酸沖洗衝擊瓶壁，然後將這些清洗液都倒入上述裝有吸收液的棕色瓶中，並貼上標籤密封後存放於冰桶內。

8. Sample 6 存容器：注意矽膠的顏色是否改變，以檢查其是否完全失效，並註記其狀況且稱重。

樣品運送前，檢查所有樣品儲存容器之蓋子密封程度，樣品運送時，必須確認容器開口朝上，濾紙盒開口處亦須朝上，置於冰桶內儘速送回實驗室進行前處理分析。採樣結束後採得之樣品應於 28 天內完成消化步驟，並儘快上機分析。

3.4.2 煙道汞樣品前處理與分析

採樣完之樣品需依照樣品種類不同，而有不同的處理方式，以下針對各樣品描述其前處理方式（樣品分析流程如圖 3-8 示），本研究所有分析流程需於排煙櫃中進行。

1. Sample 1 儲存容器（濾紙樣品）：首先將濾紙置於恆溫室調理 24 小時以上，然後稱重，其稱重前後差值（W1）即為微粒狀物重，後再以微波消化方式進行消化，其消化步驟如下：將濾紙裁成每個重量約 0.5 g 的小塊，並將其置於個別的微波消化裝置中。在每一個消化瓶加入 6 mL 濃硝酸及 4 mL 氫氟酸。以微波加熱時，微波樣品總加熱時間 12.5 分鐘，其順序為先用微波加熱 2.5 分鐘再關掉電源並靜置 2.5 分鐘再用微波加熱 2.5 分鐘，重覆以上步驟至總加熱時間達 12.5 分鐘為止（這個程序在消化功率 300 瓦時大約維持 12.5 分鐘）。待樣品冷卻至室溫後，再將試液和 sample 3 的已消化之消化液合併。
2. Sample 2 儲存容器（丙酮清洗液）：將丙酮清洗液倒入已經酸清洗且稱重過的 250 mL 燒杯內，在室壓室溫下使其蒸發乾燥（不能直接加熱），然後再稱重，其稱重前後差值（W2）即為微粒狀物重。最後再以 10 mL 的濃硝酸重新溶解殘餘物，且於樣品進行消化前，將此樣品中所有的溶液及粒狀物併入 Sample 3 儲存容器。

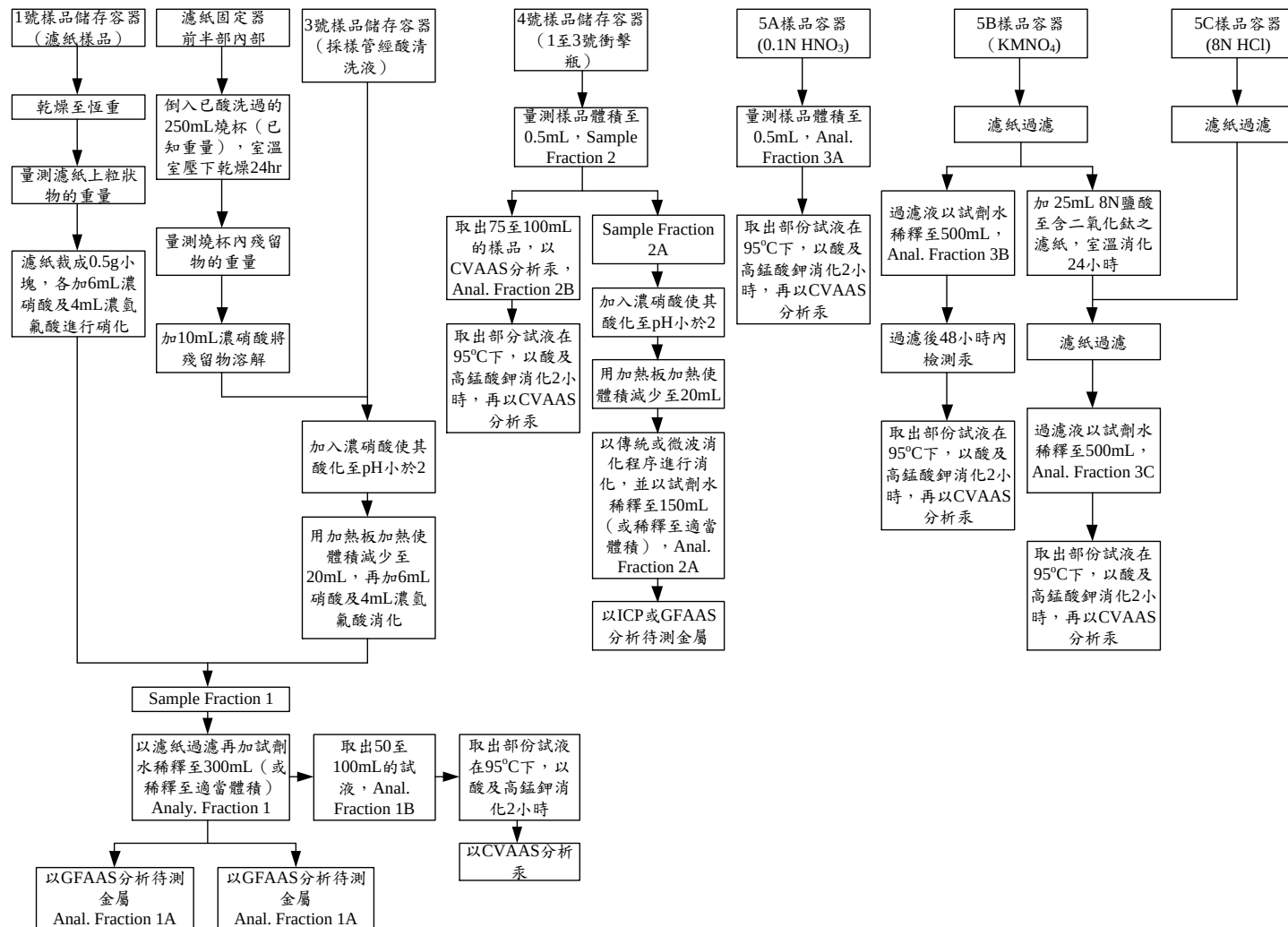


圖3-8 煙道重金屬樣品準備及分析架構圖(NIEA A302.73C)

3. Sample 3 號儲存容器（採樣管清洗液）：用試劑水將樣品沖入燒杯中並用錶玻璃將燒杯口覆蓋。以加熱板加熱（溫度要低於其沸點），使樣品的體積減少至約 20 mL，然後冷卻至室溫。再將樣品分別置於微波消化器，小心的加入 6 mL 濃硝酸及 4 mL 濃氫氟酸，其消化步驟與 Sample 1 相同，再將消化液和 Sample 2 之酸消化液合併。本樣品稱為 Sample Fraction 1，並將其合併之樣品以 Whatman 541 的濾紙過濾，再以試劑水稀釋至 250 mL。再將其樣品分出大約 100 mL 稱為 Analytical Fraction 1B（檢測汞金屬），剩下的 150 mL 樣品則稱為 Analytical Fraction 1A（檢測非汞金屬）。並用 ICP-MS 檢測 Analytical Fraction 1A、1B 的待測金屬。其中針對汞金屬樣品而言，詳細分析步驟如下：
 - (1) 取 100 mL 待測溶液置於容積至少為 250 mL 之磨口燒瓶中。
 - (2) 每一燒瓶中加入 5 mL 的濃硫酸及 2.5 mL 的濃硝酸。
 - (3) 待混和均勻後，加入 15 mL 的過錳酸鉀溶液，並靜置 15 分鐘。
 - (4) 添加 8 mL 過硫酸鉀溶液於每個燒瓶中。
 - (5) 然後置於 95°C 之水浴中加熱 2 小時後，取出並冷卻至室溫。
 - (6) 添加足夠的氯化鈉—硫酸羥胺溶液於各個反應瓶，以還原過剩的過錳酸鉀，直至顏色消失為止。
4. Sample 4 號儲存容器（一至三號衝擊瓶）：將其樣品分出 100 mL 用以檢測汞，本樣品稱為 Analytical Fraction 2B（檢測汞金屬）。而 4 號樣品儲存容器所剩下的樣品 Sample Fraction 2A（檢測非汞金屬）消化後可產生 Analytical Fraction 2A。對 Analytical Fraction 2A 檢測除了汞之外的金屬。首先用試劑水將 Sample Fraction 2A 移入燒杯中並以錶玻璃將燒杯口覆蓋，用加熱板加熱（溫度要低於其沸點），直至體積減少至約剩下 20 mL，冷卻至室溫。然後以下列傳統的消化程序進行消化：首先加入 30 mL 的 50%硝酸，再用加熱板加熱 30 分鐘。加入 10mL 的 3%過氧化氫再加熱 10 分鐘。然後加入 50 mL 的熱水並將其樣品加熱 20 分鐘，待樣品冷卻後將其過濾，再用超純水定量至 100 mL。
5. Sample 5A 儲存容器（四號衝擊瓶）：將濾液在 95°C 下以酸及過錳酸鉀消化 2 小時，本樣品稱為 Analytical Fraction 3A（檢測汞金屬）。
6. Sample 5B 儲存容器（五號及六號衝擊瓶）：利用 Whatman 40 濾紙將 5B 樣品儲存容器中棕色二氧化錳沉澱物過濾並將其濾液定量至 500 mL 定量瓶中，本樣品稱為 Analytical Fraction 3B（檢測汞金屬）。含棕色二氧化錳沉澱物之濾紙則需再以 Whatman 40 濾紙過濾，濾紙丟棄，取其濾液稀釋至 250 mL，

並將取稀釋液 100 mL 在 95°C 下以酸及過錳酸鉀消化 2 小時，本樣品稱為 Analytical Fraction 3C（檢測汞金屬）。

7. Sample 5C 存容器（五號及六號衝擊瓶）：利用 Whatman 40 濾紙將 5C 樣品儲存容器內容物過濾，並將其過濾液移入 250 mL 的量瓶中（即是與步驟 6 之 5B 容器內濾液合併）本樣品稱為 Analytical Fraction 3C（檢測汞金屬）。
8. Sample 6 存容器（七號衝擊瓶）：使用天平將使用過的矽膠（衝擊瓶內的矽膠）精稱至 0.5 g。

3.4.3 土壤總汞樣品前處理與分析

本研究之飛灰樣品前處理與分析是依照環保署環境檢驗所公告之「土壤及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法(NIEA M317.02C)」方法進行，由實廠採集之灰份其盛裝樣品的容器必須使用未污染的塑膠或玻璃容器。因灰份並非均質物，故實驗前需將濕性樣品乾燥、粉碎、研磨後再以 100 號篩過篩，放置於乾燥箱備用，其目的為使數據具可靠性及代表性。針對灰渣及飛灰樣品汞金屬其消化步驟如下：

1. 水分測定之稱取樣品時，另外稱 0.5~0.6 g 均質化樣品至反應瓶後加入 5 mL 水和 5 mL 王水。
2. 在 95±3°C 加熱 2 分鐘，冷卻後每樣品瓶中加入 50 mL 水和 15 mL 高錳酸鉀溶液。充分混合後，置於 95±3°C 加熱 30 分鐘。
3. 待冷卻後加入 6 mL 氯化鈉-硫酸羥胺溶液以還原過量之高錳酸鉀（註：因可能有氯氣會釋出，需在抽氣櫃中操作此步驟）。
4. 使用連續式汞冷蒸氣系統必須先行定容後上機；若使用手動式汞冷蒸氣系統在上機前先分別加入 55 mL 水，再加入 5 mL 硫酸亞錫溶液，並迅速連接樣品瓶至通氣裝置。
5. 以冷蒸氣原子吸收光譜進行分析。

3.4.4 汞自動監測設備

本計畫採用 Brooksrand Model III 汞自動監測設備，其乃針對超低濃度汞分析而發展出之螢光分光儀，以 253.7 nm 波長之紫外光光源激發汞原子螢光，偵測極限可達 pg，符合美國 EPA Method 1631 總汞分析的要求，可應用於土壤、

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

地下水、海洋及空氣等介質之微量汞分析，分析極限為：水體<0.05 ng/L、固體<0.05 µg/kg、空氣<0.1 ng/m³，可確實掌握汞在整個處理系統中的濃度分布特性。

3.5 工作進度甘特圖

工作項目	年 月													備 註
	104 /12	105 /1	105 /2	105 /3	105 /4	105 /5	105 /6	105/ 7	105/ 8	105 /9	105 /10	105 /11		
相關文獻收集及彙整	■	■	■	■	■	■								
污染土壤之基本物化 特性分析	■													
系統建立及組裝	■	■												
超臨界流體氧化模組 試驗		■	■	■	■	■	■							
驟冷塔模組試驗				■	■	■	■	■	■					
流動床式活性碳吸附/ 熱解/再生模組試驗				■	■	■	■	■	■	■				
廢水處理模組試驗						■	■	■	■	■	■			
期中報告撰寫						※								
期末報告撰寫												※		
工作進度百分比 (累 積 數)	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	67 %	77 %	85 %	95 %	100 %		
預定查核點	期 中			1. 完成土壤物化特性分析及分類。 2. 完成處理系統建立並進行模組穩定操作測試。 3. 完成系統各單位之初步測試。 4. 受污染土壤之初步測試。 5. 撰寫期中報告										
	期 末			6. 完成系統各單位測試。 7. 研提模組最適操作參數。 8. 期末報告撰寫。										

第四章 結果與討論

4.0 章節摘要

本章針對本研究之成果進行說明與討論。

第 4.1 節說明本年度計畫欲整治之污染土壤特性，SCWO 的氧化劑添加量與有總有機碳（TOC）/化學需氧量（COD）含量有著密切的關聯性。

第 4.2 節說明透過連續 SCWO 系統對高濃度污染土壤之處理成果。戴奧辛及五氯酚的破壞效率隨 SCWO 系統中 H_2O_2 氧化劑添加量、操作溫度及壓力的增加而呈現上升趨勢。SCWO 系統操作溫度必須在 380°C 且壓力大於 15MPa 條件下各項污染物方可符合國內土壤污染管制標準。

第 4.3 節為空氣污染控制設備效能試驗成果。空氣污染防制設備流程為驟冷塔及活性碳吸附床。驟冷塔可有效冷凝氣相汞，並回收冷凝液中之液態汞，對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。經活性碳吸附床吸附後，SCWO 出口排氣之各污染物濃度皆符合排放標準。

第 4.4 節為廢水減量評估試驗成果，鈀觸媒加氫脫氯技術能有效分解冷凝液中的戴奧辛及五氯酚，但僅對於有機污染物進行破壞，冷凝液中仍含有高濃度汞（ $0.35\sim 0.45\text{ mg/L}$ ），必須藉由其他處理單元去除冷凝液中殘餘汞才能符合法規管制標準。因此，本計畫亦針對 BAC 吸附塔對冷凝液中各項污染物的吸附效能進行評估，在液固比為 250:1 條件下，放流水中各項污染物方能符合法規管制標準。

第 4.5 節為 SCWO 處理成本分析及相關技術綜合比較，進一步了解本研究採用之模組對土壤整治之效能，本節中初步探討以 SCWO 進行土壤整治之耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。

4.1 土壤採樣與基本性質分析

本研究群執行國科會三年研究計畫「以連續熱裂解程序降解飛灰戴奧辛之系統建立與評析（2009~2012）」期間，於 2010 年經台南市環保局同意在中石化安順廠取得受污染土壤，包括(A)鹼氯工廠高濃度區：土壤汞濃度高於 $2,000\text{ mg/kg}$ ，而戴奧辛濃度低於 $10,000\text{ ng-TEQ/kg}$ ；(B)五氯酚工廠高濃度區：戴奧辛濃度高於 $500,000\text{ ng-TEQ/kg}$ ，而汞污染在此區濃度均低於土壤管制標準（ 20 mg/kg ）；(C)安順廠管制區外圍背景區：土壤中戴奧辛及總汞濃度均遠低於土壤管制標準，取得的未污染土壤可作為本計畫調配試驗土壤之用。各類土壤取樣完成後，樣品以

