

行政院環境保護署

106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

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場 址之可行性評估 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 ： 106年01月09日起至
 106年11月30日止

中華民國106年12月 印製

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☒修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：張木彬 NO：	
計畫名稱	以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻似不易評估。 (1) 本計畫乃是將計畫主持人過去執行土污基金的計畫加以彙整。 (2) 五.(一)&(二)所列各項目大部分為過去所執行且已完成的項目。 (3) 本計畫的研究項目與已完成的計畫重複。 2. 本專案預估之成果績效似不易評估。 (1) 本計畫所列的執行項目大部分已執行完成。 3. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體。 (1) 已執行完成的計畫對實場應用的可能性與相關操作因子的說明並不具體，本計畫對此並未進一步說明。 4. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。 5. 專案經費編列較高(如人事費與耗材費編列)。 6. 與已執行完成的計畫重覆？		1. 感謝委員意見。本團隊過去執行土污基金計畫，均以中石化安順廠複合式污染土壤/底泥/汞污泥(戴奧辛、五氯酚及汞)為探討對象。本年研究計畫初步以三種熱處理技術(熱脫附、熱裂解及超臨界流氧化處理(SCWO))針對多氯聯苯(PCBs)污染場址進行 BAT/BEP(最佳可行技術/最佳環境實踐)評估，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。因此，本計畫的研究對象與過去已完成的計畫並無重複。 2. 感謝委員意見。同上述 1.之說明。 3. 感謝委員意見。本次研究計畫初步以三種熱處理技術針對 PCBs 污染場址進行 BAT/BEP 評估。計畫執行成果將針對三種熱處理技術在實場應用的可能性與相關最適化操作因子進行系統性評估。 4. 感謝委員意見。評估原則與條件主要依據不同土壤性質及 PCBs 濃度等進行分項評估。已在計畫書修正稿中進行修正。 5. 感謝委員意見，計畫書修正稿已作修正。 6. 感謝委員意見。同上述 1.之說明。	

委員二 1. 熱處理為土壤污染處理重要技術類別之一，但與國際相關研究比較，國內熱處理研究相對較少，本研究主題具有其本土重要性。本研究以 PCBs 為對象，研究其熱處理，符合國內土壤污染現況，應具實務應用參考性。 2. 本研究應用三種自行研發之熱處理模組，評估不同條件下污染土壤中 PCBs 及戴奧辛類化合物之去除，配合空污防制設備，探討其尾氣處理成效。整體計畫兼具學術及產業創新性。	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。
委員三 1. 本計畫目的、架構、內容合理。 2. KPI 目標值達成預期效益。 3. 預期成果應用性。	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。
委員四 1. 執行同意書及專案基本資料表中經費分析，兩者金額不同，建請修正。 2. 本計劃擬以電容器多氯聯苯(PCBs)污染土壤為對象，於實驗室比對三種熱處理模組效能。惟依環保署「毒性化學物質管理法」列管 PCBs，除了研究用途外，已公告全面禁用，PCBs 電容器或變壓器須依規定停止使用，並依「廢棄物清理法」相關規定妥善清理。 3. 查詢土基會 PCBs 土壤污染場址列管資訊，僅 1 處整治場址、3 處控制場址，故本計畫標的恐十分有限。	1. 感謝委員意見。計畫書修正稿已作修正。 2. 感謝委員意見。含 PCBs 電容器或變壓器雖然依規定停止使用，卻留下大量含 PCBs 廢棄物亟待處理，查詢 2010~2016 土基會 PCBs 土壤污染場址，大多為電容器或變壓器保存和管理不當所造成的污染事件。現階段台電公司將低濃度 PCBs 之絕緣油/廢棄物送至有害事業廢棄物焚化廠進行處理，但由於 PCBs 並非例行性檢測項目，其排放現況及減量成效仍有疑慮。 3. 感謝委員意見。雖然現階段土基會公告 PCBs 土壤污染場址，僅 1 處整治場址、4 處控制場址，但 2016 年就接連公告 3 處含 PCBs 污染場址（新北市板橋區、高雄市前鎮區及高雄市三民區）。因此，後續隨著環保署及各地方環保局針對土壤進行全面性的普查，未來含 PCBs 污染場址將陸續增加，問題不容忽視。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		主持人：張木彬 NO：
計畫名稱	以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一：		1. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
1. 執行現況、流程及方法已具體說明。		2. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
2. 計畫後續執行工作項目已於P. 61中說明。		3. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
3. 本計畫的執行進度並無落後。		4. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
4. 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。		5. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
5. 研究內容與計畫目的相符。		6. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
6. 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。		7. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
7. 整體研究成果符合預期。		8. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。	
8. 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。		9. 感謝委員意見。計畫執行成果將針對三種熱處理技術在受PCB污染場址應用的可能性與最適化操作因子進行系統性的評估。	
9. 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。		10. 感謝委員意見。期末報告將針對三種熱處理技術進行BAT/BEP評估，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。	
10. 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。		11. 感謝委員意見。土污基金之前曾補助利用超臨界萃取技術處理受戴奧辛污染之土壤，經萃取後必須再藉由其他處理技術破壞萃取液中的污染物。本計畫是採用超臨界氧化技術(SCWO)，可直接將土壤中的PCBs、戴奧辛及有機污染物進行有效破壞。期中報告第二章文獻回顧中亦有提及相關超臨界萃取技術之參考文獻(期中報告2.4.2節)。	
11. 土污基金之前曾補助執行其他的超臨界流程序(類似的污染物)，建議參考。			

委員二： 1. 實際進度符合預期進度。 2. 專案成果績效自評表之評估研究成果內容，請檢視是否為本年度成果。 3. PCBs環保署依毒管法已禁用近40年，對於69-71年製造的電容器亦專案列管，目前新污染場址比較少發生。 4. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。	1. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 2. 本計畫將依原先規劃產出相關研發成果（包括國內外會議論文1篇及SCI論文1篇及培育碩士研究生2人）。 3. 感謝委員意見。雖然現階段土基會公告之PCBs土壤污染場址，僅1處整治場址、4處控制場址，但在2016年期間就接連公告3處含PCBs污染場址（新北市板橋區、高雄市前鎮區及高雄市三民區）。因此，後續隨著環保署及各地方環保局針對土壤進行全面性的普查，未來含PCBs污染場址將陸續增加。 4. 感謝委員意見。期末報告將論文期刊文件納入附冊。
委員三： 1. 書面報告展現成果豐碩，相當值得肯定 2. 第二章節部分圖面過於模糊，無法辨識其內容（如圖2-3、圖2-12等），建請檢視修正 3. 本計畫未來是否進行成本分析或經濟效益評估，以利未來實地應用。	1. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定。 2. 感謝委員意見。在期中報告修正稿中進行修正。 3. 感謝委員意見。期末報告中將針對三種熱處理技術進行相關耗能計算及成本分析評估，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。
委員四： 1. 本計畫至期中報告止，已完成包括測試土壤基本物化特性分析，三個處理系統組裝與測試，熱脫附及裂解實驗，以及超臨界氧化實驗，實驗成果豐富，且具參考價值，整體進度符合計畫要求。 2. 本計畫為國內少數土壤熱處理計畫，研究成果具重要參考價值。 3. 建議能針對所測試之處理技術，對於目標污染物之處理有效性，及受土壤特性、操作特性等影響，進行深入比較，以提供實務參考。	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. 感謝委員意見。期末報告中將針對三種熱處理技術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。 4. 感謝委員意見。本計畫初步以三種熱處理技術針對PCBs污染場址進行BAT/BEP評估。計畫執行成果將針對三種熱處理技術在實場應用的可能性與最適化操作因子進行系統性評估。

4. 目前所使用之技術，均屬於小的實驗室系統，建議針對現有研究案例，能評估如果要放大到模場規模，以何種系統最優。	
本署審查意見	計畫單位回覆
甘特圖請補上日期。	感謝委員意見。確認原始檔案（word檔）內容，甘特圖有編列日期，應是轉檔時出錯（pdf檔），繳交修訂稿時會特別留意。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 ☐修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回覆對照表

專案主持人	張木彬 教授	NO：22
服務單位	國立中央大學	
專案名稱	以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估	
委員一：	1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明 2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 67 說明 3. 計畫執行進度與預定進度符合 4. 執行進度並未落後 5. 結案標準與原計畫相符 6. 研究內容與原計畫目的相符 7. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期 8. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期 9. 成果研發獲得專利、技術轉移：未說明 10. 本計畫的研究成果具應用潛力，對污染整治的技術與應用發展具有效益 11. 經濟效益建議評估 12. 操作流程或是與其他工法的配合條件建議討論 13. 表 4.9 的說明具有參考價值 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. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定 9. 本計畫針對不同熱處理技術應用於多氯聯苯污染場址之可行性探討，屬初期評估研究，就最佳可行控制技術而言(BAT)，現階段低濃度受 PCDD/Fs 及 PCBs 污染土壤適合以熱裂解處理。最佳環境實踐(BEP)評估方面，則以超臨界流氧化處理(SCWO)技術最符合要求，值得後續相關研究單位繼續深入研究及發展。 10. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定 11. 經濟效益評估已於表 4.9 中說明，在處理效能及操作成本方面 SCWO 具有競爭力，但 SCWO 設置成本較高，且反應器所使用材質(合金)的耐用性需進行長期試驗及評估。 12. 4.5 節已針對三種熱處理法進行比較，熱脫附/熱裂解系統有廢水及廢氣的二次污	

	染問題，必須搭配完善的 APCDs。而 SCWO 反應器即可有效破壞污染物，可大幅減少二次處理的成本。 13. 感謝委員對本研究計畫內容之肯定
委員二： 1.計畫執行工作項目及內容說明完整。 2.計畫進度達成原訂目標。 3.自評表計畫成果已發表國內研討會及投稿國外期刊，請於備註欄說明發表處，名稱等。 4.自評表研發人員達成率請確認。 5.已開發的技術請於備註欄註明。	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. 由於本年度計畫未舉辦成果發表會，因此無國內研討會發表成果，另將成果發表於 2017 年戴奧辛年會(Hsu, Y.C., Chang, S.H., <u>Chang, M.B.</u>, “Simultaneous Removal of PCDD/Fs, PCP and Mercury from Contaminated Sediment via Pyrolysis”, the 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - DIOXIN 2017, Vancouver, Canada (Aug. 20-25, 2017))；投稿兩篇國外期刊於 Chemosphere (1. Effect of Reducing Agent on Catalytic Hydrodechlorination of Liquid-phase OCDDF；2. Removal of PCDDFs PCP and Mercury from Sediments: Thermal Desorption versus Pyrolysis) 4. 培養徐晏貞、郭俊鑫、呂佳明及張凱翔 4 位碩士生協助本計畫執行，此外徐晏貞於 106 年 8 月畢業後，續讀本校環工所博士班。 5. 本計畫使用 3 種過去戴奧辛處理技術應用於多氯聯苯之污染去除，目前已獲致

	初步成果。
委員三： 1. 本計畫探討熱處理方法，熱裂解與超臨界氧化，對土壤中戴奧辛類汙物之處理效能。實驗內容豐富，具實場參考價值。 2. 計畫中彙整三種熱處理方法之特性及成本分析，可後續實務研究參考。 3. 後續若有機會，建議能探討土壤特性、操作特性、以及實場放大等變數，對處理效能及成本之影響，以提供技術應用參考。	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. 就最佳可行控制技術而言（BAT），受低濃度 PCDD/Fs 及 PCBs 污染土壤適合以熱裂解系統處理。在最佳環境實踐（BEP）評估方面，則以超臨界流氧化處理（SCWO）技術最符合需求，值得相關研究單位繼續研究及發展。
委員四： 1. 本計畫研究成果豐碩，值得肯定。 2. 同意結案。	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

專案基本資料表

[illegible]

專案主持人（簽名及蓋章）：_____ 日期：106.12.13

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 12 月 13 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 ☐ 預防 ☐ 其他		
申請機構系所	國立中央大學	計畫主持人	張木彬
專案名稱	以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 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					
		(2)研討會論文	1	0	0	0%	本年度計畫未舉辦成果展
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	2	100%	1. Effect of Reducing Agent on Catalytic Hydrodechlorination of Liquid-phase OCDDF、2. Removal of PCDDFs PCB and Mercury from Sediments Thermal Desorption versus Pyrolysis 皆投稿於 Chemosphere
		(2)研討會論文	0	0	1	100%	Hsu, Y.C., Chang, S.H., Chang, M.B. , "Simultaneous Removal of PCDD/Fs, PCB and Mercury from Contaminated Sediment via Pyrolysis", the 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - DIOXIN 2017, Vancouver, Canada (Aug. 20-25, 2017)
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
	6.研發改良	(1)已開發技術	1	1	2	100%	本計畫使用3種過去戴奧辛