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

篩網 (0.8~0.9 mm) 進行過篩，去除明顯的磚石與樹枝等雜物，本計畫藉由機械混合方式進行混合調配，為提高實驗數據代表性及再現性，調配後的土壤再篩取 50~100 mesh 之粒徑土壤供實驗室批次試驗之用。

本計畫試驗土壤基本性質如表 4-1 所示。土壤樣品含砂量皆超過 75%，屬砂質土壤，pH 值約為 7.9，屬中鹼性土壤（中鹼性：pH 7.9~8.1）。而氯離子為影響汞溶解度的一大主因，氯離子濃度越高，則形成氯化汞的驅動力越強，且氯離子含量越高，當土壤進行熱處理時，容易有戴奧辛生成之疑慮。陽離子交換容量（CEC）係指土壤表面的電荷含量，重金屬汞離子為帶一價或二價正電荷，因此可被土壤表面之負電所吸附，土壤陽離子交換容量的大小亦影響重金屬污染物在土壤之移動性，表 4-1 顯示土壤 CEC 平均為 2.46 cmol/kg，即每公斤土壤可吸附 2.46 cmol 陽離子，相對小於黏質土壤，而吸附能力依各種不同陽離子的親和力而定。土壤樣品中總有機碳為 5.21 g/kg，由於 SCWO 具有高效率的氧化反應特性，可直接破壞有機化合物和毒性物質，故 SCWO 的氧化劑添加量與有總有機碳（TOC）/化學需氧量（COD）含量有密切的關聯性。此外，先前的研究顯示有機質含量愈高，在熱處理過程中更容易有焦油的產生，形成結塊堵塞與摩擦損耗等問題，導致空氣污染防治設備整體效率降低，並增加系統之操作成本（土基會，2013）。

本計畫所使用的試驗土壤為中石化“超高濃度”毒性物質之複合式污染型態，其戴奧辛濃度為 254,000 ng I-TEQ/kg；總汞濃度為 812 mg/kg；五氯酚濃度為 42.425 mg/kg。在土壤樣品的戴奧辛物種分布方面，圖 4-1 顯示 I-TEQ 毒性來源均以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 及 OCDF 為主，且 PCDDs 佔總 I-TEQ 毒性當量濃度的 55% 以上。質量分布趨勢則以 OCDD 與 OCDF 為主要物種，PCDDs 佔總質量濃度 60% 以上。

表4-1 土壤基本性質分析

樣品來源 檢測項目(N=3)	實驗室批次 SCWO 試驗土壤(n=3)
備料量	約 1 公斤
砂粒 (%)	76
粉粒 (%)	16
黏粒 (%)	8
粒徑分布	50~100 mesh
含水率 (%)	12.6
pH 值	7.9
總有機碳 (g/kg)	5.21
化學需氧量(g/kg)	21.17
陽離子交換容量 (cmol/kg)	2.46
硫酸鹽 (mg/kg)	362
氯鹽 (mg/kg)	432
總汞 (mg/kg)	812
五氯酚 (mg/kg)	42.425
戴奧辛 (ng-TEQ/kg)	254,000

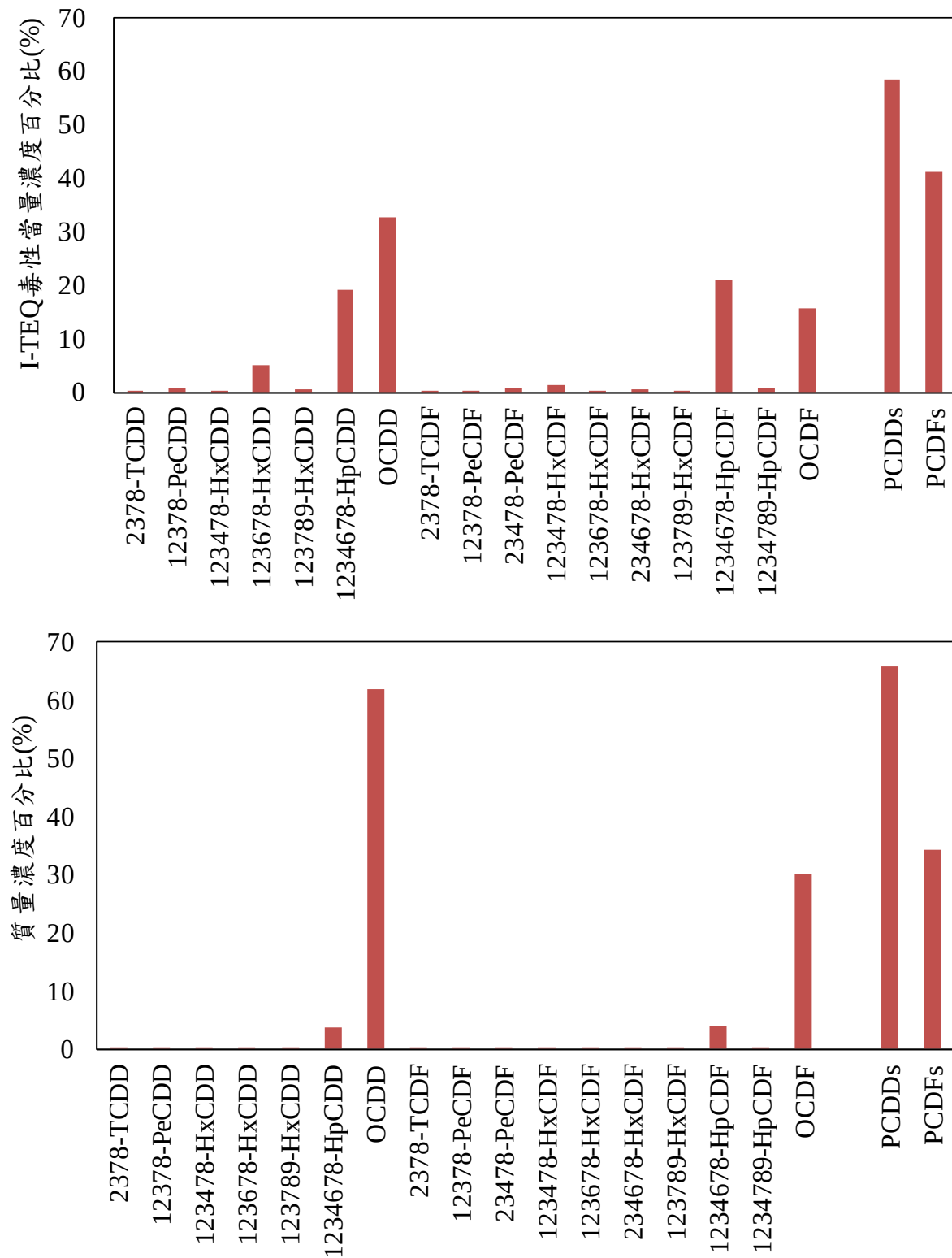


圖4-1 SCWO 試驗土壤之戴奧辛物種分布趨勢

4.2 超臨界水氧化處理模組效能測試

本計畫所採用的超臨界水氧化模組為批次處理系統（如圖 3-2 所示），先將 20 公克的受污染土壤置入超臨界流體氧化反應槽內，經計量閥調整流量的高壓空氣與利用 HPLC 泵輸入的氧化劑(H_2O_2)混合後，一起預熱成為超臨界流體溶液，再進入反應槽內將土壤中的污染物予以溶解及破壞，降低後續空氣污染防治設備的負荷，有助於降低處理系統的設置及操作成本。反應槽溫度可達 450°C ，待反應完成後系統壓力利用出口端的背壓閥予以調整。流出反應槽之後含有戴奧辛及汞的超臨界流體經過驟冷塔冷卻降壓後進入分離槽，廢氣部份藉由流動床式活性炭附/熱解/再生系統進行處理；而分離槽之廢液則可藉由水力離心機進行固液分離，進一步回收汞珠。

4.2.1 SCWO 系統中氧化劑添加量對各污染物去除效率之影響

氧氣及過氧化氫為常使用之氧化劑，可提供氧的來源(Thammanayakatip et al., 1998)，其經過熱分解會產生具有強氧化特性之氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，因此可在較短的反應時間達到更高的破壞效率。Hatakeda et al. (1999) 研究顯示通入氧氣條件對於污染物的破壞效率明顯低於採用過氧化氫的試驗組，而過氧化氫添加量不足之條件下 (56% of stoichiometric demand)，3-PCB 的破壞效率只有 63.5%，而添加過量 (>100% of stoichiometric demand) 的試驗組，停留時間不需要太長 (0.7~101.7 秒)，均可達到 99.9% 的破壞效率。在 SCWO 系統中氧化劑宜選擇純氧氣或雙氧水，而不選用空氣，因為空氣中含有大量的惰性氣體（氮氣），不僅造成大量的熱量浪費，而且氮氣作為抗溶劑，會降低鹽類物質的溶解度，加劇鹽類之沉澱。為保證有機物能夠徹底地發生氧化反應，氧化劑的加入量必須過量， O_2 化學計量係根據氧化反應式計算的理論用量。

在土壤量有限的條件下，首先探討 SCWO 系統中氧化劑添加量對各污染物的去除效率之影響，各參數實驗組均重覆進行試驗 3 次 ($n=3$)。在戴奧辛樣品取樣方面，每個設備出口端均同步進行煙道戴奧辛及汞之採樣及分析，處理後之土壤樣品再進行相關污染物的分析。SCWO 系統中氧化劑添加量試驗之參數條件如表 4-2 所示， H_2O_2 氧化劑的添加量由土壤中 COD 計算得到，以探討氧化劑添加量對各污染物的去除效率之影響。由於水的臨界溫度為 374°C 而臨界壓力為 22MPa，故本試驗可達超臨界流體的條件，圖 4-2 顯示戴奧辛及五氯酚的破壞效率隨 SCWO 系統中 H_2O_2 氧化劑添加量的增加而呈現上升趨勢，停留時間為 10 分鐘之條件下，100%過氧量時戴奧辛與五氯酚的破壞效率可達 99% 以上。然而原土壤戴奧辛濃度高達 254,000 ng-TEQ/kg，SCWO 系統在 0%、50%、100%、150%、200% 及 300% 過氧量的操作條件下，處理後之土壤中殘餘的戴奧辛濃度分別為

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

116,926、40,506、2,443、965、648 及 104 ng-TEQ/kg，故 SCWO 系統對戴奧辛的破壞效率要達到 99.6%以上才可符合國內土壤污染管制標準（戴奧辛<1000 ng-TEQ/kg）。Zou et al. (2013)研究顯示當操作溫度分別為 400、450 及 500°C，停留時間為 2 min 且過氧量在 150%條件下戴奧辛總質量濃度由原始 28.2 ng/g 分別降為 9.6、7.1 及 6.8 ng/g，降解效率分別為 66、75 及 76%，而過氧量在 300%下則有更好的效果，因此，戴奧辛的破壞效率隨過量氧氣比例增加而上升。由於氧化劑價格相對昂貴，若能節省其用量，可降低運行成本。

在總汞的去除效率方面，由於汞在一大氣壓下的沸點為 357°C，適合使用熱處理程序進行整治，熱脫附裝置透過高溫將污染介質中的汞轉換成氣態汞，常見的汞去除操作溫度範圍介於 320°C~720°C (FRTR, 2001; USEPA, 1997)。圖 4-2 顯示 H₂O₂ 氧化劑添加量的增加對於總汞的去除效率並無明顯的影響，去除率均可達 99.9%以上，處理後之土壤中殘餘的總汞濃度介於 18.6~15.1 mg/kg 之間，符合土壤管制標準（20 mg/kg），故 SCWO 系統之操作溫度才是影響總汞去除效率的最重要參數。

表4-2 批次式 SCWO 系統中氧化劑添加量試驗之條件參數

實驗參數	設定值
操作溫度	380°C
操作壓力	22MPa
土壤處理量	20 g
氧化劑	H ₂ O ₂ ，0%、50%、100%、150、200%及 300% of stoichiometric demand
停留時間	10 分鐘
空氣污染防治設備	驟冷塔+活性炭吸附塔

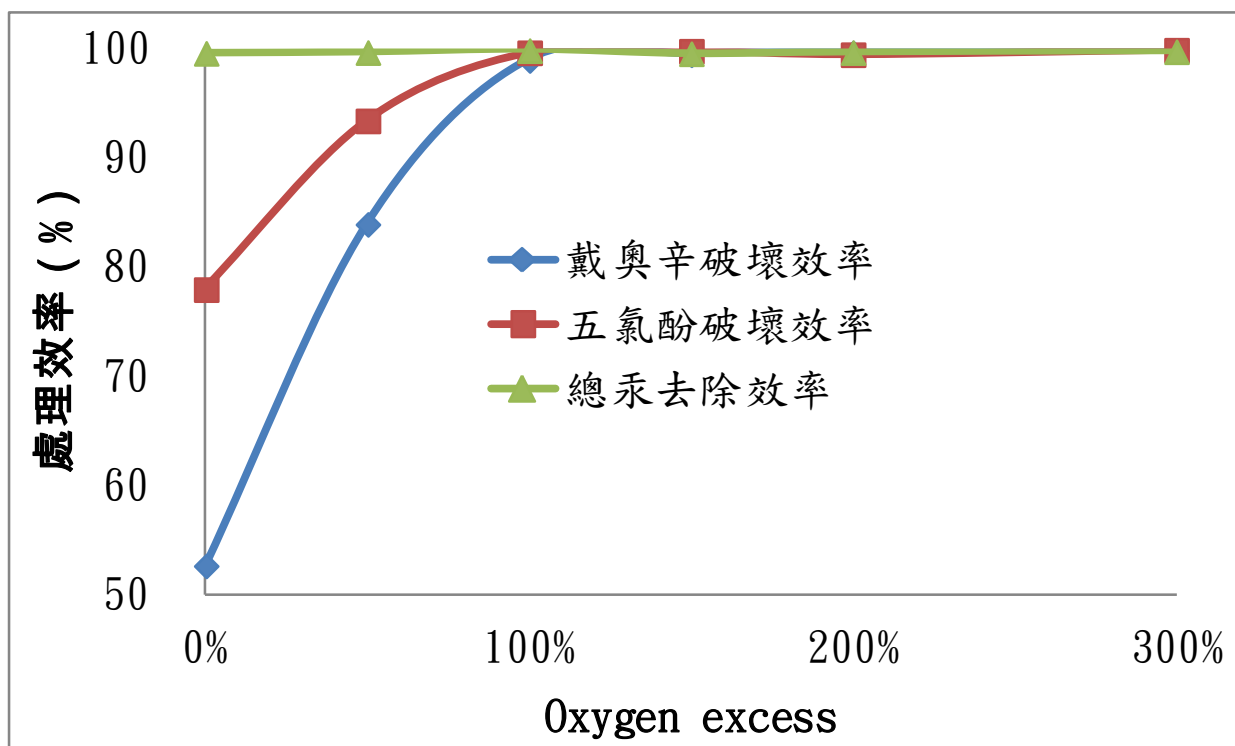


圖4-2 SCWO 系統中氧化劑(H_2O_2)添加量對各污染物的去除效率

4.2.2 SCWO 操作溫度及壓力條件對各污染物去除效率之影響

1. SCWO 系統效能試驗

SCWO 操作溫度及壓力之參數條件如表 4-3 所示，各參數實驗組均重覆進行試驗 3 次 ($n=3$)。在戴奧辛樣品取樣方面，每個設備出口端均同步進行煙道戴奧辛採樣及分析，處理後之土壤樣品再進行相關污染物的分析。此外，由於 SCWO 系統出口的氣相汞濃度高，造成分析儀器稀釋比例較大，易造成在取樣及分析上的誤差，故 SCWO 系統出口並未同步進行氣相汞濃度的分析。表 4-4 及圖 4-3 顯示戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率隨 SCWO 系統操作溫度及壓力的提升而呈現上升趨勢，在停留時間為 20 分鐘之條件下，戴奧辛與五氯酚的破壞效率分別可達 97% 及 98% 以上，而總汞的去除效率亦達 99% 以上。由於氯酚帶有 OH 鍵，極性較高，在有氧氣條件下容易因受熱氧化而分解，故 SCWO 對五氯酚的去除效率高於戴奧辛。然而，SCWO 系統操作溫度必須在 380°C 且壓力大於 15MPa 條件下才可符合國內土壤污染管制標準（戴奧辛 $<1000 \text{ ng-TEQ/kg}$ ；汞 $<20 \text{ mg/kg}$ ）。

由於水的臨界溫度為 374°C ，臨界壓力為 22MPa，故小於此操作參數者均尚未達超臨界流體的條件，應稱為濕式氧化法（Water Air Oxidation, WAO）。超臨界水氧化法與濕式氧化法區別在於濕式氧化法由於操作溫度在水的臨界溫度以

下，壓力在水的飽和壓力以上，水以液態形式存在，氧通過氣液界面傳遞進入液相，再在液相中擴散與廢水中的有機物進行反應，因此反應速率較慢。對某些難降解之有機物處理效果相對較差。而超臨界水既有接近常規液態水的密度，又有接近氣體的粘度，因而有很高的質傳速率。在超臨界區，由於流體的密度、溶解度、粘度等特性隨水密度而改變。因此，可以通過控制操作條件（即溫度和壓力）改變反應環境，超臨界水作為有機物和氧氣的良好溶劑，相界面消失，形成單一相，使得有機物與氧化劑的氧化反應在均相進行，不存在相間傳質限制，反應速率快，處理效率高，有機物降解效率在不到一分鐘或者更短的時間內即可達 99.99%（Modell, 1982）。在總汞的去除效率方面，圖 4-3 顯示相較於操作壓力而言，操作溫度對土壤中汞的去除效率更為重要，在 10MPa 及 380°C 且持續 20 分鐘的操作條件下，即可將土壤中殘留汞濃度降低至符合土壤管制標準（20 mg/kg），去除率達 99.95% 以上。

表4-3 SCWO 系統之操作溫度及壓力條件參數

實驗參數	設定值
土壤處理量	20 g
操作溫度	250、320 及 380°C
操作壓力	10、15、22 MPa
氧化劑	H ₂ O ₂ ，100% of stoichiometric demand
停留時間	20 分鐘
空氣污染防制設備	驟冷塔+活性碳吸附塔

2.SCWO 系統出口排氣污染物之分布

先前的連續熱裂解系統研究結果顯示土壤/底泥在旋轉窯熱處理過程中排氣出口粒狀物濃度介於 14.2~22.5 mg/Nm³ 之間，這些細粉塵在旋轉窯的停留時間較短，導致部份戴奧辛及五氯酚無法有效破壞，且在大於 500°C 的操作溫度下，低氯戴奧辛及五氯酚因高溫氯化而未被破壞，導致連續熱裂解系統出口戴奧辛濃度仍高達 1000 ng-TEQ/Nm³ 以上。故在熱裂解/熱脫附實場應用中仍需要完備的空氣污染防制設備方能有效避免氯化之戴奧辛等污染物排放至環境中。

本計畫採用批次式 SCWO 系統，並未連續通入氣流，此外反應管底部有加裝玻璃纖維濾紙，排氣中並無粒狀物，出口戴奧辛濃度均在 50 ng-TEQ/Nm³ 以下，遠低於熱裂解/熱脫附旋轉窯處理系統之試驗結果。表 4-4 顯示 SCWO 系統出口排氣中戴奧辛及五氯酚濃度隨 SCWO 系統操作溫度及壓力的提升而呈現降低的

趨勢，系統操作在 22MPa 及 380℃ 條件下（超臨界水流體狀態），排氣中戴奧辛濃度可降至 0.3 ng-TEQ/Nm³。此外，本計畫試驗期間 SCWO 系統出口排氣中 O₂ 濃度小於 1%、CO 介於 50~100 ppm，而 CO₂ 濃度介於 26~30% 之間，顯示 SCWO 系統中所加入的 H₂O₂ 能有效與土壤中有機污染物進行氧化反應。由於臨界水氧化操作溫度遠低於焚燒溫度，所以不會產生氮氧化物（NO_x）及硫氧化物（SO_x）等二次污染物，氧化反應產物主要為 CO₂、N₂、H₂O 及無機鹽類等。由於超臨界流體氧化處理系統可在短時間內有效破壞戴奧辛及其他有機污染物，可降低後續空氣污染防制設備及廢水處理系統的負荷，使戴奧辛污染土壤整治技術達到低碳、低成本低負荷的目標，並提升本項技術應用於國內環保產業之可行性。

3. 戴奧辛物種在 SCWO 系統中的分布趨勢

圖 4-4 為不同操作溫度及壓力條件下原污染土壤與 SCWO 反應後殘餘戴奧辛（處理後土壤及排氣之總合）之 I-TEQ 毒性濃度分布百分比，顯示經 SCWO 處理後殘餘戴奧辛物種相較於原土壤而言，7 氯及 8 氯戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之於 4~6 氯戴奧辛物種則有上升之趨勢，此結果與 Zou et al. (2013) 使用批次式 SCWO 反應器的試驗結果有相同的趨勢，且操作溫度愈高，對戴奧辛的分解速率愈快。證明反應過程中發生脫氯反應。

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

表4-4 SCWO 系統處理污染土壤之效能試驗結果

操作壓力	操作溫度	戴奧辛			五氯酚			總汞	
		土壤濃度 (ng-TEQ/kg)	排氣濃度 (ng-TEQ/Nm ³)	破壞效率 (%)	土壤濃度 (μg/kg)	排氣濃度 (μg/Nm ³)	破壞效率 (%)	土壤濃度 (mg/kg)	脫除效率 (%)
10MPa	250°C (n=3)	6,926	37.63	97.3%	628.0	192.92	98.5%	271.4	99.36%
	320°C (n=3)	3,506	21.33	98.6%	385.0	166.47	99.1%	87.70	99.79%
	380°C (n=3)	1,712	10.56	99.3%	82.8	79.98	99.8%	18.52	99.95%
15MPa	250°C (n=3)	2,165	24.77	99.1%	469.6	175.25	98.9%	219.2	99.48%
	320°C (n=3)	1,105	10.79	99.6%	225.2	66.73	99.5%	26.57	99.94%
	380°C (n=9)	329	5.52	99.9%	46.6	39.21	99.9%	10.12	99.98%
22MPa	250°C (n=3)	997	3.24	99.6%	164.8	112.50	99.6%	175.9	99.59%
	320°C (n=3)	415	1.17	99.8%	59.9	28.15	99.9%	20.82	99.95%
	380°C (n=3)	105	0.36	99.96%	12.2	13.97	99.97%	8.98	99.98%

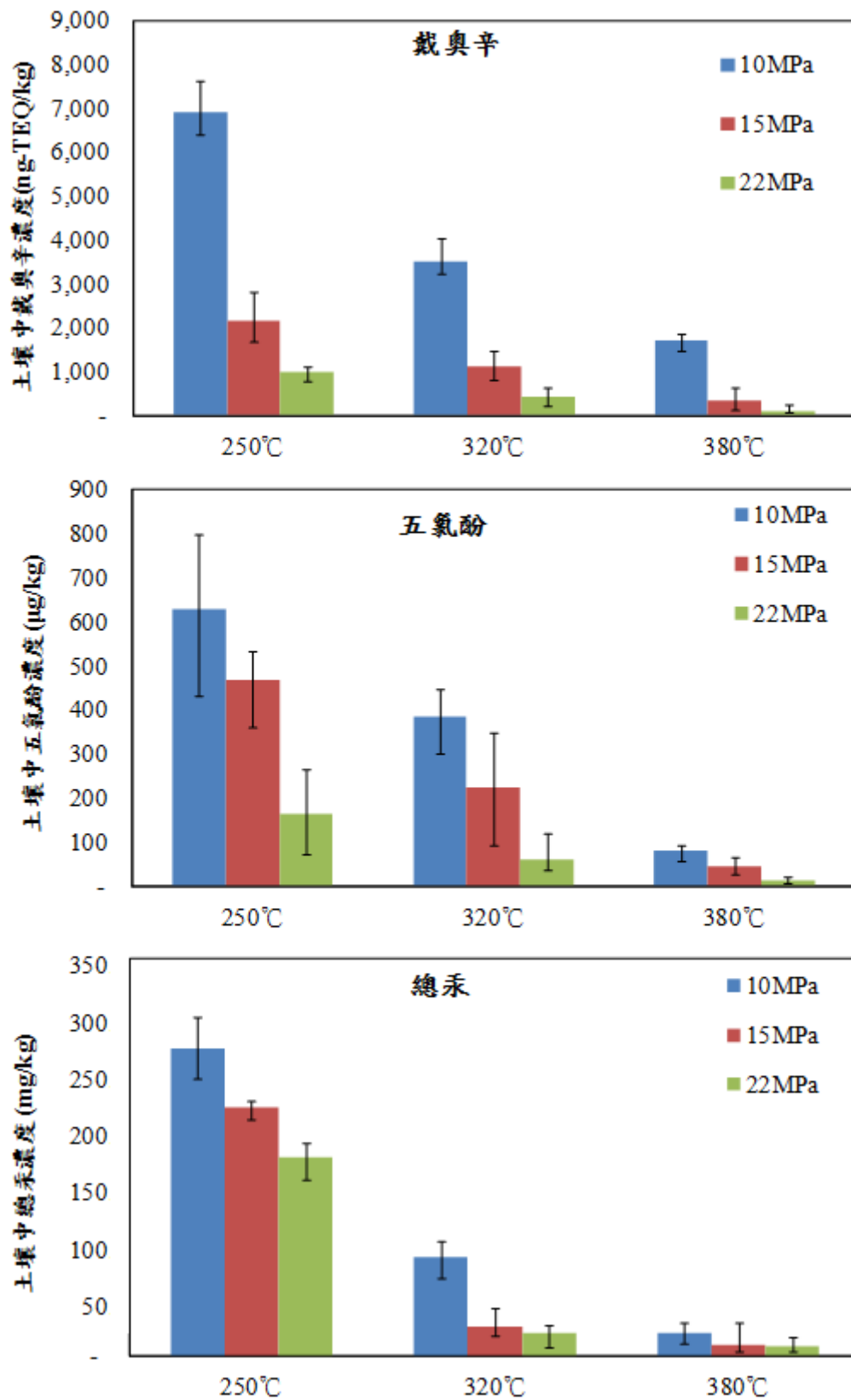


圖4-3 SCWO 系統在不同操作溫度及壓力條件下各項污染物之殘餘濃度

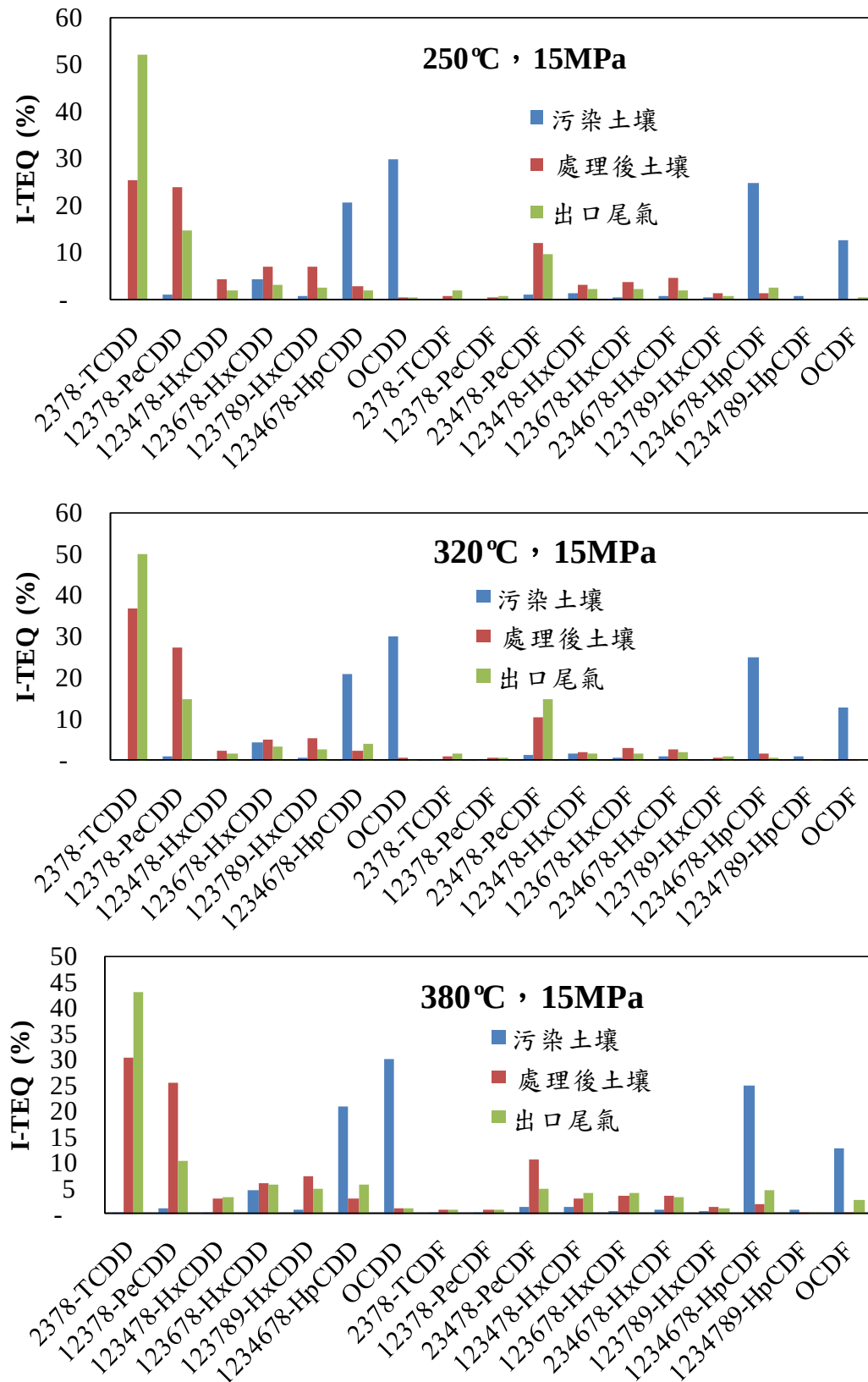


圖4-4 戴奧辛物種在 SCWO 系統中的分布趨勢

4.3 空氣污染防制設備效能測試

本研究群於 2006~2009 年執行國科會「以流動床式活性碳吸附床系統去除煙道排氣中戴奧辛類化合物之研究」期間已建立流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統，該設備包含流動床式活性碳吸附塔、活性碳再生塔、螺旋輸送器及床質分離器。由於中石化安順場址之污染土壤含高濃度汞及其化合物，為有效捕集熱解系統尾氣出口的氣相汞，本研究增設驟冷塔乙套，透過冷凝機制，當廢氣停留時間為 5~15 秒的條件下能收集氣流中的水份及大部份氣相汞。本計畫在進行 SCWO 模組效能試驗之同時，亦探討驟冷塔及流動床式活性碳吸附塔對 SCWO 模組出口尾氣中戴奧辛、五氯酚及氣相汞的去除效率，相關之試驗流程及操作參數條件如表 4-5 所示。