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)
	技術(項數)						處理技術應用於多氯聯苯 之污染去除，目前已獲致初 步成果。
		(2)技術平台					
B 人才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	100%	培養徐晏貞、郭俊鑫、呂佳 明及張凱翔4位碩士生協助 本計畫執行。
		(2)博士	0	0	1	100%	徐晏貞於 106 年 8 月畢業 後，續讀本校環工所博士 班。
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
	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				
			新型/設計				
			合計				
		申 請 中	發明				
			新型/設計				
			合計				
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	3.技術移轉 (專利)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金 (仟元)					
	4.技術移轉 (應用技術)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)					
		(2)品種/系(件數)					

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)
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數					
		金額(仟元)					
	7.促成投資	件數					
		投資金額 (仟元)					
	8.促成取得 業界科專	件數					
		業界投資金額 (仟元)					
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					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
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

本研究針對典型電力電容器污染（戴奧辛及 PCBs）之土壤，透過不同熱處理技術探討破壞/脫附後之污染物特性，清楚討論各項參數對污染物去除之相關性。透過不同的系統整合，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，以期提出全方位解決方案。

經濟效益與社會影響

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，有助於提昇國家污染土壤整治技術層級；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：以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估
- 二、 英文計畫名稱：Evaluation of Thermal Processes for Remediating PCB – Contaminated Soil
- 三、 執行單位：國立中央大學 / 環境工程研究所
- 四、 計畫期程：106/01/09 – 106/11/30
- 五、 使用語言：中文／英文
- 六、 中文摘要關鍵詞：戴奧辛、多氯聯苯、熱處理技術、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, PCBs, Pyrolysis, Remediation
- 八、 中文摘要

多氯聯苯（Polychlorinated Biphenyls, PCBs）屬持久性有機污染物（POPs），因氯原子取代位置和數量的不同共有 209 種同系物。由於其良好的阻燃性、低電導率、抗熱解能力和化學穩定性，曾被廣泛用於變壓器和電容器絕緣油、油墨添加劑、燃料分散劑以及農藥延效劑等。PCBs 在使用過程中經由各種途徑進入土壤，造成土壤污染。PCBs 在土壤中的分佈超過其進入環境總量的 99%，在工業污染區的土壤中其含量可高達十幾個 mg/kg。國內由於過去所使用的大型變壓器和電容器設備老化，出現不同程度的 PCBs 洩漏事件，給當地土壤帶來嚴重污染。由於 PCBs 具有高分子穩定性，低水溶性和高吸附特性，導致土壤基質中多氯聯苯的去除極其困難。本研究以典型電力電容器污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的三種熱處理技術模組（熱脫附/氧化系統、熱裂解系統及超臨界流體氧化（SCWO）系統）進行比較，就不同操作參數條件（包含排氣組成、操作溫度、操作壓力及停留時間等）對 PCBs 及戴奧辛類化合物（dioxin-like compounds）之去除效率進行系統性的評估。本研究執行成果可提供國內受 PCBs 或 dioxin 污染土壤處理技術的新選擇。

實驗室批次熱裂解試驗結果顯示污染土壤中戴奧辛及 PCBs 的去除效率隨熱裂解模組操作溫度的提高而上升。操作於 600°C，土壤中各污染物之殘餘濃度皆可符合法規標準。在超臨界流體氧化技術試驗結果方面，污染土壤中戴奧辛及 PCBs 的去除效率隨 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%過剩氧量，反應溫度為 380 °C，壓力為 22MPa 及停留時間

為 30 分鐘條件下，對戴奧辛及 PCBs 的破壞效率皆可達 99.9% 以上，土壤中各污染物之殘餘濃度皆可符合法規標準。由於超臨界流系統可直接進行污染物破壞，使戴奧辛污染土壤整治技術達到低碳、低處理成本及低環境負荷的目標，故 SCWO 處理技術處理受戴奧辛及 PCBs 污染土壤符合最佳可行控制技術（BAT）及最佳環境實踐（BEP）之目標。

九、英文摘要

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of persistent organic pollutants (POPs) and there are 209 PCB congeners as a function of chlorine numbers and chlorinated position. In recent years, the issue of PCB-contaminated soils has aroused wide public concern. PCBs are extremely hard to remove from soil matrix due to their high molecular stability, low solubility in water and high tendency to adsorb on particulate phase. In this study, super-critical water oxidation (SCWO) technology is self-developed for the remediation of soil contaminated with PCBs and dioxin-like compounds. For efficient contaminant removal, operating parameters including temperature, pressure, reaction time and oxidative additives ratio are tested. The fruitful results obtained in this study will support the novel technology for remediation of the PCB-contaminated soil.

Before pilot-scale test, lab-scale batch tests are conducted to evaluate the effects of operating parameters including temperatures and additives on PCB destruction efficiency. The results obtained from lab-scale tests indicate that removal efficiencies of contaminants are significantly increased with increasing operating temperatures. However, operating the thermal treatment system at a temperature higher than 600°C may be needed to make sure that PCDD/F and PCBs concentrations are lower than the limits, i.e., 1000 ng-TEQ/kg and 0.09 mg/kg, respectively. Preliminary results for SCWO indicate that the removal efficiencies of PCDD/Fs and PCBs achieved increase with increasing operating temperatures, pressure, and the oxidant (H_2O_2) added. The destruction efficiencies of PCDD/Fs and PCBs achieved for the contaminated soil are more than 99.9% with 100% of stoichiometric demand, 380°C operating temperature, 22 MPa operating pressure and 30 min. retention time. The target pollutants in the remediated soil treated with above operating parameters of SCWO system meet the regulation of Taiwan EPA. SCWO designed in this study is a powerful and environment-friendly remediation technology for PCDD/F and PCB removal from the soil contaminated with PCBs or dioxin.

目次

專案成果中英文摘要.....	I
目次.....	IV
圖次.....	VII
表次.....	IX
報告大綱.....	XI
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 PCBs 污染來源與傳輸	5
2.2 物化處理法應用於戴奧辛及 PCBs 污染土壤之處理	6
2.2.1 溶劑抽出處理法	6
2.2.2 濕式氧化游離法	7
2.2.3 金屬鈉脫鹵化技術	8
2.2.4 Base Catalyzed Decomposition (BCD)	9
2.3 熱處理程序	10
2.3.1 熱脫附處理法	10
2.3.2 熱裂解技術的發展與應用	14
2.4 超臨界流體氧化技術 (SCWO)	19
2.4.1 超臨界流體之特性	19
2.4.2 超臨界流體萃取技術	21
2.4.3 超臨界流體氧化技術 (SCWO)	21
2.5 熱處理 PCBs 過程中 PCDFs 之生成	28
第三章 研究方法	34
3.0 章節摘要	34
3.1 實驗設計與流程	34
3.2 旋轉窯熱處理技術	35
3.3 超臨界流體氧化 (SCWO) 處理系統	37
3.4 戴奧辛及 PCBs 採樣及分析工作	37
3.4.1 排放管道戴奧辛及 PCBs 採樣工作	37
3.4.2 煙道戴奧辛及 PCBs 樣品萃取程序	39
3.4.3 土壤戴奧辛及 PCBs 樣品萃取程序	40
3.4.4 戴奧辛及 PCBs 樣品淨化程序	40
3.4.5 HRMS 分析程序	41
3.5 工作進度甘特圖	42

第四章	結果與討論	43
4.0	章節摘要	43
4.1	土壤採樣與基本性質分析	43
4.2	土壤中戴奧辛及 PCBs 來源及分析	44
4.3	實驗室批次熱處理效能試驗	49
4.4	超臨界水氧化處理模組效能測試	56
4.4.1	SCWO 系統中氧化劑添加量對各污染物的去除效率之影響	56
4.4.2	SCWO 操作溫度及壓力條件對各污染物的去除效率之影響	58
4.5	相關技術綜合比較	63
第五章	結論與建議	66
5.0	章節摘要	66
5.1	結論	66
5.2	建議	68
5.3	計畫進度對照表	69
參考文獻		70

圖次

圖 2-1	溶劑抽出處理流程	7
圖 2-2	濕式氧化游離法處理流程	8
圖 2-3	金屬鈉脫鹵化技術處理流程	9
圖 2-4	BCD 處理技術流程	10
圖 2-5	Model of a thermal desorption or retort system	11
圖 2-6	實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖	11
圖 2-7	間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程	13
圖 2-8	間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理流程	13
圖 2-9	IPTD testing setup and principle	15
圖 2-10	IPTD process schematic	16
圖 2-11	Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil.	16
圖 2-12	還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程	17
圖 2-13	TATT 工法之處理流程	18
圖 2-14	MOTSOC 工法之處理流程	19
圖 2-15	超臨界流體之反應條件	20
圖 2-16	SCWO 操作溫度及壓力對 2,4-DCP 破壞效率之影響	24
圖 2-17	SCWO 操作溫度及壓力對飛灰中戴奧辛破壞效率之影響	25
圖 2-18	SCWO 系統中添加氧氣與過氧化氫對 3-PCB 的影響	25
圖 2-19	採用蒸騰壁式 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率	26
圖 2-20	採用雙壁板浮動型 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率	26
圖 2-21	飛灰批次處理之 SCWO 反應器	27
圖 2-22	批次式 SCWO 反應器在不同溫度下降解 17 種 PCDD/Fs 之效率	27
圖 2-23	不同溫度下戴奧辛在飛灰上的生成及破壞趨勢	28
圖 2-24	¹³ C ₁₂ PCB 轉化為 PCDFs 之途徑	31
圖 2-25	4-CB 在燃燒過程中不同反應器與生成 PCDD/Fs 之比較	32
圖 2-26	以 SCWO 處理絕緣油過程 PCBs 之破壞效率及 PCDFs 之生成潛勢	33
圖 3-1	研究流程	35
圖 3-2	旋轉窯熱處理結合流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統之處理流程	36
圖 3-3	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	37
圖 3-4	煙道氣戴奧辛類化合物採樣系統配置	38
圖 3-5	煙道氣戴奧辛類化合物樣品回收流程	38
圖 4-1	試驗土壤之 PCBs 物種分布趨勢	45
圖 4-2	土壤樣品中戴奧辛 WHO-TEQ 物種分布特性	48
圖 4-3	土壤樣品中 DL-PCBs WHO-TEQ 物種分布特性	48
圖 4-4	實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖	49
圖 4-5	批次熱處理試驗在不同溫度條件下對戴奧辛&PCBs 之破壞效率	51
圖 4-6	批次熱處理試驗在不同溫度條件下對各物種之破壞效率	52

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

圖 4-7	於 400°C 熱處理過程各物種分布趨勢	55
圖 4-8	SCWO 系統中氧化劑(H_2O_2)添加量對各污染物的去除效率	57
圖 4-9	SCWO 系統在不同操作溫度及壓力條件下各項污染物之破壞效率	59
圖 4-10	各物種在 SCWO 系統中的分布趨勢	62

表次

表 2-1	Summary of IPTD treatability study results for Da Nang airport sediment and soil	17
表 2-2	超臨界流體之基本特性	20
表 2-3	常見超臨界流體之物性和臨界參數	20
表 2-4	Aroclor 1254 在燃燒過程中氧氣含量對 PCDFs 生成之影響	29
表 2-5	Aroclor 1254 在燃燒過程中生成 PCDFs 物種分布趨勢	30
表 2-6	4-CB 在燃燒過程中不同反應器生成戴奧辛物種分布趨勢	32
表 4-1	土壤基本性質分析	45
表 4-2	美國商業 Aroclors 製品中 PCBs 各氯數物種的重量百分比	46
表 4-3	美國商業 Aroclor 製品中 PCDF 各氯數物種濃度	47
表 4-4	實驗室批次熱處理試驗之操作參數	50
表 4-5	實驗室批次熱處理試驗結果	53
表 4-6	批次式 SCWO 系統中氧化劑添加量試驗之條件參數	57
表 4-7	SCWO 系統之操作溫度及壓力條件參數	59
表 4-8	SCWO 系統處理污染土壤之效能試驗結果	60
表 4-9	受戴奧辛及 PCBs 污染土壤之熱處理相關技術說明及成本比較	64
表 5-1	計畫進度對照表	69