表4-5 批次式 SCWO 系統之空氣污染防制設備操作條件

實驗參數	設定值
SCWO 系統	操作溫度：380℃；操作壓力：15MPa；試驗土壤量：20g 停留時間：20 分鐘；排氣時間約為 15 分鐘
驟冷塔	冷凝溫度：0℃、-5℃、-10℃ 氣體停留時間：10 秒（藉由背壓閥調整排氣速率）
流動床式活性碳吸附塔	採用三層流動式活性碳床，每層活性碳床高度 1 cm 空間流速：3,920、6530hr ⁻¹ (Real) 吸附塔操作溫度：室溫(28~32℃)

4.3.1 驟冷塔效能試驗

驟冷塔效能測試期間，批次式 SCWO 系統於 380℃ 及 15MPa 操作條件下進行試驗，待完成試驗後再藉由背壓閥調整排氣速率，每次排氣時間約為 15 分鐘，驟冷塔入口端溫度介於 95~105℃，廢氣在驟冷塔的停留時間約 10 秒，冷凝溫度分別控制在 0℃、-5℃ 及 -10℃ 時，出口端溫度分別為 2~4℃、1~2℃ 及 0.2~0.3℃ 之間。試驗期間驟冷塔入出口同步進行採樣，取樣時間為 7~8 小時。本計劃初步探討不同冷凝溫度對各污染物去除效率的影響。圖 4-5 顯示冷凝溫度愈低對戴奧辛、五氯酚及總汞的去除效率則隨之增加。

總汞方面，原污染土壤的總汞濃度高達 812 mg/kg，元素汞在常溫常壓下即是液態金屬且內聚力強、比重大，在相對較低的冷凝溫度下，達飽和狀態時氣流中的元素汞易在驟冷塔中冷凝並凝聚形成汞珠，進而因重力累積於驟冷塔冷凝液中，對於煙氣中元素態汞的捕集效率介於 74~96%之間，驟冷塔的總汞回收率介於 90~95%（重量法）。雖然後續試驗可進一步降低驟冷塔溫度，使達到汞蒸汽壓

數值超過其飽和蒸汽壓，但冷凍機溫度控制在 -10°C 時驟冷塔出口端溫度已經介於 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}$ 之間，若再降低溫度可能造成冷凝水在驟冷塔內部結冰，進而阻塞管線影響系統運作。

有機污染物方面，由於戴奧辛為脂溶性有機污染物且蒸汽壓極低，而五氯酚的蒸汽壓明顯高於戴奧辛，圖 4-5 顯示驟冷塔對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。由先前的連續熱裂解系統研究結果顯示土壤中的有機質在缺氧條件下容易產生焦油，熱裂解/熱脫附溫度愈低，則焦油產生量愈大（土基會，2013；土基會，2014）。文獻指出焦油除了具有難分解（refractory）之特性外，同時易於管線、熱交換器或粒狀物過濾裝置中冷凝或聚合形成更複雜之結構，導致結塊堵塞與摩擦損耗等問題，降低空氣污染防治設備之整體效率，並增加處理系統操作成本（Coll et al., 2004; Acikgoz et al., 2004）。此外，汞及其化合物在油脂中具有相當程度的可溶解性，冷凝液中焦油量愈高，汞在液體中的溶解度亦隨之增加（Henke et al., 1993；Skoog et al., 1998）。因此，採用批次式 SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，不會有焦油的產生，可降低後續空氣污染防治及廢水處理設備的負荷。

在冷凝液分析方面，每批次冷凝液收集量約為 $0.030\sim 0.035\text{ L}$ ，戴奧辛濃度介於 $12.64\sim 15.45\text{ pg-TEQ/L}$ ，五氯酚濃度介於 $0.23\sim 0.27\text{ }\mu\text{g/L}$ ，總汞濃度介於 $0.25\sim 0.35\text{ mg/L}$ 。因此，除五氯酚之外，戴奧辛及總汞仍須藉由其他處理單元處理方能符合法規管制標準（戴奧辛： 5 pg-TEQ/L 、五氯酚： 0.005 mg/L 及汞： 0.005 mg/L ）。然而，由先前的連續熱裂解系統研究顯示熱裂解所產生的冷凝液中戴奧辛濃度介於 $36\sim 44\text{ ng-TEQ/L}$ ；五氯酚濃度介於 $35.3\sim 42.4\text{ }\mu\text{g/L}$ 及總汞濃度介於 $2.3\sim 3.6\text{ mg/L}$ ，均高於 SCWO 系統試驗的結果，因此採用批次式 SCWO 系統可大幅降低後續廢水處理系統的負荷。

驟冷塔對戴奧辛各物種的去除效率方面，圖 4-6 顯示驟冷塔對高氯數戴奧辛物種(6 氯至 8 氯 PCDD/Fs) 的去除效率明顯高於低氯數戴奧辛物種(4 氯及 5 氯 PCDD/Fs)，此結果與戴奧辛物種本身的沸點與蒸汽壓有很大的關聯性，戴奧辛的沸點介於 $400^{\circ}\text{C}\sim 530^{\circ}\text{C}$ ，且隨著含氯數增加沸點也隨之升高，而蒸汽壓則隨物種所含氯數增加而減少。因此，高氯數戴奧辛物種(6~8 氯)更容易在驟冷塔中被捕集。

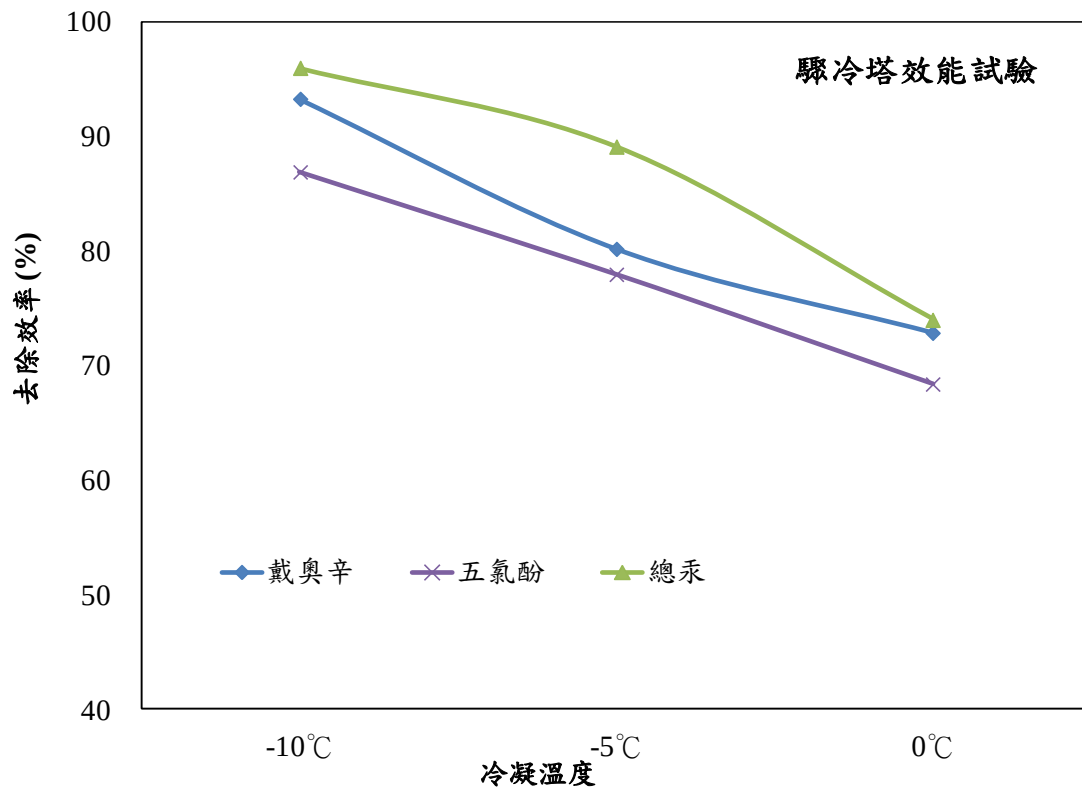


圖4-5 驟冷塔對各項污染物之去除效率

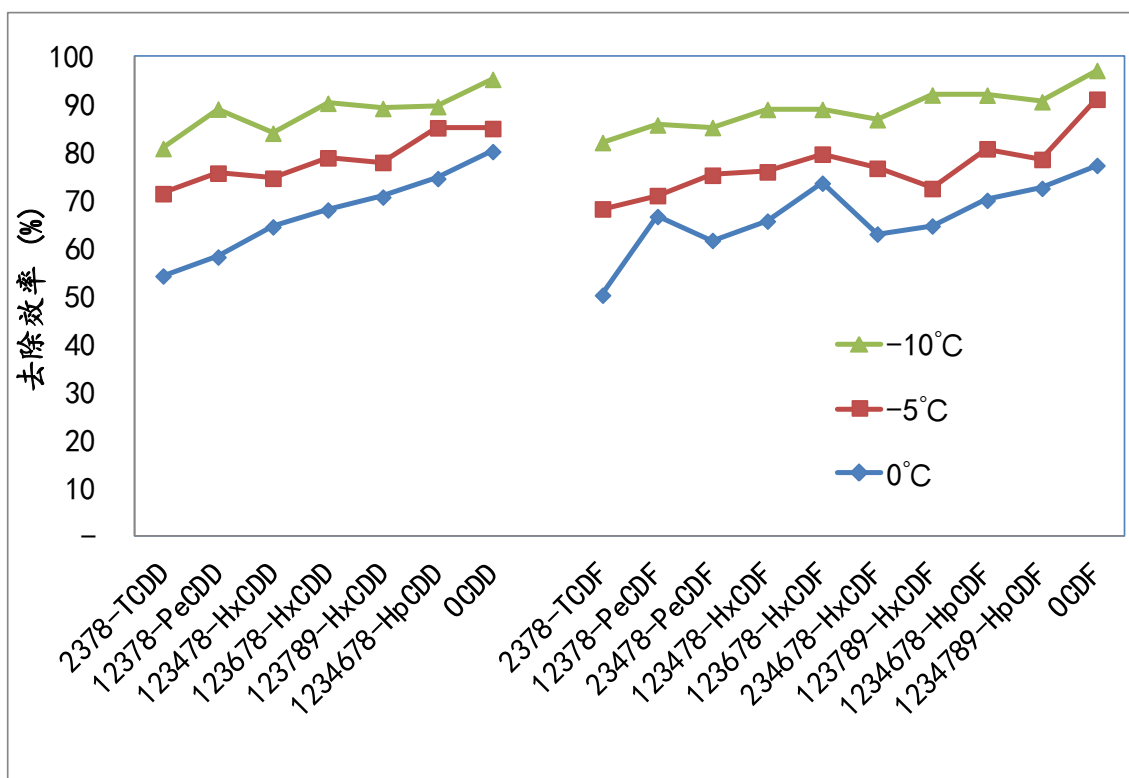


圖4-6 驟冷塔在不同冷凝溫度下對各戴奧辛物種之去除效能

4.3.2 活性碳吸附塔效能試驗

本計畫使用的球狀活性碳 (Bead-shaped activated carbon, BAC) 具有高機械強度和優異的吸附能力 (高比表面積), 不像粒狀或柱狀活性碳具有許多的銳角, 在系統內流動及連續再生過程不因活性碳之間的磨擦造成明顯損耗, 故一般使用於流體化床中吸附特殊氣體或作為觸媒載體之用 (羅偉僑, 2007)。本計畫採用之 BAC 分析結果列於表 4-6。BAC 粒徑範圍介於 0.59~0.84 mm, 平均粒徑為 0.72 mm。BET 比表面積、總孔體積及平均孔徑分析值分別為 1,138 m²/g、0.55 cm³/g 及 19.3 Å, 顯示球狀活性碳主要以微孔分佈為主 (>90%), 而影響吸附能力之因子主要為吸附劑之特性, 包括比表面積、孔隙大小分佈等。Ramirez et al. (2004) 指出分子量愈大, 活性碳對其吸附能力較強 (吸附量較高); 但分子的尺寸亦會影響活性碳的吸附效果。分子愈大, 則擴散至活性碳之微孔隙內相對較難, 因而降低其吸附量。若分子可以進入活性碳孔隙中, 則分子愈大, 吸附質與吸附劑之凡得瓦爾力愈大, 吸附能力愈強。而戴奧辛分子的尺寸大小介於 0.35~1.37 nm, 較其他氣體污染物尺寸 (0.4~0.85 nm) 大 (Stenezl, 1993)。雖然孔洞直徑小於 2 nm 的微孔對於吸附作用最具重要性, 但中孔 (20~50 nm) 為進入微孔的通道, 特別對大分子污染物而言, 因此, 中孔在戴奧辛分子吸附過程中亦扮演重要的角色。

表4-6 球狀活性碳之比表面積及孔體積

活性碳種類	球狀活性碳
材質	Coal
BET 比表面積 (m ² /g)	1,138
微孔體積 (cm ³ /g)	0.50
中孔體積 (cm ³ /g)	0.05
巨孔體積 (cm ³ /g)	0.00
總孔體積 (cm ³ /g)	0.55
平均孔徑 (Å)	19.3

活性碳固定床吸附系統雖對污染物的去除率甚高, 但因壓損大、流速小 (0.1~0.5 m/s), 體積需求大, 通氣不足時可能造成火災之風險, 且當活性碳達吸附達飽和時, 污染物由煙囪大量排出, 因此掌握更換活性碳的時機非常重要 (Buekens and Huang, 1998)。為克服活性碳固定床的缺點, 新型流動床式活性碳吸附塔能有效克服固定床目前既有的操作問題, 差異在於活性碳由流動床式活性碳吸附塔上方進入, 再由流動床底部將已飽和之活性碳持續或間隔一時間後移出,

可免去須隨時監控戴奧辛濃度變化的麻煩，亦可隨時更換新的活性碳，且其壓損比固定床小，氣流速度相對較快（0.2~0.5 m/s），戴奧辛去除效果亦較佳(Buekens and Huang, 1998)。

活性碳吸附塔測試期間，批次式 SCWO 系統是操作在 380°C 及 15MPa 下進行試驗，待完成試驗後再藉由背壓閥調整排氣速率，每次排氣時間約為 15 分鐘，驟冷塔冷凝溫度控制在 -10°C，活性碳吸附塔空間流速設定為 3,918 及 6530 hr⁻¹，活性碳床每層出入口端同步進行採樣，汞直讀儀取樣頻率為 1 分鐘，視廢氣濃度而定。由於 BAC 具有高比表面積（1,138 m²/g）之特性，可有效吸附各項污染物，表 4-7 顯示戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞之去除率隨空間流速（氣流流量）的上升而下降，造成此結果之原因推測可能為通過單位面積之氣流量越大，氣流流速則越快，使各項污染物在活性碳吸附床之停留時間越短，進而降低去除效率。Everaert et al. (2003)利用模式預測活性碳噴入去除戴奧辛之研究結果指出戴奧辛去除效率隨著停留時間變短、活性碳劑量減少及操作溫度的升高而下降，此模式之吸附劑之吸附能力活性指標為 $A_s = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-0.02 T)$ 。

在 BAC 之質床更新率方面，先前研究顯示採用連續熱裂解系統，因廢氣出口濃度仍達 500 ng-TEQ/Nm³ 以上，BAC 之質床更新率在 2 cm/day 條件下，戴奧辛及總汞濃度才能控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 µg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準(土基會，2014)。然而，SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，廢氣出口之戴奧辛濃度 < 1ng-TEQ/Nm³，推估 BAC 之質床更新率應小於 0.1 cm/day 以下。

活性碳床對各項污染物的去除效率方面，表 4-7 顯示活性碳床各層對 3 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及總汞。由於吸附質熔點/沸點高低主要表現在蒸氣壓大小，吸附作用係指孔洞表面吸附質凝結之現象，故熔點/沸點愈高，凝結愈為容易，吸附勢能也越大。戴奧辛溶點/沸點較高，最易被活性碳吸附。在 SCWO 模組試驗期間，在冷凝液中均可發現汞珠聚集，顯示廢氣中汞主要以汞元素態存在，但因元素汞的蒸氣壓較高，進而導致活性碳床對總汞的去除效率降低。整體而言，SCWO+APCDs 系統出口尾氣中戴奧辛及總汞濃度皆可控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 µg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。