報告大綱

本計畫包含六大工作項目，分別為「三種熱處理模組（熱脫附/氧化系統、熱裂解系統及超臨界流體氧化（SCWO）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」、「旋轉窯模組操作測試」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

本章詳述台灣電力電容器污染土壤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（PCDD/Fs）、多氯聯苯（PCBs）之土壤，本計畫嘗試運用本團隊自行研發之透過本研究群自主研發的三種熱處理模組（旋轉窯熱脫附/氧化系統、旋轉窯熱裂解系統及超臨界流體氧化（SCWO）系統）進行比較，探討其於不同操作參數下對含高濃度戴奧辛及 PCBs 之土壤整治效率，以期開發並建立本土化土壤污染整治技術。

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。

近年來土壤受有機氯污染問題備受人們關注，多氯聯苯（polychlorinated biphenyls, PCBs）相比有機氯農藥更難被生物降解，其是公認的一類最複雜的內分泌干擾物。PCBs 由於物理化學性質極為穩定，高度耐酸鹼和抗氧化，具有良好的電絕緣性和很好的耐熱性，且對金屬無腐蝕性廣泛應用於工業品添加劑，長期以來被廣泛用做變壓器/電容器的絕緣油、液壓系統的傳壓介質、導熱系統熱載體以及潤滑油、塗料、印刷墨水、塑料、樹脂、橡膠、油漆的添加劑等。但 PCBs 屬於致癌物質，容易累積在脂肪組織，造成腦部、皮膚及內臟的疾病，並影響神經、生殖及免疫系統。據統計全世界已生產和應用的 PCBs 已經超過 100 萬噸，

其中已有已有 1/4 至 1/3 進入人類環境系統，隨著日本及台灣發生米糠油事件、美國通用電器公司排放含 PCBs 廢水等污染事件的發生，許多國家先後禁止生產 PCBs，2001 年 5 月《斯德哥爾摩公約》中甚至明確列管包括 PCBs 在內的 12 種持久性有機物，在 2025 年前將在全世界範圍內完全禁止生產和使用。早期我國從國外進口過大量裝有 PCBs 的電力電容器、動力變壓器等，由於在 PCBs 生產、使用以及廢棄品堆置處置過程中難免有 PCBs 的洩漏與排放。在美國環保署 (US EPA) 確定的國家級優先整治名單 (NPL) 的 1,598 處地點中，至少已在 500 處地點發現多氯聯苯。在這個清單中，與多氯聯苯相關的污染物至少有 500 種 (ATSDR, 2000)。在國內 PCBs 雖然已被禁用，但是民國 69 年以前生產的電容器、變壓器含多氯聯苯的設備，並沒有被全部追回進行管制及隔離，導致仍有數件 PCBs 污染土壤事件發生。因此研究廢棄電容器污染土壤 PCBs 的含量分佈特性及整治技術具有重要意義。

1.2 計畫目的

本研究團隊在 2013 年執行土基會的研究計畫中，採用中石化污染高濃度污染土壤，處理前土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度分別為 86,700 ng-TEQ/kg、8,800 µg/kg 及 548 mg/kg。當連續熱裂解模組的停留時間在 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 µg/Nm³、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 µg/Nm³）。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，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，整個熱裂解系統中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，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物破壞。汞僅會從污染土壤中脫附，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。經計算後，透過連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備處理每公噸污染土壤約消耗電力 2,241.5 kWh，

二氧化碳排放 1,201.5 kg-CO₂，整治成本約 NT 18,561 元/ton-soil。

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，在為期 12 天的長時間系統操作試驗中，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。經過高效袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附塔處理後，排氣中戴奧辛及汞濃度皆低於我國最嚴格之排放標準。

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，顯示針對此種不同“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，2016 年度土基會研究計畫開發新穎超臨界流體氧化（SCWO）處理模組進行效率試驗。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，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符合法規標準。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%之間，冷凝液中可發現元素汞的聚集。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。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 NT 9,000 元/ton-soil。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。

2017 年度土基會研究計畫以典型電力電容器污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的三種熱處理模組（旋轉窯熱脫附/氧化系統、旋轉窯熱裂解系統及超臨界流體氧化（SCWO）系統）進行比較，評估不同操作參數條件（包含氣組組成、操作溫度、操作壓力及停留時間等），對 PCBs 及戴奧辛類化合物（dioxin-like compounds）之去除效率進行系統性的評估。在後段空氣污染控制技術方面，則採用本研究群最新研發流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統（發明第 I424877）將 PCBs 及戴奧辛等有機污染物同步進行吸附及破壞程序。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，預期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將有深遠

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估
的影響與具體之貢獻。

1.3 計畫相關資訊

1. 計畫經費：NTD 1,000,000
2. 計畫期程：2017/01/09 ~ 2017/11/30

第二章 文獻回顧

2.0 章節摘要

本章彙整電力電容器污染土壤中戴奧辛與 PCBs 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及 PCBs 類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 PCBs 污染之土壤整治技術作為本計畫熱處理及 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 PCBs 污染來源與傳輸

由於 PCBs 不易燃且絕緣性良好，一般被用作變壓器、電容器和其他的電器設備的冷卻劑和潤滑油。自 PCBs 被證明對環境及人體健康有害，美國於 1977 年開始停止製造 PCBs。1997 年以前製造的可能含有 PCBs 的產品包括老式的螢光燈照明裝置、含有 PCBs 電容器的電氣設備、老式的顯微鏡及液壓油。由於 PCBs 會在製造、使用及處置過程中；通過運輸期間的意外溢出或洩漏；及通過含有 PCBs 的產品洩漏或著火，而進入空氣、水及土壤中。建築材料、油漆和廢舊電容器設備是北美和歐洲土壤 PCBs 污染的重要來源（Jartun et al., 2009），而土壤和水體中的 PCBs 污染可揮發導致大氣污染。PCBs 具有較高的化學穩定性和半揮發性，易於在環境中循環，主要循環過程涉及污染場址的 PCBs 向大氣揮發擴散，經大氣遠距離輸送並透過乾濕沉降進入土壤和水體環境。PCBs 在環境中的遷移和宿命取決於 PCBs 的理化特性和環境介質特徵（Tehrani et al., 2014）。此外，電子垃圾及廢五金的拆解和焚燒等活動也是形成環境 PCBs 污染的重要原因之一，相關研究發現中國大陸沿海地區的某些電子垃圾拆解區土壤存在嚴重的 PCBs 污染（Xing et al., 2005；Liu et al., 2013）。

在台灣方面，環保署環檢所歷經五年時間，選取台灣西部的基隆河、大漢溪、新店溪、淡水河本流、頭前溪、中港溪、朴子溪、二仁溪、高屏溪、東港溪等十條河川，採得吳郭魚等八種魚類共 137 個檢體，檢測 PCBs 含量。研究顯示北部和中部河川魚體肌肉 PCBs 含量都在 100 ppb 以下，比衛生署規定的食品 PCBs 現量 1 ppm（1000 ppb）低許多，屬於輕度污染。而二仁溪吳郭魚肌肉 PCBs 含量

達 130.1 ppb，魚肝平均 PCBs 濃度達 989.3 ppb，其中一個樣品更高達 1328.4 ppb 已經超過食用限量，屬高度污染區（環保署環檢所，2002）。二仁溪 PCBs 高度污染可能與台南市灣裡過去處理廢五金有關。雖然魚體魚肉安全，但內臟卻不安全。另一種魚類大鱗魮的肝、卵 PCBs 含量更高達二千多和四千多 ppb，是限量的二倍至四倍。PCBs 匯入溪河後，不溶於水，但會吸附在泥沙或懸浮水上。經魚食入後蓄積體內，PCBs 會在魚和海洋動物的體內累積，累積的濃度可能比水中的濃度高出幾千倍，所以經由檢測魚體可以掌握河川 PCBs 污染的情形。

2.2 物化處理法應用於戴奧辛及 PCBs 污染土壤之處理

目前處理土壤及底泥中 PCBs 及戴奧辛有很多種方式，包括生物、物化以及熱處理等。然而，各種方式都有其可行性與限制，整治技術中亦有以兩種無害化技術進行搭配者，以下針對各方式作說明與比較，並藉此說明本研究以超臨界流體氧化技術（Supercritical water oxidation, SCWO）處理土壤中戴奧辛及 PCBs 等持久性有機污染物（POPs）之發展潛勢與可行性。

2.2.1 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 2-1 為溶劑抽出處理流程，將受 PCBs 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 PCBs 之排出溶劑可利用精製設備回收再利用，濃縮後之 PCBs 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 PCBs 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 PCBs 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)。

2.2.2 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 2-2 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/kg 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，經處理後濃度大幅下降為 13~39 pg-TEQ/g (日本環境省，2007)。

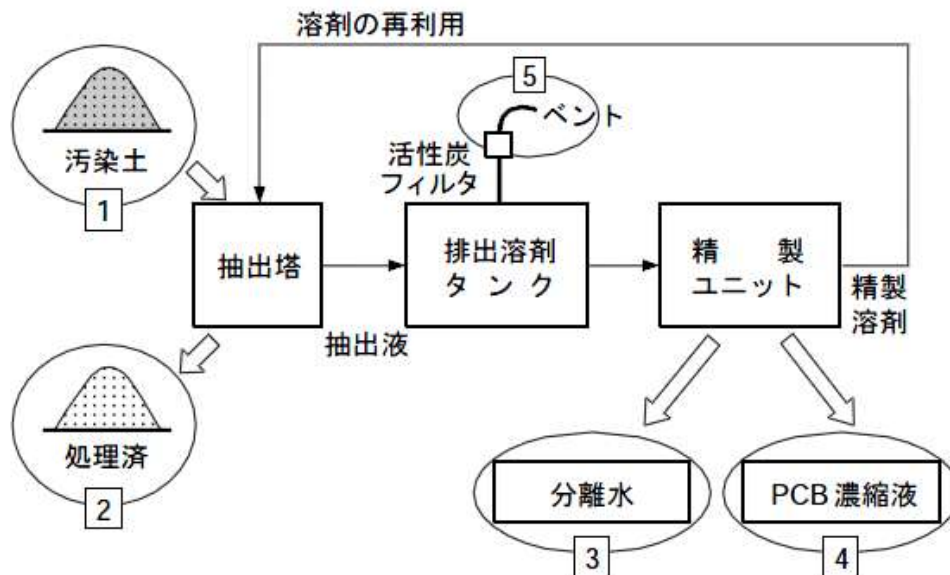
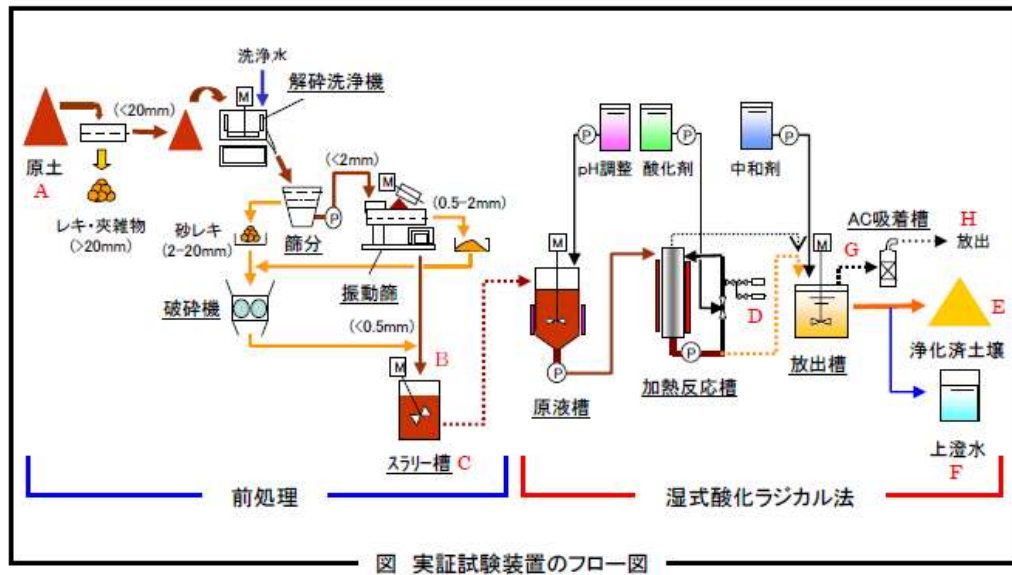