表4-7 活性碳吸附塔效能試驗

污 染 物	空間流速 (hr ⁻¹)	通過第一層 去除效率	通過第二層 總去除效率	通過第三層 總去除效率	出口排氣
		(%)	(%)	(%)	
戴奧辛	3918	95.95	99.32	99.98	0.0059 ng-TEQ/Nm ³
五氯酚		93.99	97.28	99.78	25.5 ng/Nm ³
總汞		89.41	98.13	99.32	10.2 µg/Nm ³
戴奧辛	6530	92.57	98.39	99.84	0.0074 ng-TEQ/Nm ³
五氯酚		89.53	96.42	99.53	55.2 ng/Nm ³
總汞		81.73	93.49	98.51	22.3 µg/Nm ³

4.3.3 活性碳再生系統之戴奧辛減量評估試驗

現階段國內廢棄物焚化爐多採活性碳注入技術(ACI)降低戴奧辛之排放量，但此技術僅是『相的轉移』，僅能治標。而本研究群發展的流動式活性碳吸附床技術除可有效去除煙道排氣中之戴奧辛外，若在活性碳排出口串接一套再生系統(regenerator)，在高溫及缺氧條件下，將活性碳表面的戴奧辛予以分解或轉化(相關研究文獻可參考本報告第 2.3.3 節所述)，便可再將活性碳返送吸附床中重覆使用，除可提升活性碳使用效率外，更能達到戴奧辛減量之目的，避免戴奧辛殘留於環境中。本研究建立的活性碳再生系統裝置如圖 3-3 所示，本系統採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳(bead-shaped activated carbon, BAC)因重力往下移動至再生系統中，並通入高溫 N₂ 氣體進行分解或轉化(脫氯)反應，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再利用床質分離器(Media/Ash Separator)，利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，接著再將活性碳返送吸附塔循環使用。

活性碳再生系統操作步驟為(a)從流動床式活性碳吸附塔收集的第一層球狀活性碳置於反應管內，在室溫下通入氮氣(約 1 L/min)直到完全置換反應管中的殘餘空氣；(b)關閉氮氣後反應器開始加熱至設定溫度，反應過程中維持氣密，當反應時間完成後藉由氮氣將反應管內的溫度降至 120°C 以下即可關閉氣體；(c)取出反應管中的活性碳樣品、出口端濾紙及 XAD-2 樣品，進行污染物殘餘量及煙道排氣樣品分析工作。圖 4-7 顯示在無氧條件下隨著反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，且在 450°C、1 小時條件下，破壞效率明顯高於 400°C、2 小時的操作條件，顯示操作溫度對於熱裂解反應效率的影響尤為重要。此結果與國外相關文獻呈現相同趨勢(Taniguchi et al., 1996; Ishida et al., 1998; Misaka

et al., 2006)。再生前之活性碳汞濃度高達 4820 mg/kg，由於汞在一大氣壓下的沸點為 357°C，適合採用熱脫處理，除了 300 °C、1 小時試驗組之外，各參數條件對吸附於活性碳之總汞均可達到 99% 以上的去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

表 4-8 顯示經熱裂解反應後的活性碳隨著反應溫度升高，其 BET 比表面積及微孔隙體積 (<2 nm) 呈現明顯下降趨勢，而巨孔及中孔隙體積 (>2 nm) 及平均直徑則有明顯增加之趨勢，再生溫度介於 300~350°C 對 BAC 影響則相對較小。建議再生塔的操作溫度以 450°C 為上限，過高的操作溫度會導致 BET 比表面積大幅減少，導致再生後的活性碳對於污染物的吸附能力明顯降低，使活性碳可重覆使用的次數減少。值得說明的是破碎或廢棄的活性碳與袋式集塵灰皆可與污染土壤混合後，併同送入連續熱裂解系統中處理，達到污染物減量之目的。

表4-8 球狀活性碳經熱裂再生後其比表面積及孔隙體積之變化情形

活性碳種類	未使用	300°C,1hr	350°C,1hr	400°C,1hr	400°C,2hr	450°C,1hr
BET 比表面積 (m ² /g)	1015	985	971	935	927	914
微孔隙體積 (cm ³ /g) <2 nm	0.47	0.42	0.43	0.39	0.40	0.39
中孔隙體積 (cm ³ /g) 2~50 nm	0.08	0.11	0.11	0.14	0.17	0.22
巨孔隙體積 (cm ³ /g) >50 nm	0.01	0.05	0.06	0.06	0.08	0.11
總孔隙體積 (cm ³ /g)	0.057	0.062	0.068	0.075	0.083	0.092
平均直徑 (Å)	19.6	20.6	20.9	21.5	23.4	27.3

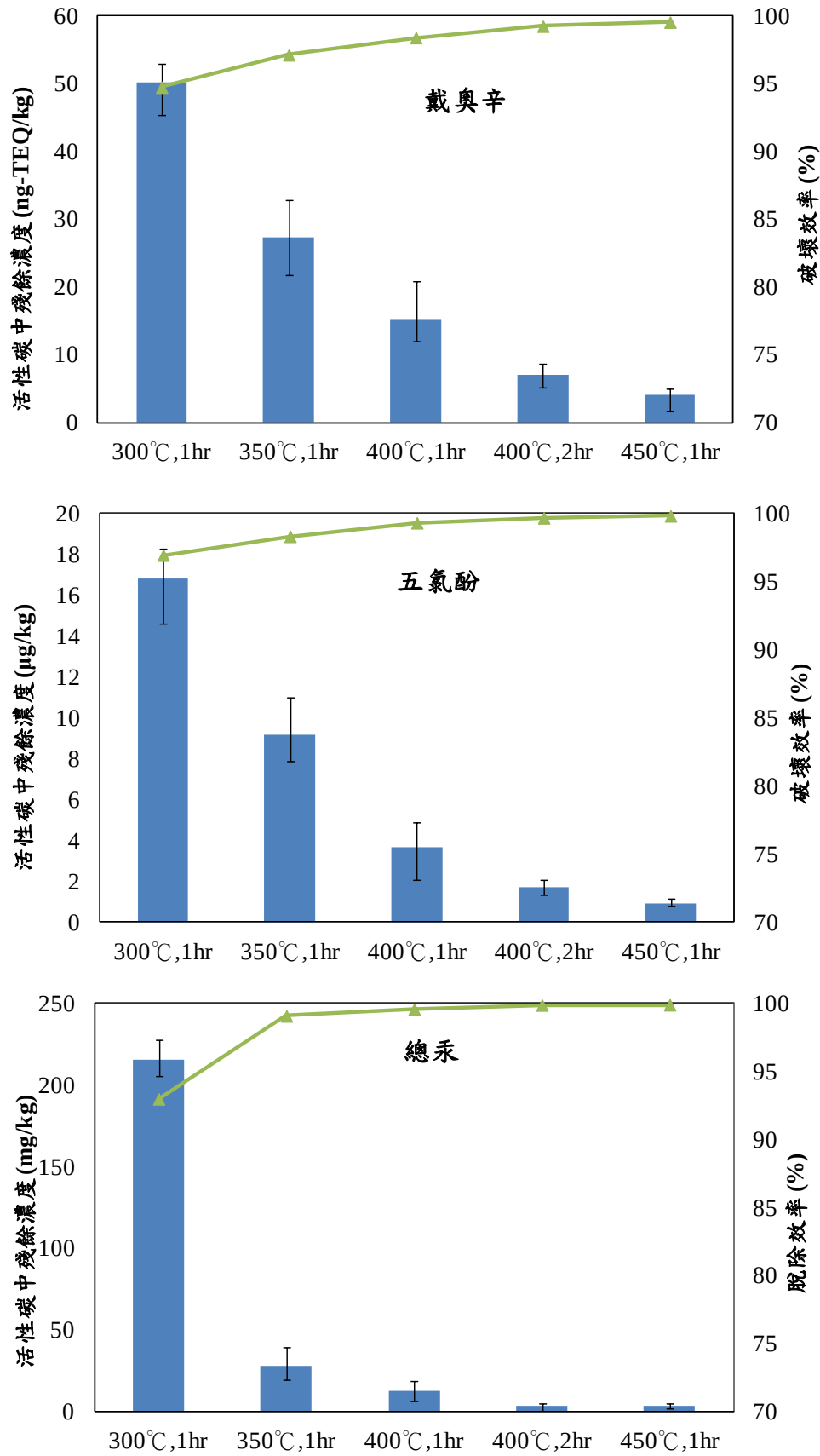


圖4-7 活性炭再生系統之操作條件對各污染物之去除效率

4.4 廢水減量評估試驗

4.4.1 鈀觸媒加氫脫氯技術

催化加氫脫氯是一種可在溫和條件下去除戴奧辛的技術，液相催化加氫脫氯系統不僅滿足長效性也滿足經濟要求，因為此過程是在常溫下進行，觸媒也可以回收再利用（Cobo et al., 2009）。加氫脫氯技術的關鍵就是高性能的加氫脫氯觸媒開發。1980 年代以來，關於加氫脫氯觸媒的報導很多，然而，能夠進入工業應用的觸媒必須滿足催化活性和反應穩定性。應用於加氫脫氯之觸媒主要有鎳基觸媒、金屬碳化物和貴金屬。鎳基觸媒和金屬碳化物易燒結（失活快），故近年來學界多致力於貴金屬觸媒的研究。貴金屬觸媒常選 Pt、Pd、Ir、Ru、Os 和 Rh 等作為觸媒活性相。其中，鈀對氫氣的吸附能力極佳，室溫下 1 體積可吸附 900 體積的氫氣。因此自 1960 年代起，被製作成金屬片或金屬管的形式，廣泛應用於超高純度氫氣的純化。文獻指出 Pd 觸媒可有效處理受有機氯化物污染的水體，包括鹵代烷烴(1,1-二氯乙烷、四氯化碳、1,2-二溴-3-氯丙烷)、鹵代烯烴(三氯乙烯)、鹵代芳香烴(1,2-二氯苯、多氯聯苯)及多環芳香烴（Lowry and Reinhard, 1999；Schüth and Reinhard, 1998；Ma et al., 2014；Pawelec et al., 2005）。

Ukisu et al. (2004)使用 5% Pd/Al₂O₃ 作為觸媒，在以異丙醇作為溶劑和氫源的反應系統中，研究戴奧辛的轉化，結果顯示轉化率可高達 99.9%。一般用於加氫脫氯觸媒的觸媒載體包括活性碳及金屬氧化物，Yuji et al. (2003)將鈀分別擔載在 C、Al₂O₃ 及 TiO₂ 上，實驗結果表明戴奧辛去除效率依序為 Pd/C > Pd/Al₂O₃ > Pd/TiO₂，然而 Pd/C 的 BET 表面積為 1088 m²/g，多數戴奧辛皆吸附於觸媒孔隙導致戴奧辛無法與氫原子接觸進行反應。綜合而言，Pd/Al₂O₃ 對戴奧辛的破壞效率較高（Ukisu and Miyadera, 2003）。Al₂O₃ 是最常用的載體，表面積約 100~200 m²/g，其優點有：高表面積、抗磨損、高熱穩定性及良好孔洞結構。

溶劑對於液相催化加氫脫氯具有重要的作用，Xia et al. (2003)指出 Pd/C 觸媒應用於有機氯的加氫脫氯反應中，醇類比烷烴、芳香烴等具有更高活性。Ma et al. (2014)分別使用甲醇、乙醇、異丙醇當作溶劑，通入氫氣處理含有 PCBs 的絕緣油，並且溶液中添加 NaOH 防止 HCl 腐蝕觸媒，導致觸媒失活，溶劑對於含 PCBs 絕緣油的氯原子去除率為甲醇 > 乙醇 > 丙醇，這與溶劑的極性順序一致。Gómez-Quero et al. (2010)認為具有較高介電係數的溶劑可穩定反應中間體 arenium，因而提高反應效率。

本計畫將 SCWO 系統所產生的冷凝液全部收集後進行相關試驗，原冷凝液 pH 值介於 8.26~8.51（偏鹼），戴奧辛、五氯酚及濃度總汞分別為 15 pg-TEQ/L、256 ng/L 及 0.42 mg/L。實驗操作條件為廢水 50 mL（批次處理），5% Pd/Al₂O₃ 添

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

加量為 100 mg，振盪速度為 250 rpm、溫度(T)= 26~29℃，在試驗前冷凝液先以氫氣進行曝氣約 1 小時後再進行試驗。圖 4-8 顯示經 15、30、45 及 60 分鐘後，戴奧辛的破壞效率分別達 79.2、95.0、99.2 及 >99.9%，五氯酚破壞效率則為 98.6、99.3、>99.9 及 >99.9%，破壞效率隨處理時間增加呈顯著的上升趨勢，Pd/Al₂O₃ 對於五氯酚之破壞效率明顯高於戴奧辛。經 15 分鐘處理後冷凝液中戴奧辛濃度可降至 3.02 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。1 小時處理後 Pd/Al₂O₃ 上的殘餘戴奧辛濃度為 <0.01 pg-TEQ/g，證明鈀觸媒加氫脫氯技術確實可應用於含高濃度戴奧辛廢水處理。然而，冷凝液中仍含有高濃度汞（0.25~0.35 mg/L），必須進一步藉由其他處理單元去除方能符合法規管制標準（汞：0.005 mg/L）。

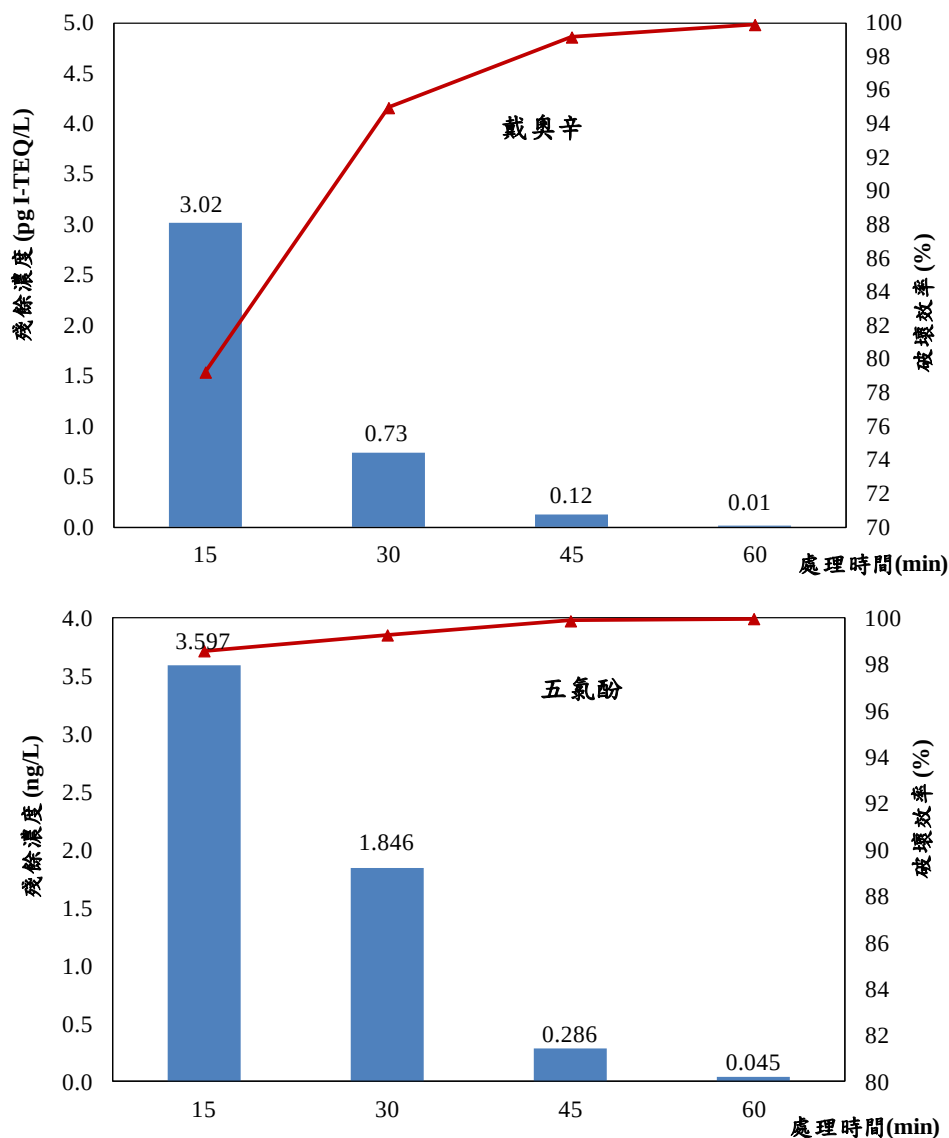


圖4-8 鈀觸媒加氫脫氯程序對各項污染物之破壞效率

4.4.2 活性碳床吸附效能試驗

本研究群於 2013 年及 2014 年土基會研究報告中指出由於熱處理過程中驟冷塔收集的冷凝液中含有高濃度有機污染物及焦油，戴奧辛濃度介於 36~44 ng-TEQ/L；五氯酚濃度介於 35.3~42.4 $\mu\text{g/L}$ ，在符合法規管制標準前題下必須提高活性碳的使用量（液固比為 3:1）。雖然 BAC 可藉由再生系統回收汞珠並能有效破壞戴奧辛等有機污染，但再生過程中，活性碳會有一定的耗損，再生塔的處理容量也必須增加，最重要的是含大量焦油的球狀活性碳在 400~450°C 的熱解過程中，此溫度是無法有效去除焦油，因此將會大幅提高活性碳的耗損。未來在冷凝液的處理及處置將是連續熱裂解系統中一個亟需解決的問題，需進一步評估其他更有效且更經濟的解法方法（土基會，2013；土基會，2014）。

雖然鈀觸媒加氫脫氯技術能有效分解冷凝液中的戴奧辛及五氯酚，但僅對於有機污染物進行破壞，冷凝液中仍含有高濃度汞（0.35~0.45 mg/L），必須藉由其他處理單元去除冷凝液中殘餘汞才能符合法規管制標準。因此，本計畫嘗試採用 BAC 吸附塔對冷凝液中各項污染物的吸附效能進行評估，冷凝液與球狀活性碳（BAC）的液固比分別為 50:1、250:1、500:1 及 1000:1，處理流量介於 0.5~0.6 L/hr。圖 4-9 顯示戴奧辛、五氯酚及總汞之吸附效除率隨液固比增加而下降，在液固比為 250:1 條件下，放流水中總汞濃度方能符合法規管制標準（0.005 mg/L）。球狀活性碳對各項污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及總汞。戴奧辛幾乎不溶於水，其溶點/沸點相對較高，易吸附於活性碳表面上，在液固比為 1000:1 條件下去除效率達 94.4%，可符合法規管制標準（5 pg-TEQ/L）。此外，五氯酚在原冷凝液中的濃度為 0.256 $\mu\text{g/L}$ ，未處理前即符合法規管制標準（0.005 mg/L），在液固比為 1000:1 條件下去除效率仍可達 90%以上。

先前研究顯示熱裂解所產生的冷凝液中焦油含量介於 10.3~16.1 mg/L，戴奧辛及五氯酚為脂溶性有機污染物且蒸汽壓極低，故易附著於焦油上，戴奧辛與焦油的去除效率呈現較高的相關性（土基會，2013；土基會，2014）。然而 BAC 及其他的活性碳材質均無法有效吸附高濃度的焦油，導致對有機污染物的吸附效能降低。此外，汞的分子大小約為 4.5 Å，焦油除了容易阻塞活性碳表面，使元素汞無法進入到較小的孔隙區域之外，汞及其化合物在油脂中具有相當程度的可溶解性，冷凝液中焦油量愈高，汞在液體中的溶解度亦隨之增加（Henke et al., 1993；Skoog et al., 1998）。導致活性碳床對總汞的去除效率最差。因此，採用活性碳床吸附去除冷凝液中之污染物的主要限制因子為焦油含量，在符合法規管制標準前題下必須提高活性碳的使用量（液固比為 3:1），採用熱脫附/熱裂解所產生的冷凝液中含有高濃度的焦油，並不適合直接採用活性碳吸附方式處理廢水中的戴奧

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

辛、汞及有機物質等（土基會，2013）。而採用 SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，冷凝液中焦油含量低於 0.1 mg/L，可降低後續空氣污染防治及廢水處理設備的負荷，在液固比為 250:1 條件下，各項污染物均可符合放流水管制標準。

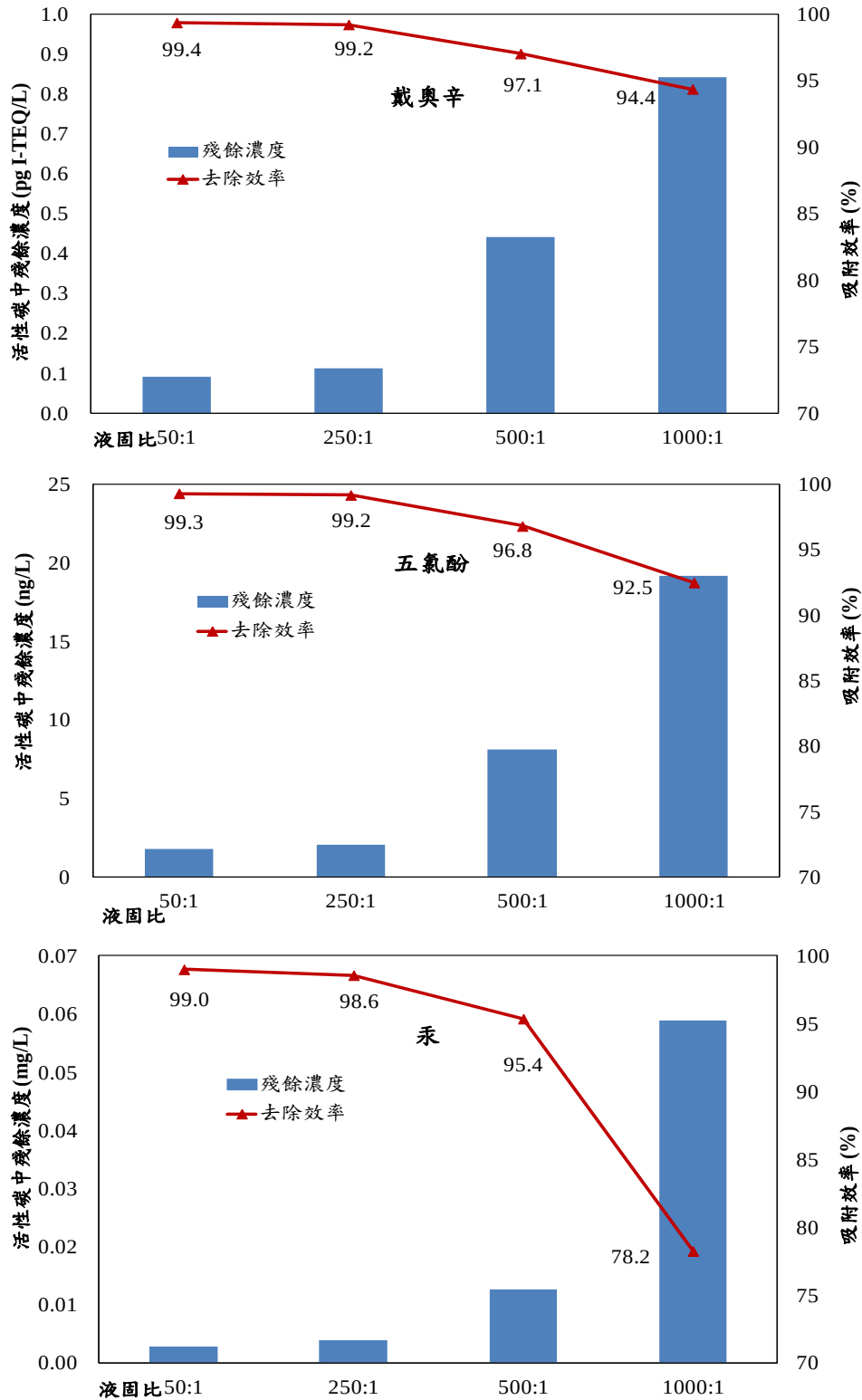


圖4-9 BAC 活性碳床在不同液固比條件下對各項污染物之吸附效能

4.5 SCWO 處理成本分析及相關技術綜合比較

為進一步了解本研究採用之模組對土壤整治之效能，本節中初步探討以 SCWO 進行土壤整治之耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。

4.5.1 能源效益及碳排放係數

本研究之實驗系統由四個子系統組成，包含批次式 SCWO 系統、空氣污染防治設備、廢水處理設備及活性碳再生設備。現階段 SCWO 操作溫度 380°C；操作壓力 22 MPa、停留時間 20 分鐘及 100%過氧量 (H_2O_2) 之條件下為本系統之最佳化操作條件（本文 4.2.2 節），考量實廠規模之小型測試系統，處理量隨模組尺寸、停留時間及污染土壤中之污染物濃度而有所不同。SCWO 系統之加熱方式為電熱，亦是本系統最主要的能耗單元，使用 220 V 之額定電壓，最大電流為 25 A，最大消耗功率為 5,500 W，由於批次式 SCWO 反應器是密封系統，在加熱過程中系統壓力亦隨之提高，壓力不足部份才須由高壓空壓機額外提供，故高壓空壓機消耗功率較小，平均約 10W/批次左右。

空氣防制設備包含冷凝單元及活性碳吸附單元。其中冷凝單元使用驟冷塔將煙氣降溫之方式，冷卻水溫度由冷凝機控制，冷凝機使用 220 V 之電壓，最大電流為 15 A，最大消耗功率為 3,300 W，由於 SCWO 於完成試驗後是藉由背壓閥調整排氣速率（正壓），故不需額外的抽氣設備。廢水處理設備方面，SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，冷凝液中焦油含量低於 0.1 mg/L，可降低後續空氣污染防治及廢水處理設備的負荷，故不需要使用鈀觸媒加氫脫氯技術，廢水經固液分離回收汞珠後，藉由抽水馬達將廢水導入活性碳床吸附塔進行處理，在液固比為 250:1 條件下，各項污染物均可符合放流水管制標準（本文 4.4.2 節）。

在活性碳再生系統方面，活性碳吸附床中的球狀活性碳（BAC）因重力往下移動至再生系統中，先通入 N_2 置換空氣後再以 400°C 進行分解或轉化（脫氯）反應，最佳操作時間為 2 小時，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再利用床質分離器（Media/Ash Separator），利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，接著再將活性碳返送吸附塔循環使用，加熱方式為電熱，亦是本系統最主要的能耗單元，使用 110 V 之額定電壓，最大電流為 12 A，最大消耗功率為 1,320 W。由於 SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，廢氣出口之戴奧辛濃度 $< 1 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$ ，在能源效益考量下，可採用批次處理以降低操作成本。

表 4-9 列出各設備之最大功率與平均功率之量測結果，由於各設備之最高功率僅出現在模組啟動後的 30 分鐘以內，達到穩定操作後，系統耗能即顯著降低。正式操作時，為與先前熱脫附/裂解系統進行比較（土基會，2013；土基會，2014），

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

以週為單位，每周操作 5 個工作日，於每日啟爐 30 分鐘後，開始進行 SCWO 系統操作，並以每日連續操作 12 小時為原則，每週處理量約 120 公斤。因此每週啟爐 2.5 小時，穩定操作 60 小時，依此計算每週之能耗，並列於表 4-10。除了 SCWO 加熱器、驟冷塔冷凝機及活性碳再生系統加熱器等三個主要的能耗來源外，尚有空壓機、攪拌器及抽水馬達等低能耗工具，租估其耗能約佔總能耗的 10%，推估整個系統之耗能約 164 kWh/week，故處理單位污染土壤所需之能耗約 1367 kWh/ton-soil。環保署於 2011 年統計國內電力碳排放係數為 0.536 kg-CO₂/kWh，依此係數計算本研究模組處理每公噸污染土壤產生之碳排放量約 733 kg-CO₂。

表4-9 批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之用電資料

設備	電壓(V)	最大電流 (A)	最大功率 (W)	平均電流 (A)	平均功率 (W)
SCWO 加熱器	220	25	5,500	4.5	990
驟冷塔冷凝機	220	15	3,300	5	1,100
活性碳再生系統加熱器(每週一個批次)	110	12	1,320	5	550

表4-10 批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之能耗計算

設備	SCWO 加熱器	驟冷塔冷凝機	活性碳再生系統加熱器
最大功率(W)	5,500	3,300	1,320
操作時間(hr)	2.5	2.5	0.5
能耗小計(kWh)	13.75	8.25	0.66
平均功率(W)	990	1,100	550
操作時間(hr)	60	60	2
能耗小計(kWh)	59.4	66	1.1
能耗總計 (kWh/week)	高能耗設備		149
	系統總能耗		164

4.5.2 SCWO 系統暨污染控制設備之成本分析

前一節已計算本研究模組之能耗，在此則進一步計算本模組之成本效益。國內現行電費計算係根據每月之用電度數計算，且隨著用電量的增加，每度電價格亦隨之上昇，並分為夏季及非夏季用電、營業及非營業用電等項目，計算相對複雜，為簡化計算，本研究之電價以 4.5 元/kWh 進行計算。上節已計算本模組之能

耗約為 1367 kWh/ton-soil，故批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之操作電費為 6153 元/ton-soil。

在其他相關耗材方面， H_2O_2 氧化劑的添加量由土壤之化學需氧量(COD)計算得到，現階段 SCWO 操作溫度 $380^{\circ}C$ ；操作壓力 22 MPa、停留時間 20 分鐘及 100% 過氧量 (H_2O_2) 之條件下為本系統之最佳化操作條件。以中石化污染土壤性質而言， H_2O_2 氧化劑 (50%的水溶液) 使用量約 45 kg/ton-soil，而 50%的 H_2O_2 水溶液約 NT 50 元/kg。

在球狀活性碳 (BAC) 方面，空氣污染防制之流動床式活性碳吸附塔及廢水處理之固定床式活性碳吸附塔均使用 BAC 材質。由於 SCWO 系統廢氣出口之戴奧辛濃度 $< 1ng-TEQ/Nm^3$ ，推估 BAC 之質床更新率小於 0.1 cm/day (本文 4.3.3 節)，故流動床式活性碳吸附塔之 BAC 使用量為 0.625 kg/ton-soil。在廢水處理之固定床式活性碳吸附塔方面，在液固比為 250:1 條件下，各項污染物即可符合放流水管制標準，SCWO 系統之廢水產生量約 $0.5 m^3/ton-soil$ ，故 BAC 使用量為 2 kg/ton-soil。合計批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之 BAC 使用量達 2.625 kg/ton-soil。然而本系統採用活性碳再生系統，在 $400^{\circ}C$ 及停留時間為 2 小時條件下，可有效破壞及去除 BAC 中的戴奧辛及汞，再藉由床質分離器 (Media/Ash Separator)，利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，達到 BAC 循環使用之目的。依據目前實際操作經驗，再生或傳送過程中破損之 BAC 約佔 3~5%，而再生後 BAC 的比表面積減少約 8% 左右。因此，本系統於每次再生後需補充 15% 全新的 BAC，以維持污染控制設備的處理效能，故整體系統之 BAC 實際使用量為 0.394 kg/ton-soil，BAC 成本約 NT 1500 元/kg。