圖2-1 溶劑抽出處理流程(栄藤徹等，2003)



A:原土 B:解碎後土壤 C:解碎後土壤排水 D:途中經過土壤 E:處理済土壤 F:處理後上澄水 G:吸着槽入口ガス H:吸着槽出

圖2-2 濕式氧化游離法處理流程(日本環境省，2007)

2.2.3 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，戴奧辛類污染物與金屬鈉接觸後，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 2-3 所示。金屬鈉添加量 0.05~0.5%、觸媒添加量 0.05%、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，經處理後濃度降為 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查事務所，2005)。

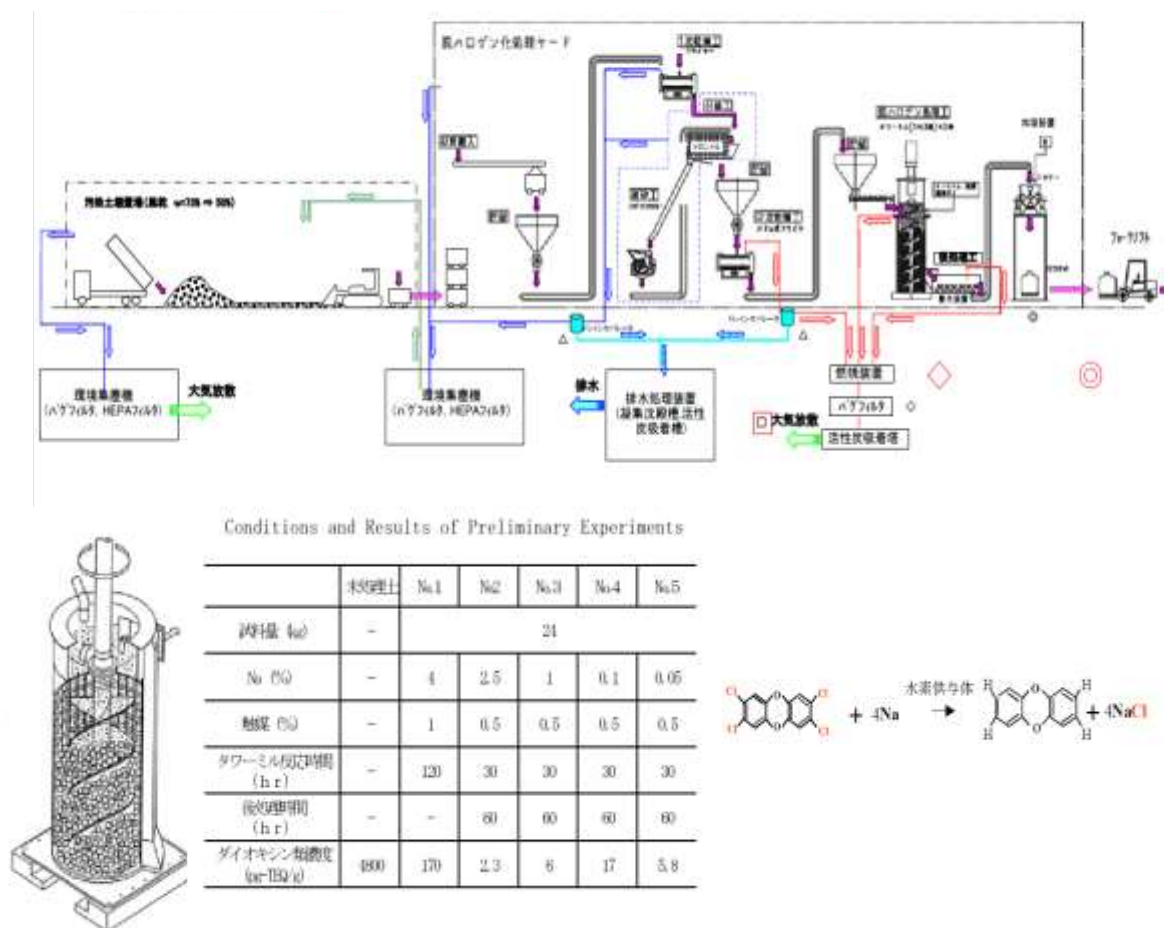


圖2-3 金屬鈉脫鹵化技術處理流程(岡田俊也等，2003)

2.2.4 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 2-4 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程，處理溫度則提高至 350°C。

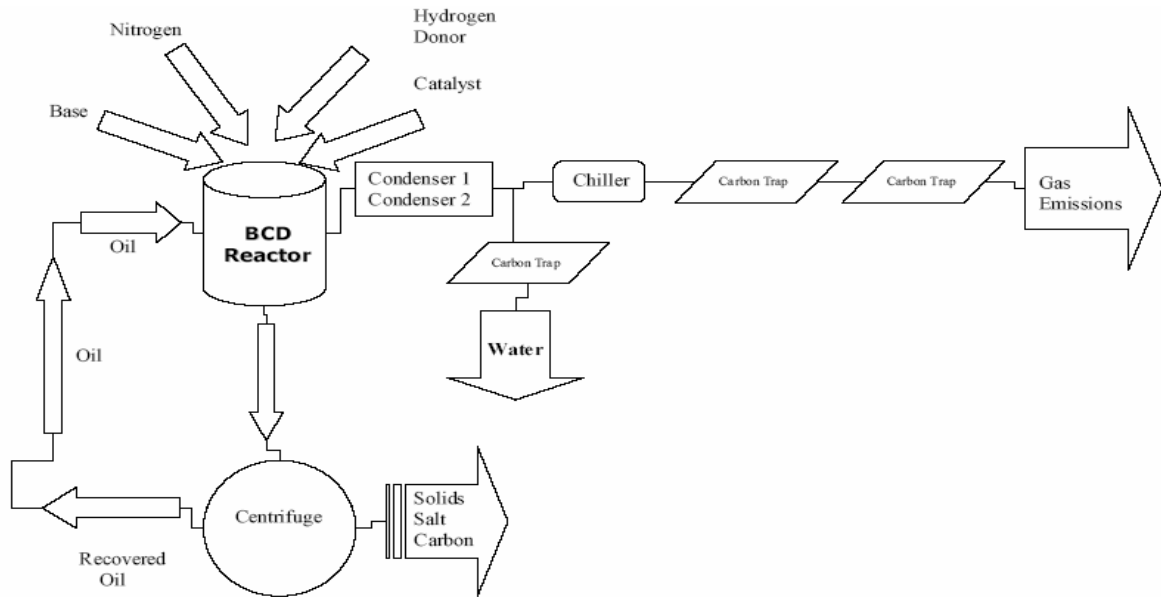


圖2-4 BCD 處理技術流程(UNEP, 2004)

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，常用來處理受汞及有機污染物之土壤、沉積物與廢棄物，但由於其耗能高，所以低溫熱處理技術已被列為優先考量之選項(Washburn and Hill, 2003)。

2.3.1 熱脫附處理法

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 2-5 及 2-6 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以均勻受熱，一般有機污染物去除操作溫度範圍介於 400~700°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，如戴奧辛、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，例如活性炭吸附塔，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，唯使用之空氣污染防制設備皆需進行定期的性能測試，以確保污染物不會洩漏(FRTR, 2001; Washburn et al., 2003; ITRC, 1998)。

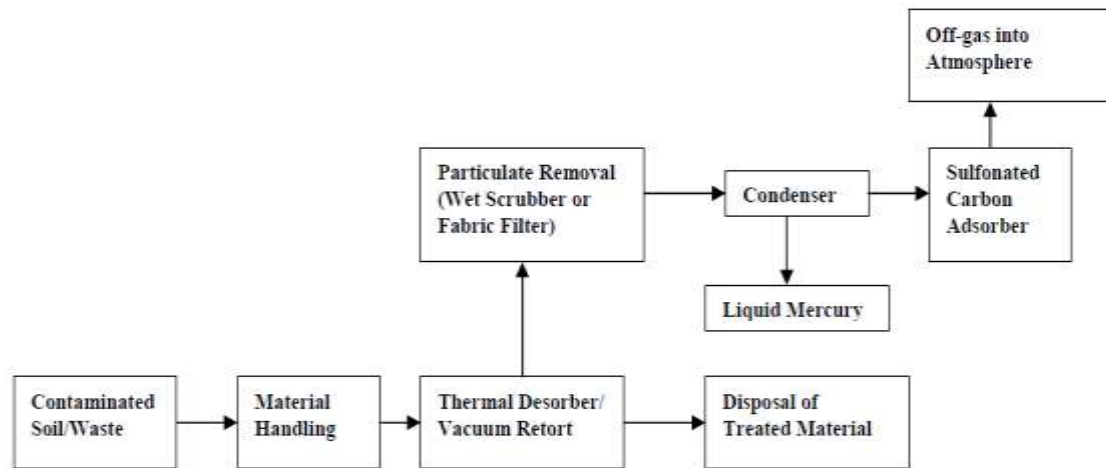


圖2-5 Model of a thermal desorption or retort system (USEPA, 2004)

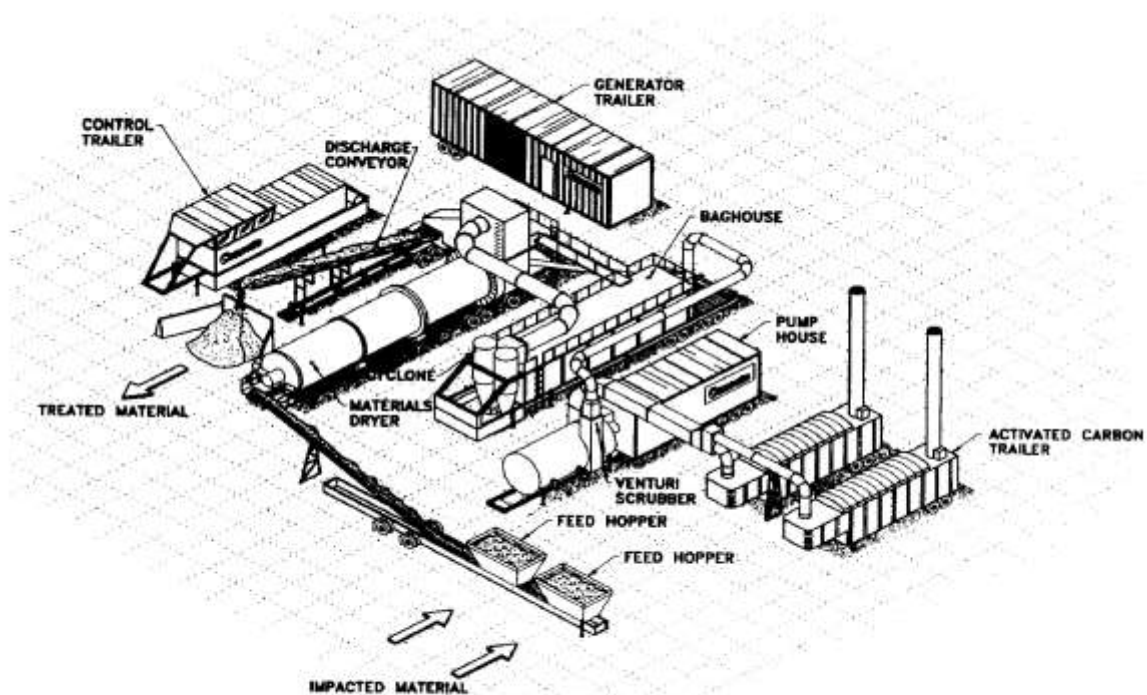


圖2-6 實廠旋轉窯熱脫附模組示意圖(USEPA, 1997)

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風險(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並降低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：廢棄物或土壤中的汞或有機污染物濃度較高，需要較長的滯留時間以符合相關法規標準。但延長停留時間將導致較高的處理費用(ITRC, 1998)。
- (5) 操作溫度：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），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。而熱脫附系統操作溫度範圍介於 400~700°C 之間，將污染物自土壤中分離出來，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，雖然可操作在較低的溫度，但增加後續廢氣處理的操作成本(OSTI, 2002; FRTR, 2001; USEPA, 1996)。

本文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 2-7 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則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，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)。

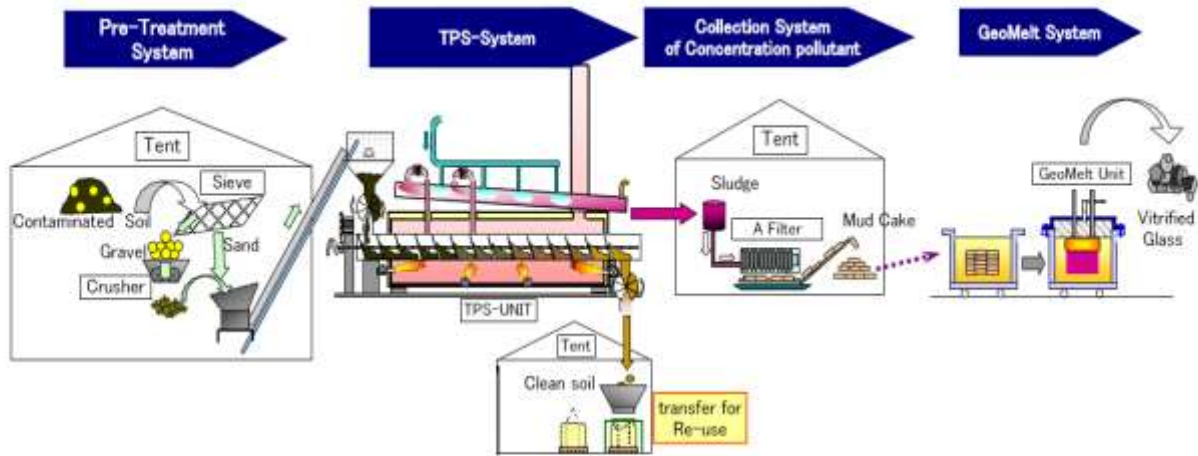


圖2-7 間接熱脫附技術(TSP)結合熔融固化之處理流程(Nakashima et al., 2007)

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 2-8 所示，污染土壤以 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之溫度間接加熱，使戴奧辛及 PCBs 類污染物自土壤揮發分離，間接熱脫附工程於 660°C ， $10\sim 19\text{ kg/hr}$ 之處理速度下，戴奧辛類污染物原濃度 $1,500\sim 350,000\text{ pg-TEQ/g}$ 之污染土壤樣品，處理後濃度降為 $2.0\sim 35\text{ pg-TEQ/g}$ 。而抽出之氣體再以 $1,100^{\circ}\text{C}$ 水蒸氣進行 3 秒鐘以上之間接加熱，戴奧辛類污染物行熱分解反應，經水蒸氣分解後的煙道戴奧辛排氣濃度為 $0.017\sim 1.1\text{ ng-TEQ/Nm}^3$ ，再經濕式洗滌塔及活性碳處理後則可降至 $0.0040\sim 0.045\text{ ng-TEQ/Nm}^3$ (日本環境省，2003)。

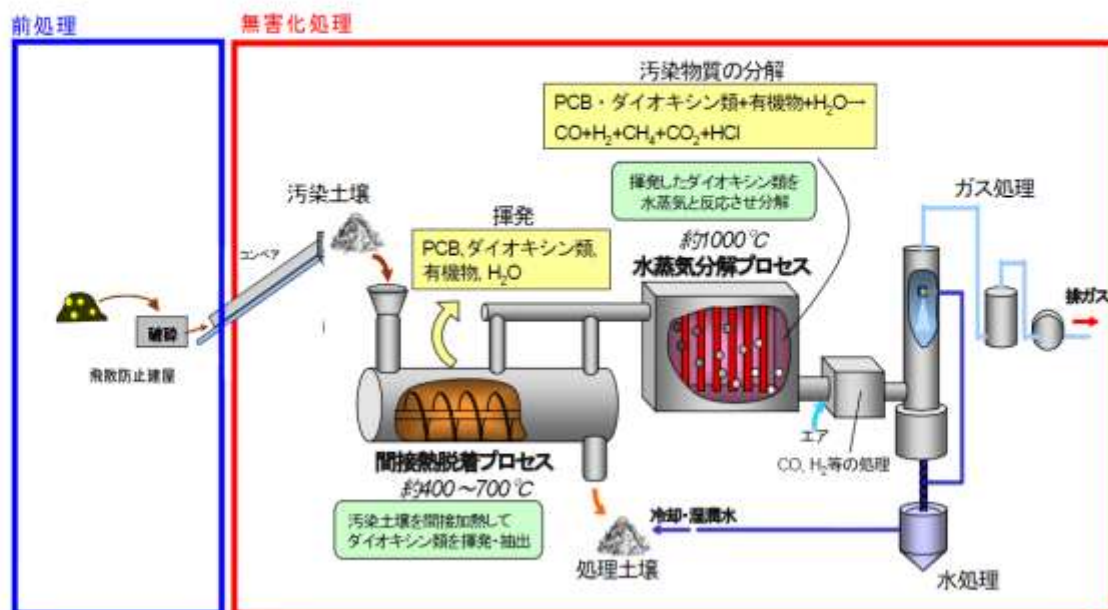


圖2-8 間接熱脫附結合水蒸氣分解之處理流程(日本環境省，2003)

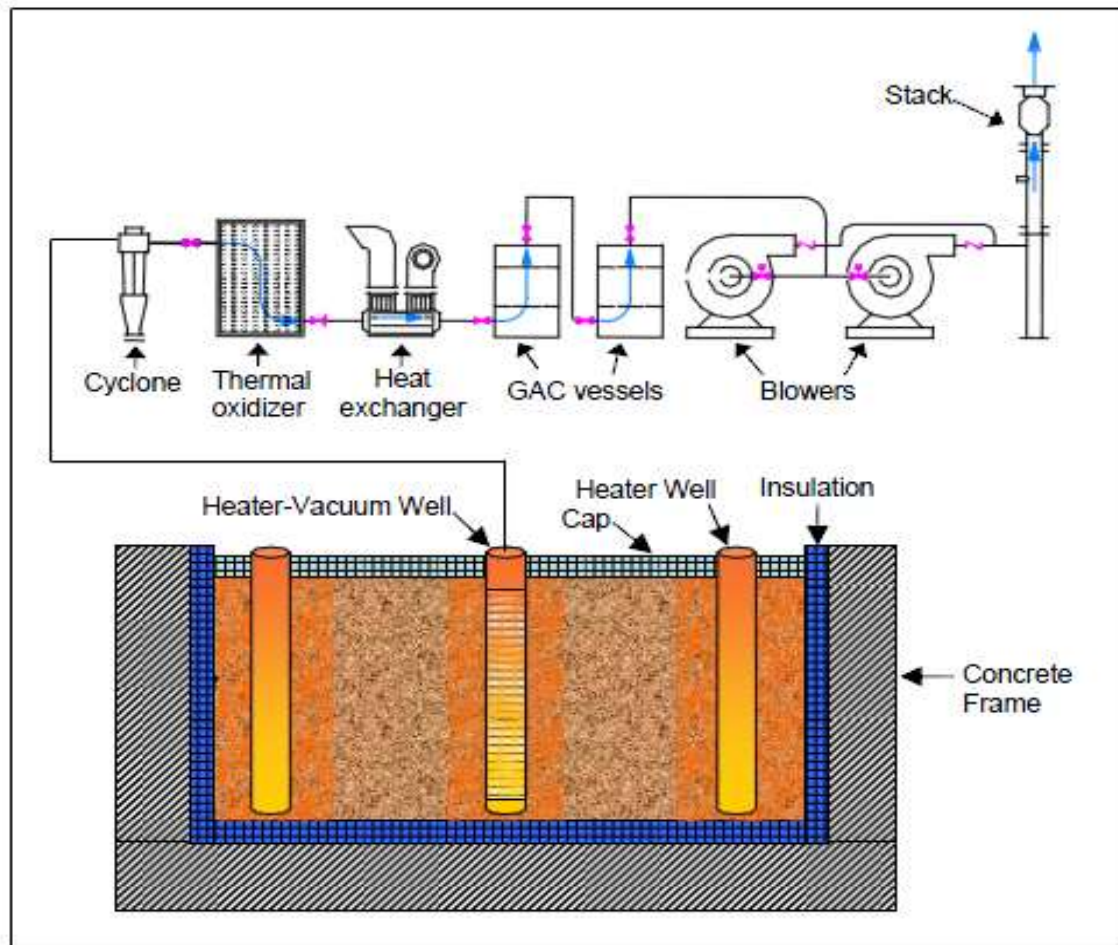
3. In-Pile Thermal Desorption & In Situ Thermal Desorption

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 2-9~10 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。圖 2-11 之測試參數及實廠測試剖面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 2-1 所示)。

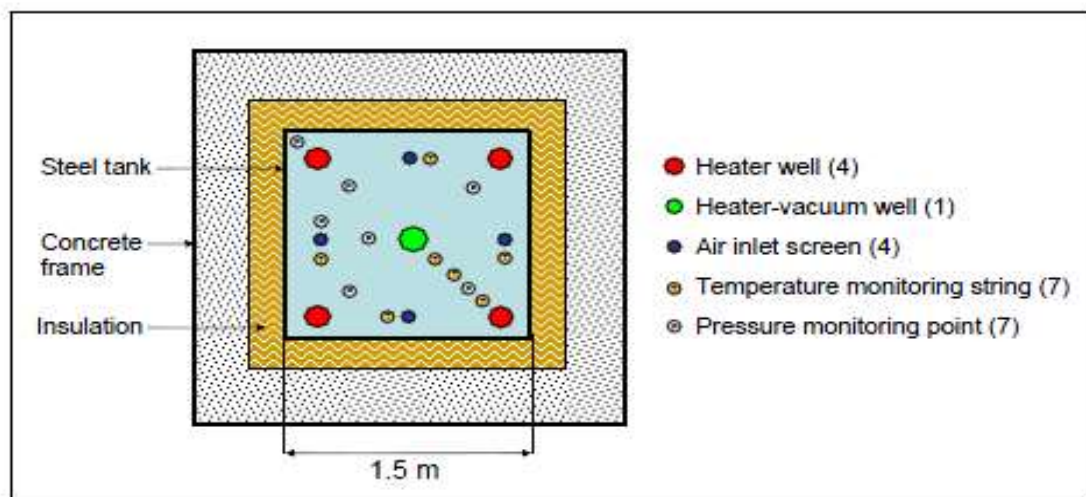
2.3.2 熱裂解技術的發展與應用

熱裂解法可降解土壤中之戴奧辛及 PCBs, 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, 分述如下:



IPTD Testing Setup and Principle.



IPTD Cell Plan View.

圖2-9 IPTD testing setup and principle (Heron et al., 2010)

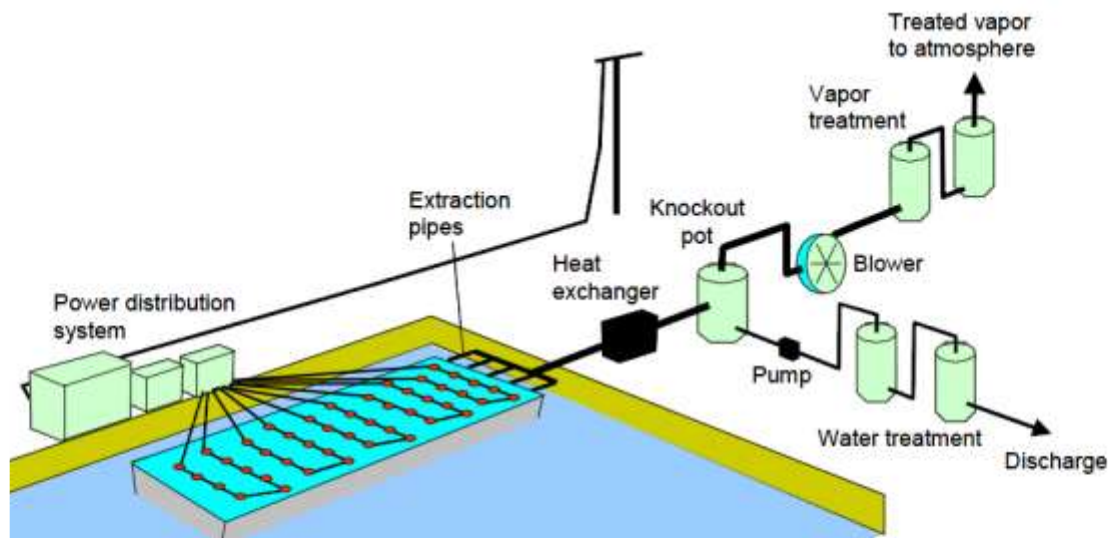


圖2-10 IPTD process schematic (Heron et al., 2010)