表 4-11 顯示批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之操作成本約為 NT 8,994 元/ton-soil，此結果並未考量設備維護保養項目，為使推估結果較接近真實情形，故假設有 25% 之寬限值進一步計算操作成本約 NT 11,242 元/ton-soil。表 4-12 列出不同整治技術對土壤中半揮發性有機污染物之整治成本分析，在各項技術中，熱脫附及現地玻璃化技術因能耗高，故單位整治成本亦較其它技術高，但熱脫附及現地玻璃化技術處理時間短，對於急迫性污染場址，可較快速達到整治目的。本研究所採用之 SCWO 系統之土壤整治成本 (~USD 350 元/ton) 仍高於表 4-12 中之熱脫附技術，其原因在於表中所列皆為大型實廠，單位處理量大，故可有效降低單位成本；再者，一般土壤污染場址多是單一化合物或型態相似之污染物污染所造成，但本研究之污染土壤同時被物化性質穩定的戴奧辛及揮發性高之汞所污染，進而顯著提高耗能之成本。若能將本研究所使用之模組放大至實廠規模，並維持其穩定操作，應可進一步降低污染土壤之單位處理成本。本節之計算結果僅

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發供參考。

表4-11 批次式 SCWO 系統暨污染控制設備之操作成本

項目	新台幣 元/ton-soil
系統操作電費	6,153
H ₂ O ₂ 氧化劑	2,250
球狀活性碳 (BAC)	591
操作成本	8,994
加計 25%寬限值	11,242

表4-12 實場土壤整治成本比較

Technologies	Cost (USD)	Contaminant
Landfarming	92/m ³ or 81/ton	PAH
Soil vapor extraction with subsequent treatment	122/m ³ 533/ton	Cl-aliphatic
Thermal desorption	230-340/ton	Cl-aliphatic, PAH, PCBs
Soil washing	75/ton	Cl-aliphatic, PAH
In situ vitrification	355/m ³	Pesticide, metal, PAHs
Bioslurry system	90/ton	Cl-aliphatic, PAH

(USEPA, 1995; NRMRL, 1995; Bass et al., 2000; Kirtland and Aelion, 2000; Lin et al., 2001; Johnston et al., 2002; Anderson and Mitchell, 2003)

4.5.3 相關技術綜合比較

本年度研究計畫擬開發新穎超臨界流氧化(SCWO)處理模組進行效率試驗，針對含“超高濃度”污染土壤為對象，評估不同操作參數條件下，對戴奧辛、五氯酚及汞之去除及回收效率進行系統性評估，由於超臨界流系統可直接進行污染物破壞，減少二次處理成本，技術可行性高，表 4-13 為不同熱處理技術之比較。

在熱脫附與熱裂解處理技術比較方面，本研究團隊在 2013 年土基會的研究計畫執行過程中，採用中石化污染土壤屬中度污染濃度（戴奧辛濃度約 100,000 ng-TEQ/kg，總汞濃度約 500 mg/kg），熱脫附/熱裂解模組的停留時間為 33 分鐘條件下經 600°C 處理後，土壤中戴奧辛及總汞濃度皆低於法規標準（戴奧辛<1,000 ng-TEQ/kg；汞<20 mg/kg）。由於中石化安順廠早期為氯鹼工廠並生產五氯酚鈉，故試驗土壤中含有高濃度的五氯酚及其他含氯有機物質，土壤中氯鹽濃度也高達 327 mg/kg。因此，在有氧條件進行熱脫附下，於 200~600°C 之溫度區間仍有戴奧辛再合成的現象發生，導致空氣條件下對土壤中戴奧辛的破壞效率明顯低於相同操作溫度之熱裂解處理之結果，且土壤中殘留濃度及排氣中戴奧辛濃度亦明顯高於氮氣條件。經高溫反應而未破壞的戴奧辛主要分布於氣相中，600°C 條件下對戴奧辛的破壞效率雖可達 95% 以上，由於試驗土壤的戴奧辛濃度高達 100,000 ng-TEQ/kg，在排氣中部份因高溫氯化而未破壞的戴奧辛濃度仍達 500 ng-TEQ/Nm³ 以上，故在熱脫附/熱裂解實場應用中仍需要完備的空氣污染防制設備才能避免氯化之戴奧辛等污染物排放至環境中。另一方面，熱脫附處理的廢氣流量較大，冷凝機設定溫度需設定在 -10°C 條件，以維持驟冷塔對各項污染物的去除效率（土基會，2013）。

在熱裂解與 SCWO 處理技術比較方面，2014 年土基會研究計畫則針對中石化超高濃度戴奧辛污染土壤（250,000 ng-TEQ/kg）進行熱處理試驗，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組適用範圍並獲取最適化操作參數。在熱處理效能方面，為期 12 天的長時間系統操作試驗結果顯示於 750°C 之操作溫度且停留時間為 60 分鐘時，才可確保處理後土壤中戴奧辛/總汞濃度符合我國土壤污染管制標準。排氣中部份因高溫氯化而未破壞的戴奧辛濃度仍達 800 ng-TEQ/Nm³ 以上，經驟冷塔所收集的冷凝液中戴奧辛濃度介於 36~44 ng-TEQ/L 之間，後續必須經由鈀觸媒加氫脫氯技術（RT：60 分鐘）及活性碳吸附塔（液固比：50：1）處理後方可符合放流水排放標準（戴奧辛：5 pg-TEQ/L、五氯酚：0.005 mg/L 及汞：0.005 mg/L）。對於中石化超高濃度戴奧辛及汞污染土壤而言，採用連續熱裂解模組的處理成本高達 NT 30,000 元/ton-soil，接近採用高溫熔融固化技術之整治成本，顯示針對此種含“超高濃度”毒性物質之複合式污染型態，採用熱處理技術之操作成本並不符合經濟效益（土基會，2014 年）

由於 SCWO 系統必須在高溫及高壓下才能完全氧化土壤中有機污染物質，故 SCWO 反應器必須採用抗腐蝕耐高壓材質方能確保系統運作中的安全，其缺點有：1.初設及操作成本高於傳統熱處理技術及 2.採用批次式處理方式操作技術較高且單位處理量受限等。因此，處理較低濃度土壤/廢棄物時，在成本考量上 SCWO 技術是不具吸引力，但在處理含“超高濃度”毒性物質之土壤/廢棄物方面，

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

相較於高溫熱處理及熔融固化等技術而言，SCWO 在處理效能及操作成本上則具有其競爭力（如表 4-13 所示）。

現階段批次式 SCWO 系統多用於小型實場，未來可採多組反應器並聯方式進行操作，後續國內研究單位仍可針對 SCWO 反應器所使用的材質（合金）耐用性進行長期之有效性試驗及評估。

表4-13 熱處理相關技術說明及成本比較

項目		熱脫附技術	熱裂解技術	熱裂解技術	SCWO 技術
處理對象		戴奧辛濃度約 100,000 ng-TEQ/kg 總汞濃度約 500 mg/kg		戴奧辛濃度約 250,000 ng-TEQ/kg 總汞濃度約 800 mg/kg	
處理最佳操作條件		旋轉窯溫度： 600°C RT：30 分鐘	旋轉窯溫度： 600°C RT：30 分鐘	旋轉窯溫度： 750°C RT：30 分鐘	反應溫度：380°C RT：30 分鐘 100%過氧量(H ₂ O ₂)
處理系統之出口 戴奧辛濃度 (ng TEQ/Nm ³)		600~750	500~600	800~1000	<1
APCD 最佳操作條件	驟冷塔	冷凝機溫度： -10°C (RT:5 秒)	冷凝機溫度： -5°C (RT:10 秒)	冷凝機溫度： -10°C (RT:10 秒)	冷凝機溫度： 0°C (RT:10 秒)
	流動床 吸附塔	SV：6530 hr ⁻¹ 2 cm/day	SV：3918 hr ⁻¹ 1 cm/day	SV：3918 hr ⁻¹ 2 cm/day	SV：3918 hr ⁻¹ <0.1 cm/day
	活性碳 再生塔	400°C，3 小時	400°C，3 小時	400°C，5 小時	400°C，2 小時
廢水處理最佳操作條件		戴奧辛：5.2~12 ng-TEQ/L 焦油：10.3~16.1 mg/L 活性碳吸附塔：3：1（液固比）		戴奧辛： 36~44 ng-TEQ/L 焦油： 10.3~16.1 mg/L 鈰觸媒加氫脫氯處理+活性碳吸附塔 （50：1）	
操作成本	操作電費	8374	7087	25591	6153
	藥劑使用	---		2562 （鈰觸媒+氫氣）	2250 （H ₂ O ₂ ）
	BAC 耗損	1336	1336	696	591
	合計	9,710	8,423	28,850	8,994
參考文獻		土基會，2013 年		土基會，2014 年	本年度計畫

第五章 結論與建議

5.0 章節摘要

本章彙整本計畫研究所得之結論與建議。

5.1 結論

本計畫工作內容主要以中石化安順場超高濃度之污染土壤為處理對象，進一步驗證自主研發之批次式 SCWO 模組的適用性及技術可行性並獲取最適化操作參數，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，已達原先規劃範之預期目標，研究成果對於國內受污染土壤整治工作有顯著的貢獻。茲摘錄本研究重點結論如下。

1. SCWO 系統中氧化劑添加量對各污染物的去除效率之影響

- A. SCWO 系統操作溫度及壓力分別達 380°C 及 22MPa 時進行超臨界水氧化相關試驗，研究顯示戴奧辛及五氯酚的破壞效率隨 SCWO 系統中 H₂O₂ 氧化劑添加量的增加呈現上升趨勢，於停留時間為 10 分鐘之條件下，100%過氧量時戴奧辛與五氯酚的破壞效率可達 99%以上。
- B. 由於原土壤戴奧辛濃度高達 254,000 ng-TEQ/kg，SCWO 系統在 0%、50%、100%、150%、200%及 300%過氧量的操作下，處理後土壤中殘餘之戴奧辛濃度分別為 116,926、40,506、2,443、965、648、104 ng-TEQ/kg，故 SCWO 系統對戴奧辛的破壞效率必需達 99.6%以上方可符合國內土壤污染管制標準（戴奧辛<1,000 ng-TEQ/kg）。
- C. 在總汞去除效率方面，由於汞在一大氣壓下的沸點為 357°C，因此含汞土壤適合使用熱處理程序進行整治，熱脫附裝置可透過高溫將污染介質中的汞轉換成氣態汞。研究顯示 H₂O₂ 氧化劑添加量的增加對於總汞的去除效率並無明顯的影響，去除率均可達 99.9%以上，處理後土壤殘餘的總汞濃度介於 18.6~15.1 mg/kg，符合土壤管制標準(20 mg/kg)，故 SCWO 系統之操作溫度才是影響總汞去除效率之最重要參數。

2. SCWO 操作溫度及壓力條件對各污染物的去除效率之影響

- A. 研究結果顯示戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率隨 SCWO 系統操作溫度及壓力的提升呈現上升趨勢，在停留時間為 20 分鐘之條件下，戴奧辛與五氯酚的破壞效率分別達 97%及 98%以上，而總汞的去除效率亦達 99%以上。
- B. 由於氯酚帶有 OH 鍵，極性較高，在有氧條件下容易因受熱氧化而分解，故 SCWO 對五氯酚的去除效率高於戴奧辛。整體而言，SCWO 系統必須

操作在 380°C 且壓力大於 15MPa 之條件下方可符合國內土壤污染管制標準（戴奧辛 <1000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。

- C. 研究顯示批次式 SCWO 系統出口排氣戴奧辛濃度均低於 50 ng-TEQ/Nm³ 以下，遠低於熱裂解/熱脫附旋轉窯處理系統之試驗結果（>500 ng-TEQ/Nm³）。此外，SCWO 系統出口排氣中戴奧辛及五氯酚濃度隨 SCWO 系統操作溫度及壓力的提升而呈現降低的趨勢，系統操作在 22 MPa 及 380 °C 條件下（超臨界水流體狀態），排氣戴奧辛濃度可降至 0.3 ng-TEQ/Nm³。
- D. 在 SCWO 系統出口排氣組成方面，O₂ 濃度小於 1%、CO 介於 50~100 ppm，而 CO₂ 濃度介於 26~30%，顯示 SCWO 系統中所加入的 H₂O₂ 能有效與土壤中有機物質進行氧化反應。由於臨界水氧化操作溫度遠低於焚燒溫度，所以不會產生氮氧化物(NO_x)等二次污染物，氧化反應產物主要為 CO₂、H₂O 及無機鹽類等。
- E. 研究顯示經 SCWO 處理後土壤殘餘戴奧辛物種相較於原土壤而言，7 氯及 8 氯戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之 4~6 氯戴奧辛物種所佔比率則有上升之趨勢，顯示系統中有明顯之脫氯反應。

3. 驟冷塔效能試驗

- A. 研究顯示冷凝溫度愈低對戴奧辛、五氯酚及總汞的去除效率則隨之增加。總汞方面，原污染土壤的總汞濃度高達 812 mg/kg，達飽和狀態時氣流中的元素汞易在驟冷塔中冷凝並凝聚形成汞珠，進而因重力累積於驟冷塔冷凝液中，對於煙氣中元素態汞的捕集效率介於 87~98%之間，驟冷塔的總汞回收率介於 90~95%（重量法）。
- B. 由於戴奧辛為脂溶性有機污染物且蒸汽壓極低，而五氯酚的蒸汽壓明顯高於戴奧辛，研究顯示驟冷塔對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。採用批次式 SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，不會有焦油的產生，可降低後續空氣污染防制設備的負荷。
- C. 在冷凝液分析方面，每一批次冷凝液收集量約 0.030~0.035 L，戴奧辛濃度介於 12.64~15.45 pg-TEQ/L，五氯酚濃度介於 0.23~0.27 µg/L，總汞濃度介於 5.65~6.12 mg/L。因此，仍須藉由其他處理單元有效去除冷凝液中殘餘之戴奧辛及總汞以符合法規管制標準（戴奧辛：5 pg-TEQ/L 及汞：0.005 mg/L）。
- D. 研究顯示驟冷塔對高氯戴奧辛物種（6 氯至 8 氯 PCDD/Fs）的去除效率明顯高於低氯戴奧辛物種（4 氯及 5 氯 PCDD/Fs），此結果與戴奧辛物種

本身的沸點與蒸汽壓有很大的關聯性，戴奧辛的沸點介於 400~ 530°C，且隨著含氯數增加沸點也隨之升高，而蒸汽壓則隨物種所含氯數增加而減少。因此，高氯數戴奧辛物種(6~8 氯)更容易在驟冷塔中被捕集。

4. 活性碳吸附塔效能試驗

- A. 活性碳吸附塔空間流速設定為 3,918 hr⁻¹，由於 BAC 具有高比表面積 (1,138 m²/g) 之特性，能有效吸附各項污染物，研究顯示活性碳床各層對 3 種污染物的去除效率由高至低依序為戴奧辛、五氯酚及汞，由於吸附質沸點高低主要表現在蒸汽壓大小，吸附作用係指孔洞表面吸附質凝結之現象，故沸點愈高之物種其凝結愈為容易，吸附勢能也越大。
- B. 研究顯示 SCWO+APCDs 系統出口尾氣中戴奧辛及總汞濃度皆可控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 µg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。
- C. 由於超臨界流體氧化處理系統能在短時間內有效破壞戴奧辛及其他有機污染物，可降低後續空氣污染防制設備及廢水處理系統的負荷，使戴奧辛污染土壤整治技術達到低碳、低成本低負荷的目標，並提升本項技術應用於國內環保產業之可行性。