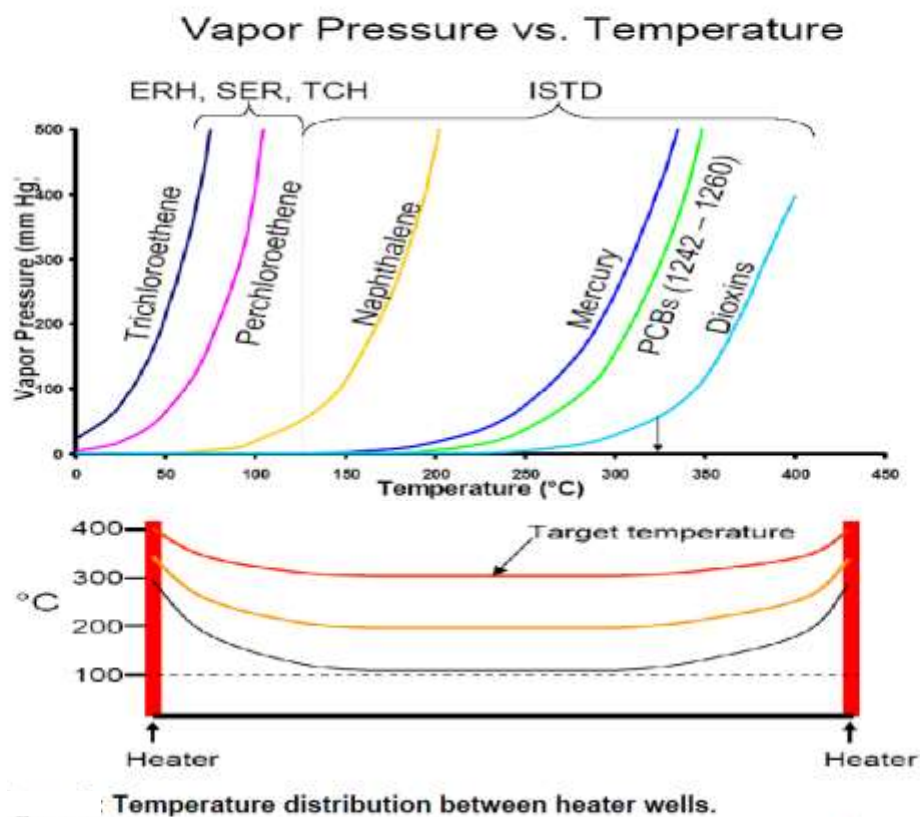


圖2-11 Depiction of organic vapors being drawn into vapor recovery well while passing through heated soil. (Heron et al., 2010)

表2-1 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

A. 還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理法（如圖 2-12 所示）：污染土壤在填充氮氣之還原狀態，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、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 之污染土壤濃度大幅降低至 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)。

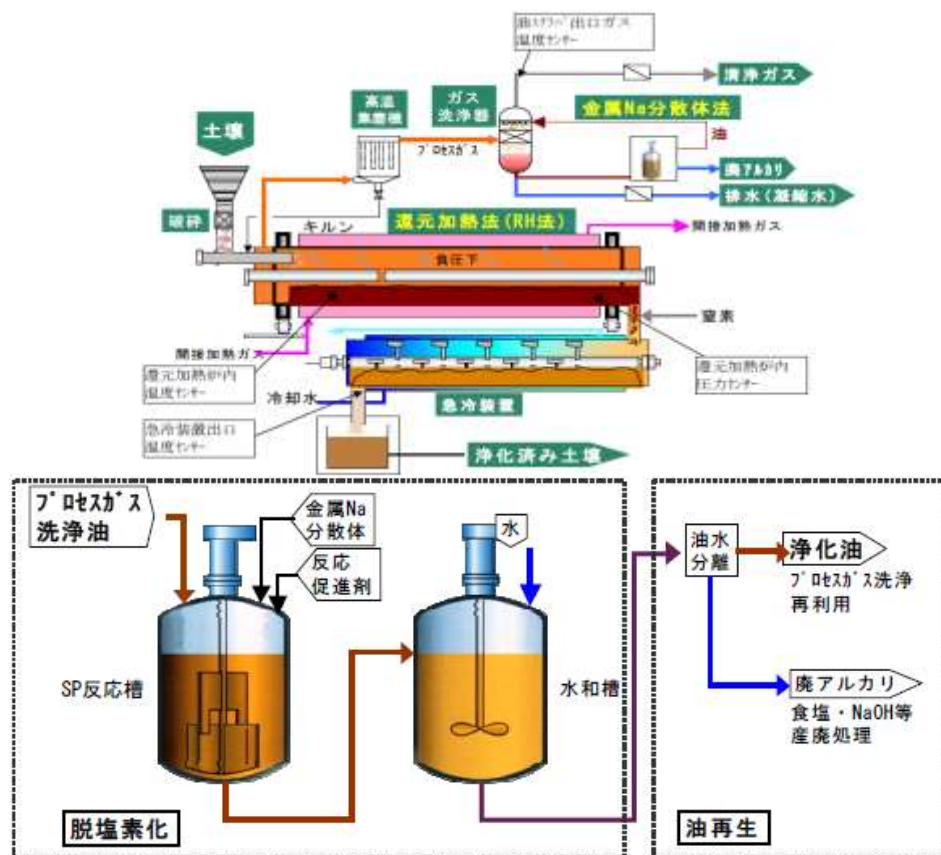


圖2-12 還原加熱法與金屬鈉分散體法搭配之處理流程(日本環境省，2003)

- B. TATT 工法 (圖 2-13)：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 $1,100^{\circ}\text{C}$ 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 $50\sim 100\text{ kg/hr}$ 之條件下，戴奧辛類污染物原濃度 $1,900\sim 27,000\text{ pg-TEQ/g}$ 之污染土壤，處理後濃度降為 $0.39\sim 12\text{ pg-TEQ /g}$ (国土交通省，2006)。

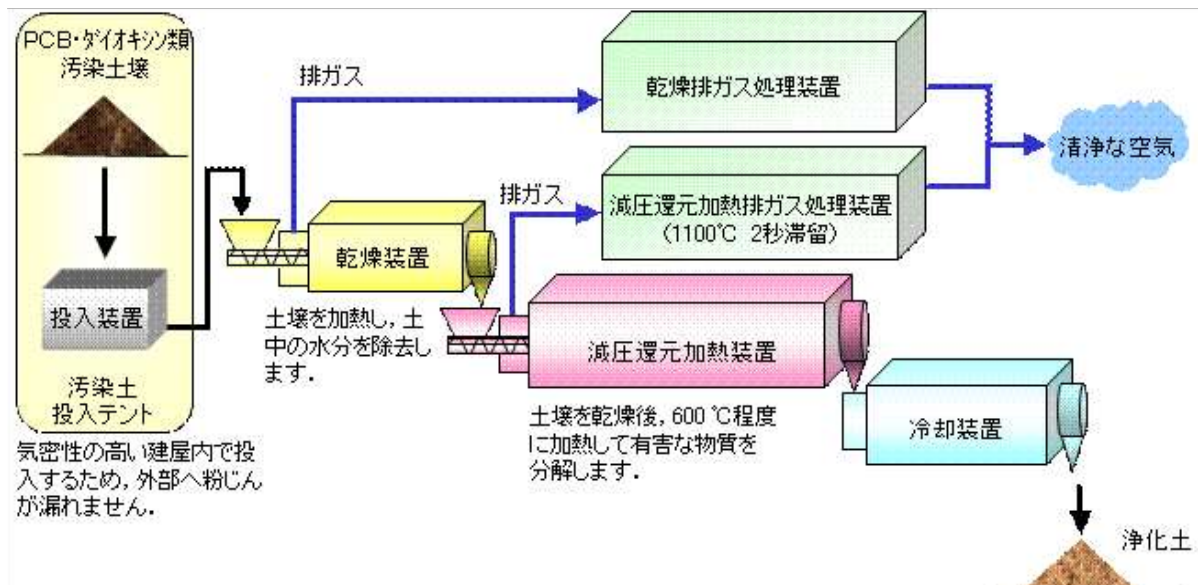


圖2-13 TATT 工法之處理流程流程(国土交通省，2006)

- C. MOTSOC 工法 (圖 2-14)：污染土壤經過洗淨分級後，於間接加熱爐內，在缺乏氧氣之狀態下加熱脫氯以使土壤中戴奧辛類污染物無害化，而抽出氣體再以觸媒塔去除煙道排氣中的戴奧辛類污染物。MOTSOC 工法在溫度 550°C 、處理速度 $100\sim 150\text{ kg/hr}$ 之條件下，原戴奧辛類化合物濃度為 980 pg-TEQ/g 之污染土壤，處理後濃度降至 $0.0053\sim 0.62\text{ pg-TEQ/g}$ (日本環境省，2003)。

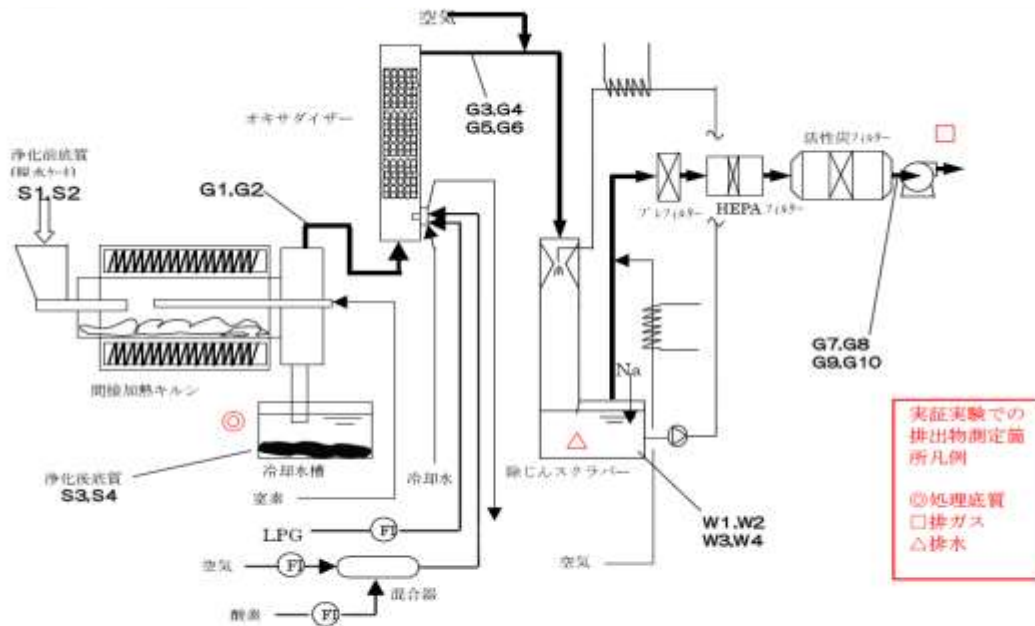


圖2-14 MOTSOC 工法之處理流程流程(日本環境省，2003)

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 2-15 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 2-2 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，超臨界流體很容易滲透至多孔性介質中。

表 2-3 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

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

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。

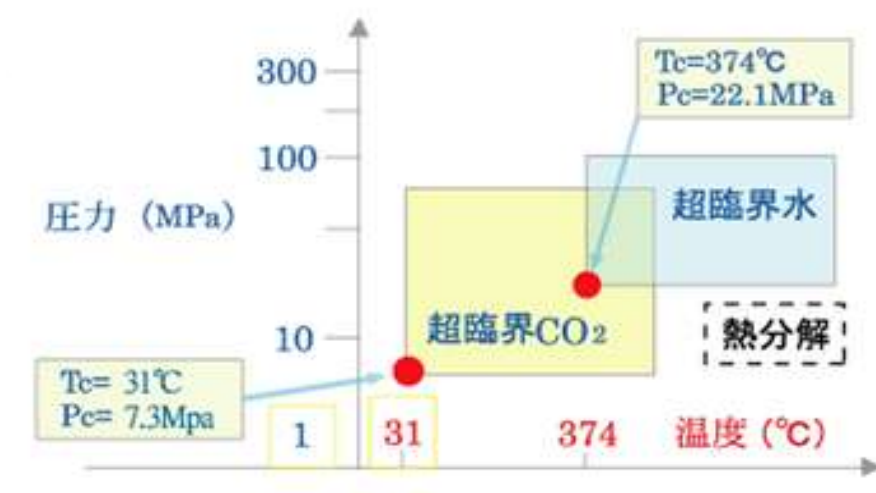


圖2-15 超臨界流體之反應條件

表2-2 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) × 10 ⁻³	(0.5-3.5) × 10 ⁻⁴	0.01-1.0
超臨界流體	0.2-0.9	(2.0-9.9) × 10 ⁻⁴	(0.5-3.3) × 10 ⁻⁴
液體	0.8-1.0	(0.3-2.4) × 10 ⁻²	(0.5-2.0) × 10 ⁻⁵

表2-3 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

面對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，使其就永續的觀點被稱之為“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 (N_2O) 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的效率，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，增加溶質溶解度進而提高萃取效率。

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 $120^{\circ}C$ 、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 CO_2 、 N_2 、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 22 MPa，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 2-16 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，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 2-17 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 2-18 顯示氧氣與過氧化氫在相同劑量使用條件下 (200% of stoichiometric demand)，加入過氧化氫條件在 473K 發現氧化反應存在，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)，即可達 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 2-19 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)，操作於 420°C 即可達 99.9%的破壞效率(如圖 2-20 所示)。

值得注意的是 Zou et al. (2013)使用批次式反應器(如圖 2-21 所示)，添加 30% 過氧化氫當作氧化劑，處理受 PCDD/Fs 污染之都市固體廢棄物焚化爐產生之飛灰，圖 2-22 顯示當溫度分別為 400、450 及 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 及 6.8 ng/g，降解效率分別為 66、75 及 76%，而操作過量氧氣 300%之條件下則有更好的效果，因此，PCDD/Fs 的破壞效率隨過氧氣比例增加而上升。另外針對 PCDD 而言，過氧氣 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。

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

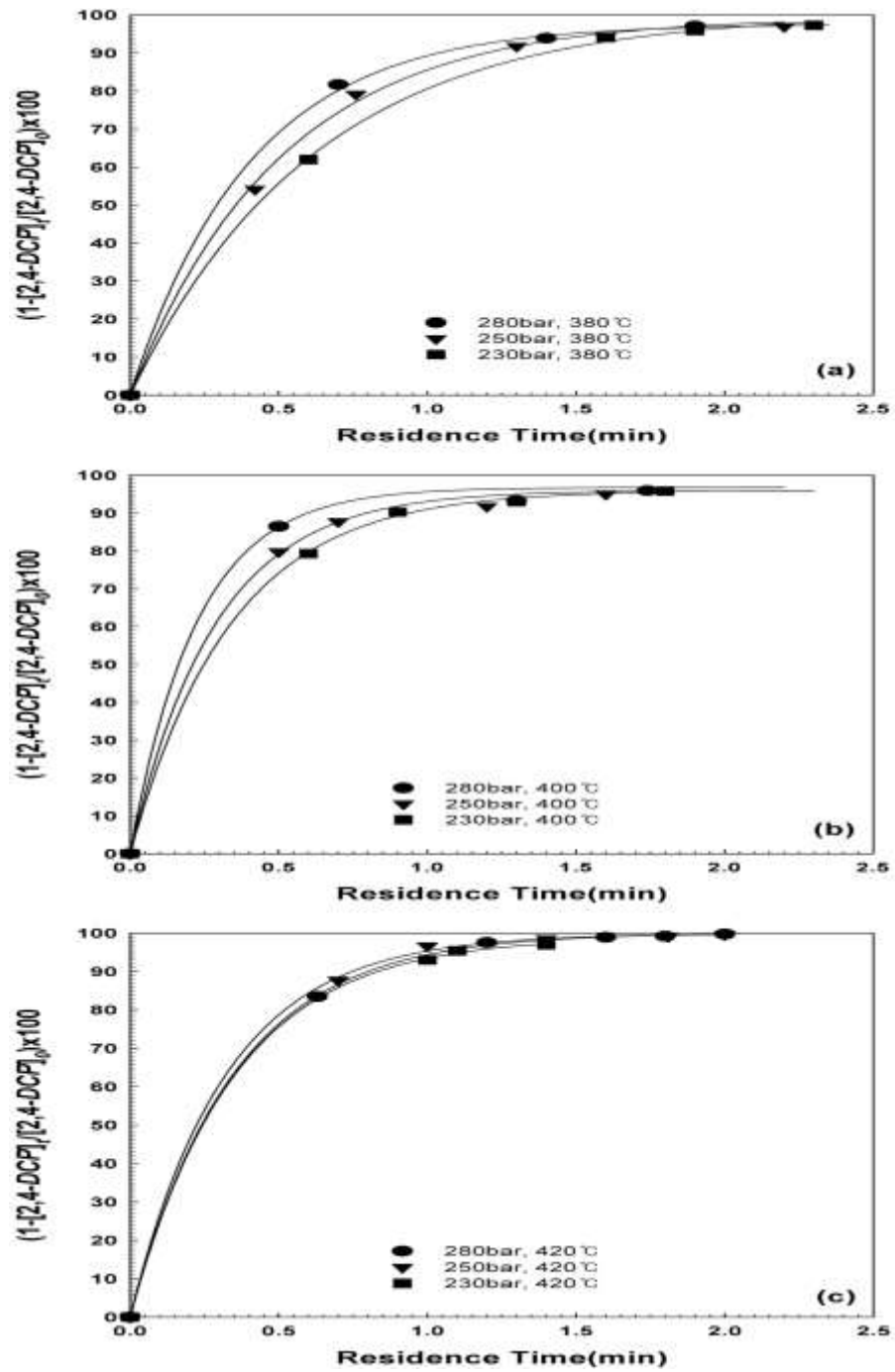


圖2-16 SCWO 操作溫度及壓力對 2,4-DCP 破壞效率之影響 (Lee et al., 2005)

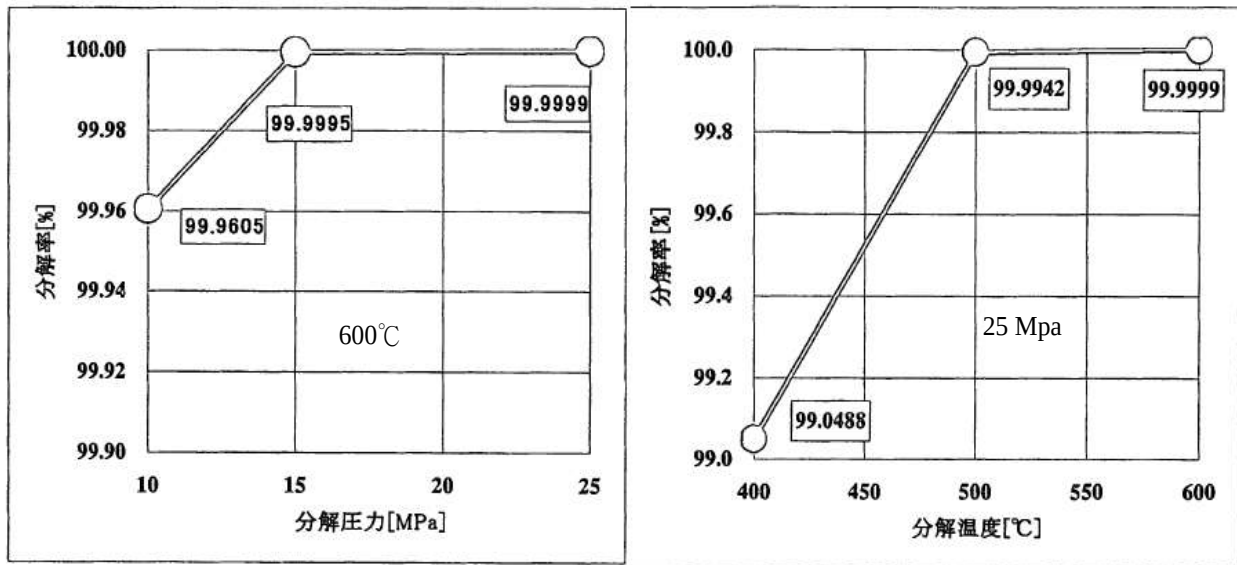


圖2-17 SCWO 操作溫度及壓力對飛灰中戴奧辛破壞效率之影響(Kawajiri et al., 2002)

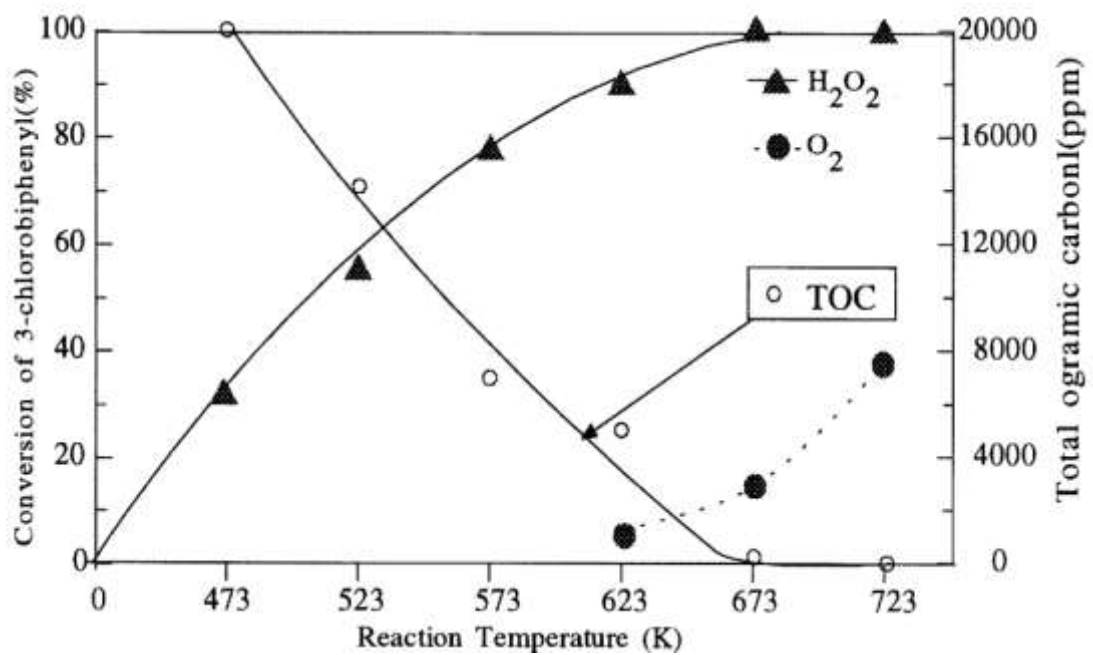


圖2-18 SCWO 系統中添加氧氣與過氧化氫對 3-PCB 的影響 (Hatakeda et al., 1999)

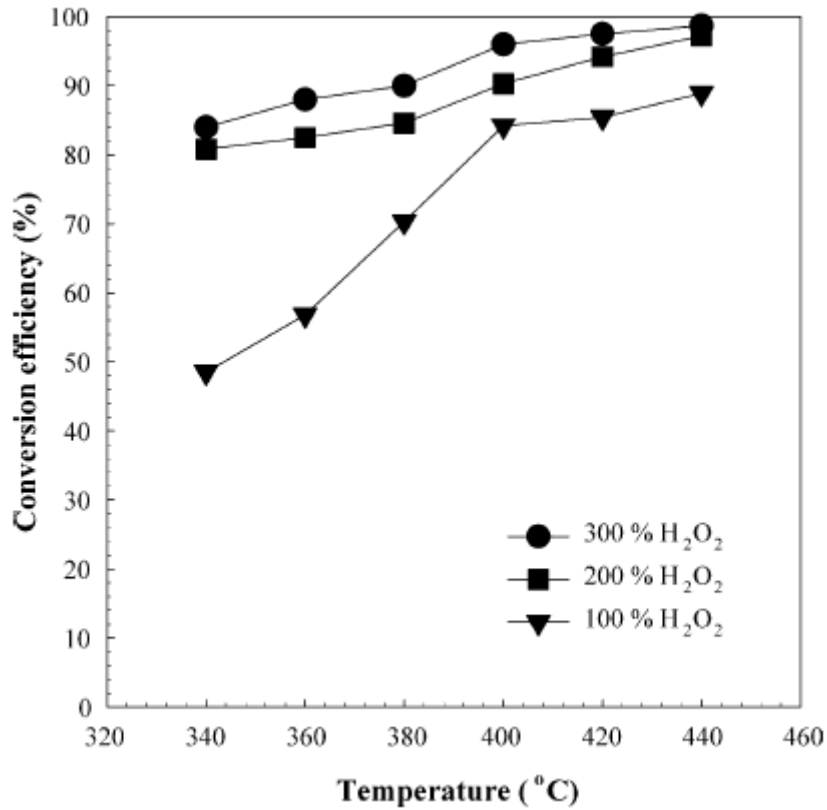


圖2-19 採用蒸騰壁式 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率(Lee et al., 2005)