5. 活性碳再生系統之戴奧辛減量評估試驗

- A. 再生前之活性碳汞濃度高達 4820 mg/kg，由於汞在一大氣壓下的沸點為 357°C，適合採用熱脫處理，350 °C、1 小時試驗組最佳化操作條件，戴奧辛、五氯酚及總汞均可達 99% 以上的破壞/去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。
- B. 研究顯示經熱裂解反應後的活性碳隨著反應溫度升高，其 BET 比表面積及微孔隙體積 (<2 nm) 呈現下降趨勢，而巨孔及中孔隙體積 (>2 nm) 及平均直徑則有增加之趨勢，再生溫度介於 300~350°C 對 BAC 影響則相對較小。建議再生塔的操作溫度以 450°C 為上限，過高的操作溫度會導致 BET 比表面積大幅減少，導致再生後的活性碳對於污染物的吸附能力明顯降低。

6. 廢水減量評估試驗之鈀觸媒加氫脫氯技術

- A. 實驗操作條件為廢水 50 mL (批次處理)，5% Pd/Al₂O₃ 添加量為 100 mg，在試驗前冷凝液先以氫氣進行曝氣後再進行試驗，反應時間共 1 小時。研究顯示經 15、30、45 及 60 分鐘處理後，戴奧辛的破壞效率分別達 79.2、95.0、99.2 及 >99.9 %，五氯酚破壞效率則為 98.6、99.3、>99.9 及 >99.9%，

破壞效率隨處理時間增加呈顯著的上升趨勢，Pd/Al₂O₃ 對於五氯酚之破壞效率明顯高於戴奧辛。

- B. 經 15 分鐘處理後冷凝液中戴奧辛可降至 3.02 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。經 1 小時處理後 Pd/Al₂O₃ 上的殘餘戴奧辛濃度為 <0.01 pg-TEQ/g，證明鈀觸媒加氫脫氯技術確實可應用於含高濃度戴奧辛廢水處理。然而，冷凝液中仍含有高濃度汞（0.25~0.35 mg/L），必須藉由其他處理單元去除冷凝液中殘餘汞方能符合法規管制標準（汞：0.005 mg/L）。

7. 廢水減量評估試驗之活性碳床吸附效能試驗

- A. 球狀活性碳(BAC)與冷凝液的液固比分別為 50:1、250:1、500:1 及 1000:1，處理容量介為 0.5~0.6 L/hr 之間。研究顯示戴奧辛、五氯酚及總汞之吸附效除率隨液固比增加而下降，BAC 對各項污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及總汞。
- B. 戴奧辛幾乎不溶於水，其沸點相對較高，易吸附於活性碳表面上，在液固比為 1000:1 條件下去除效率達 94.4%，可符合法規管制標準（5 pg-TEQ/L）。此外，五氯酚在原冷凝液中的濃度為 0.256 µg/L，未處理前即符合法規管制標準（0.005 mg/L），在液固比為 1000:1 條件下去除效率仍可達 90%以上。
- C. 採用 SCWO 系統可完全氧化土壤中有機物質，冷凝液中焦油含量低於 0.1 mg/L，可降低後續空氣污染防治及廢水處理設備的負荷，在液固比為 250:1 條件下，各項污染物均可符合放流水管制標準。

8. SCWO 處理成本分析：

- A. 處理單位污染土壤所需之能耗約 1367 kWh/ton-soil，每公噸污染土壤產生之碳排放量約 733 kg-CO₂。SCWO 系統之土壤整治成本約 USD 350 元/ton-soil。
- B. 針對中石化超高濃度戴奧辛污染土壤（250,000 ng-TEQ/kg）而言，採用 SCWO 處理成本僅為熱處理技術的 1/3，顯示 SCWO 具有極佳的發展潛力。

5.2 建議

本研究採用 SCWO 系統經測試證實可同時去除中石化安順場址污染土壤中之戴奧辛、五氯酚及汞等污染物，有助於急迫性污染場址整治參考之用。針對本技術之未來發展提出數點建議如下：

1. 本研究針對高濃度污染土壤進行處理並研提可行操作參數，但研究過程中亦發現去除效率受土壤性質、污染物濃度、處理量及操作溫度等參數

之顯著影響，未來模組之應用仍應視個別污染場址之特性，選擇適合之操作參數。

2. 由於 SCWO 系統必須在高溫及高壓下才能完全氧化土壤中有機污染物，因此 SCWO 反應器必須採用抗腐蝕耐高壓材質才能確保系統運作的安全。未來研究單位仍針對 SCWO 反應器所使用的材質（合金）耐用性進行長期之有效性試驗及評估。

5.3 計畫進度對照表

本計畫透過自主開發批次式 SCWO 系統串聯空氣污染防制設備，以同時去除土壤中之戴奧辛、五氯酚及汞，初步成果已達計畫書承諾之期末計畫進度，計畫書各項工作內容暨實際執行情形列於表 5-1。

表5-1 計畫進度對照表

工作項目	進度	期末應完成進度	實際完成進度	實際執行情形
相關文獻收集及彙整		100%	100%	已收集彙整並探討戴奧辛與汞之特性及相關整治技術。
污染土壤之基本物化特性分析		100%	100%	已收集並完成本計畫欲處理之污染土壤，並針對其特性完成檢測。
系統建立及組裝		100%	100%	已建立完成，並順利完成計畫預期工作內容。
超臨界流體氧化模組試驗		100%	100%	已完成氧化劑添加量、操作溫度及壓力參數之測試。
驟冷塔模組試驗		100%	100%	已完成冷凝溫度參數測試
活性碳吸附/熱解/再生模組試驗		100%	100%	已完成活性碳吸附塔相關參數測試
廢水處理模組試驗		100%	100%	已完成廢水減量評估試驗之活性碳床吸附試驗及鈀觸媒加氫脫氯試驗
期中報告撰寫		100%	100%	已完成並通過審查。
期末報告撰寫		100%	100%	已完成初稿撰寫。

參考文獻

- Addink, R., Olie, K., “Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, pp. 1586-1590 (1995).
- Addink, R., Paulus, R., Olie, K., “Prevention of PCDD/F formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, pp. 2350-2354 (1996).
- Ajzenberg, N., Trzbelis, F., Recasens, F., “What’s new in industrial polymerization with supercritical solvents? A short review”, *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 23, pp. 829-839 (2000).
- Alexandrou, N., Lawrence, M.J., Pawliszyn, J., “Cleanup of complex organic mixtures fluids and selective adsorbents”, *Anal. Chem.*, Vol. 64, pp.301-311 (1992).
- Anitescu, G., Tavlarides, L.L., “Oxidation of aroclor 1248 in supercritical water: a global kinetic study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, pp.583-591 (2000).
- Choi, S.D., Hong, H.B., Chang, Y.S., “Adsorption of halogenated aromatic pollutants by a protein released from *Bacillus pumilus*”, *Water Research*, Vol. 37, pp. 4004-4010 (2003).
- CMPS&F, “Appropriate technologies for the treatment of scheduled wastes, review”, Report Number 4 (1997).
- Collina, E., Lasagni, M., Pitea, D., “Degradation of octachlorodibenzofuran and octachlorodibenzo-p-dioxin spiked on fly ash: kinetics and mechanism”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, pp. 577-585 (1995).
- Du, X.Y., Zhu, N.K., Xia, X.J., Bao, Z.C., Xu, X.B., “Enhancement of biodegradability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins”, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substance Environmental Engineering*, Vol. 36, pp. 1589-1595 (2001).
- Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., “Microbial degradation of chlorinated dioxins”, *Chemosphere*, Vol. 71, pp. 1005-1018 (2008).
- Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H., Haag, R., “Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, pp. 1080-1084 (1987).
- Hatakeda, K., Ikushima, Y., Sato, O., Aizawa, T., Saito, N., “Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide”, *Chemical Engineering Science* 54, 3079-3084(1999).

- Hawthorne, S.B., Krieger, M.S., Miller, D.J., “Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents”, *Anal. Chem.*, Vol. 61, pp. 736-740 (1989).
- Heron G., Baker, R.S., Galligan, J.P., Tawara, K., Braatz, H., “In-pile thermal desorption for treatment of dioxin-contaminated soil in Japan”, *Proceedings of the Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (2010).
- Hong, H.B., Hwang, S.H., Chang, Y.S., “Biosorption of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans by bacillus pumilus”, *Water Research*, Vol. 34, pp. 349-354 (2000).
- Hoshina, S., Ohtsuka, Y., Goda, H., “Examination of dioxin degradation conditions for geobacillus midousuji SH2B-J2”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 66, pp. 1233-1236 (2004).
- Hutzinger, O., Blumich, M.J., Vanderberg, M., Olie, K., “Sources and fate of PCDDs and PCDFs – an overview”, *Chemosphere*, Vol. 14, pp. 581-600 (1985).
- Ishida, M., Shiji, R., Nie, P., Nakamura, N., Sakai, S., “Full-scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash”, *Chemosphere*, Vol. 37, pp. 2299-2308 (1998).
- Ishii, K., Furuichi, T., Masahiko, S., “Development of a bioreactor system for treatment of dioxins-contaminated soils and incinerated residue”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 66, pp. 1257-1261 (2004).
- Kawakami, I., Kanamura, M., Sakai, S.I., Yagi, Y., “Dioxin removal and decomposition with moving bed activated carbon adsorption tower and regenerator”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 40, pp. 511-514 (1999).
- Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Pawliszyn, J., “Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heterogeneous environmental samples with carbon dioxide and elevated temperatures”, *Anal. Chem.*, Vol. 67, pp. 1727-1736 (1995).
- Lee, H.C., In, J.H., Lee, S.Y., Kim, J.H., Lee, C.H., “An anti-corrosive reactor for the decomposition of halogenated hydrocarbons with supercritical water oxidation”, *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 36, pp. 59-69 (2005).
- Lundin, L., Marklund, S., “Thermal degradation of PCDD/F in municipal solid waste ashes in sealed glass ampules”, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp. 3872-3877 (2005).

- Marulanda, V., Bolaños, G., “Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: laboratory-scale data and economic assessment”, *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 54, pp. 258-265 (2010).
- Matsumura, F., Benezet, H.J., “Studies on the bioaccumulation and microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 5, pp. 253-258 (1973).
- Misaka, Y., Yamanaka, K., Takeuchi, K., Sawabe, K., Shobatake, K., “Removal of PCDDs/DFs and dl-PCBs in MWI fly ash by heating under vacuum”, *Chemosphere*, Vol. 64, pp. 619-627 (2006).
- Nakashima, T., Takamatsu, J., Inoue, M., Matsuike, T., Koyama, T., Matsuo, T., “Remediation project report of dioxins contaminated soil in Nose Town, Osaka Japan”, *Organohalogen Compounds*, Vol 69, pp. 869-872 (2007).
- Nam, I.H., Hong, H.B., Kim, Y.M., Kim, B.H., Murugesan, K., Chang, Y.S., “Biological removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from incinerator fly ash by *Sphingomonas wittichii* RW1”, *Water Research*, Vol. 39, pp. 4651-4660 (2005).
- Nam, I.H., Kim, Y.M., Murugesan, K., Jeon, J.R., Chang, Y.Y., Chang, Y.S., “Bioremediation of PCDD/Fs-contaminated municipal solid waste incinerator fly ash by a potent microbial biocatalyst”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 157, pp. 114-121 (2008).
- Nam, I.H., Kim, Y.M., Schmidt, S., Chang, Y.S., “Biotransformation of 1,2,3-tri- and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin by *Sphingomonas wittichii* strain RW1”, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 72, pp. 112-116 (2006).
- Ok, G., Hanai, Y., Katou, T., “Dechlorination techniques of PCDDs and PCDFs in fly ash from municipal refuse incineration plants-continuous dechlorination techniques by screw conveyer (1)”, *Chemosphere*, Vol. 23, pp. 1287-1294 (1991).
- Paschke, T., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Wenclawiak, B., “Supercritical fluid extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel exhaust particulate matter”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 609, pp. 333-340 (1992).
- Schetter, G., Horch, K., Stuetzle, R., Brunner, H., Hagenmaier, H., “Low temperature thermal treatment of filter ash from municipal waste incinerators for dioxin decomposition on a technical scale”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 3, pp. 165-168 (1990).
- Serikawa, R.M., Usui, T., Nishimura, T., Sato, H., Hamada, S., Sekino, H., “Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: investigation in a pilot scale continuous reactor”, *Fuel* 81, pp. 1147-1159 (2002).

- Sorenson, K.S., Chichakli, R.E., Chenevey, P.M., Montera, J.G., Diep, T.M., McNamee, P.J., Boivin, T.G., Baker, R.S., Donovan, F., Handler, H., “Technology selection and conceptual design for cleanup of dioxin contamination at the danang airport hot spot”, VIETNAM (2011).
- Stieglitz, L., Vogg, H., “On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators”, *Chemosphere*, Vol. 16, pp. 1917-1922 (1987).
- Takasuka, G., Itaya, M., Kojima, S., “Thermal decomposition of PCDDs/PCDFs in MSW incineration fly ash”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 19, pp. 491-494 (1994).
- Taniguchi, S., Hoami, M., Murakami, A., Iimura, S., Usukura, K., Ozawa, S., “Chemical decomposition of toxic organic chlorine compounds”, *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 199-202 (1996).
- Tavlarides, L. L., Zhou, W., Anitescu, G., “Supercritical fluid technology for remediation of PCB/PAH-contaminated soil/sediments”, *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research* (2000).
- Thammanayakatip, C., Osamu, Y., Seiichiro, K., “Inhibition effect in supercritical water oxidation of hydroquinone”, *I & EC Res.*, Vol. 37, pp. 2061-2063 (1998).
- UNEP, “Review of the emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries” (2004).
- Vogg, H., Stieglitz, L., “Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators”, *Chemosphere*, Vol. 15, pp. 1373-1378 (1986).
- Weber, R., Nagai, K., Nishino, J., Shiraishi, H., Ishida, M., Takasuga, T., Konndo, K., Hiraoka, M., “Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF”, *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 1247-1253 (2002).
- Weber, R., Yoshida, S., Miwa, K., “PCB destruction in subcritical and supercritical water is evaluation of PCDF formation and initial steps of degradation mechanisms”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 1839-1844 (2002).
- Zhou, W., Anitescu, G., Rice, P.A., Tavlarides, L.L., “Supercritical fluid extraction–oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediments: an economic analysis”, *Environmental Progress*, 23, No.3 (2004).
- Zou, D., Chi, Y., Fu, C., Dong, J., Wang, F., Ni, M., “Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H₂O₂ as oxidant”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 248-249, pp. 177-184 (2013).
- 土基會，「同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發(第二階段)」，2014。

以超臨界流體氧化技術同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性系統開發

土基會，「同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發」，2013。

日本東京都環境局，「大田ダイオキシン—関連プレス発表と土壤浄化事業」，2006。

日本環境省，「平成 15 年度ダイオキシン類汚染土壤浄化技術実証調査」，2003。

日本環境省，「平成 18 年度低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査及びダイオキシン類汚染土壤浄化技術等確立調査」，2007。

王文珊、鍾仁棋、彭瑞華、翁英明、許梓文，超臨界流體萃取方法在環境戴奧辛分析應用研究，1998 年環境檢驗所調查研究年報，1998。

国土交通省，「鶴見川多目的遊水地土壤無害化処理技術確認実験」，2006。

岡田俊也、井出一貴、福田智之、辻博和，「金属ナリウムを用いたダイオキシン汚染土壤の無害化」，第 9 回地下水・土壤汚染とその対策に関する研究集会，pp. 338-339，2003。

柴藤徹、藤田謹也、寺倉誠一、荒井利明、荒岡衛、上島直幸，「土壤浄化技術の開発状況」，三菱重工技報，Vol. 39，No. 5，2002。

羅偉僑，「以分層式流體化活性碳床吸附戴奧辛之初步研究」，碩士論文，國立中央大學，2007