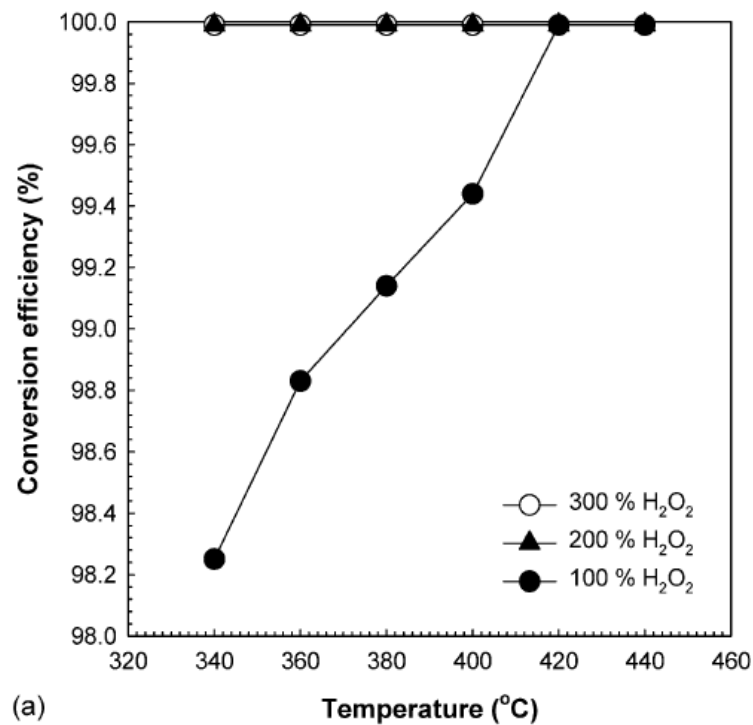


圖2-20 採用雙壁板浮動型 SCWO 反應器對 2,4-DCP 之轉化效率(Lee et al., 2005)

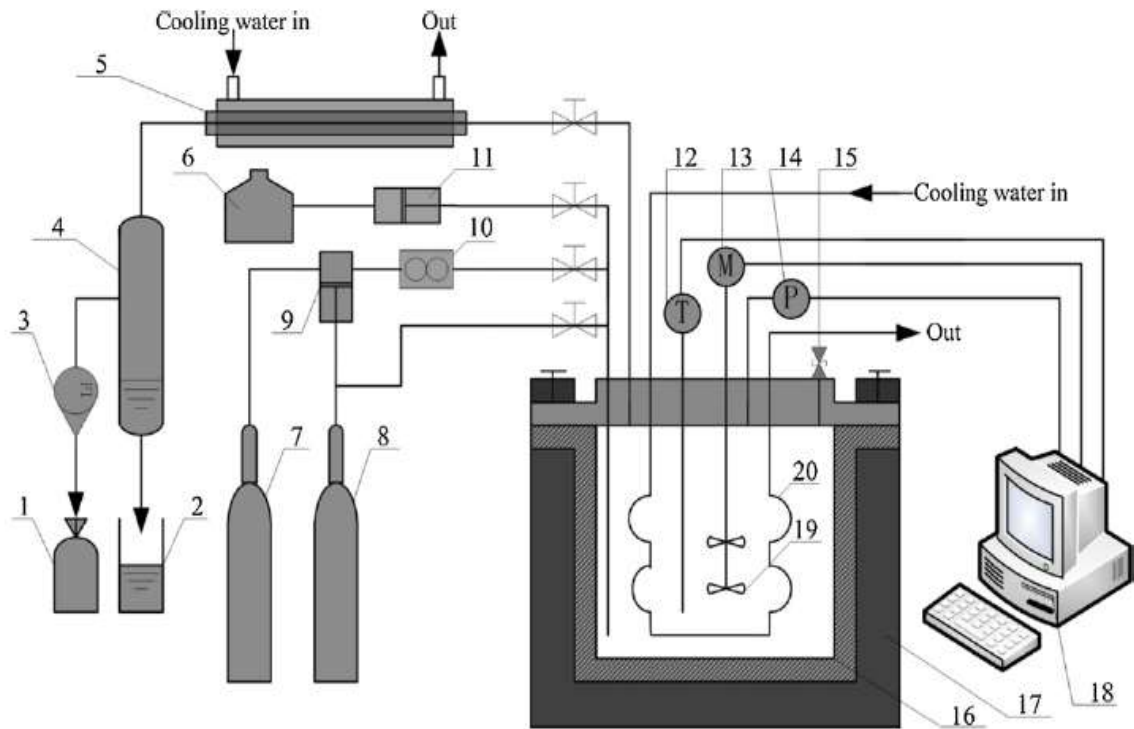


圖2-21 飛灰批次處理之 SCWO 反應器 (Zou et al., 2013)

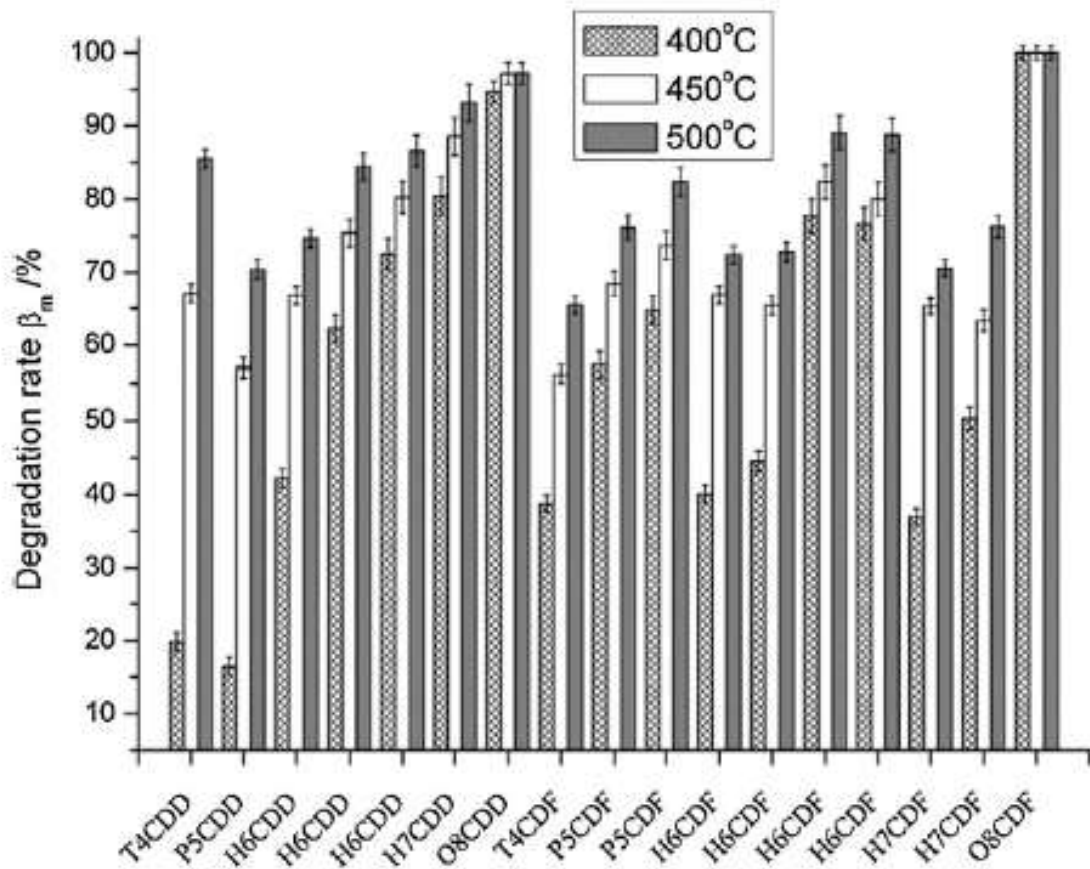


圖2-22 批次式 SCWO 反應器在不同溫度下降解 17 種 PCDD/Fs 之效率(Zou et al., 2013)

2.5 熱處理 PCBs 過程中 PCDFs 之生成

熱處理法最近已被開發用於處理受 PCBs 及半揮發性有機物質之土壤或沈積污染物 (Todorokiet al.,2004；Sato et al., 2010)，然而對 PCBs 破壞過程中潛在戴奧辛形成途徑及相關因子必須進行深入探討，並全面評估整體去毒性 (TEQ) 之效能，這對於熱處理技術的發展至關重要 (Weber, 2007)。國外文獻研究指出在有氧的條件下飛灰中戴奧辛生成區間為 200~450°C，300°C 時則最顯著 (Bumb et al., 1980; Hutzinger et al.,1985; Rubey et al.,1985; Stieglitz et al., 1989)，圖 2-23 顯示在有氧條件、較低溫度下容易生成戴奧辛，但在 600°C 下進行 2 小時反應，則可破壞 95% 的戴奧辛物質 (Vogg and Stieglitz, 1986)。此外，氯化芳香族前驅物 (如氯苯、氯酚及 PCBs 等) 行縮合催化反應亦是為生成戴奧辛的主要路徑 (Buser and Rappe, 1979；Karasek and Dickson 1987；Hutzinger and Fiedler, 1989；Milligan and Altwicker, 1996；Takeuchi, 2002)。

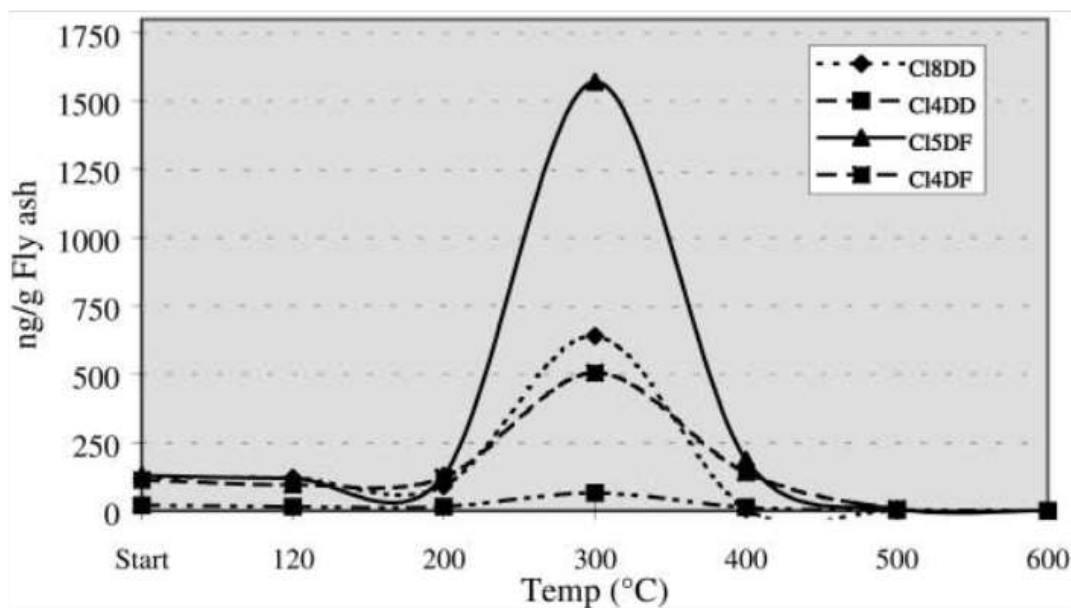


圖2-23 不同溫度下戴奧辛在飛灰上的生成及破壞趨勢(Vogg and Stieglitz, 1986)

Buser (1979) 指出在密封的 Pyrex 玻璃管中加熱 PCB (Aroclor 1248) 持續 1 週，於有氧氣條件下 PCDF 約於 270°C 以上形成，在約 300°C 達最大產率為 0.2%，高於 330°C 時 PCDFs 有脫氯現象產生。由於起始 Aroclor 1248 的主要成分是 4 氯 PCBs，而生成的 PCDFs 以 2~3 氯為主要物種。顯示在反應中釋放出一個或兩個氯原子，PCDF 結構中的氧原子來源於密封管中的氣態氧，值得注意的是 2,3,7,8-PCDF 物種佔約 80 ppm。Erickson (1989) 亦研究顯示 PCB 於過量氧氣條

件且反應時間小於 2 sec 時，300°C 時即可觀察 PCDFs 的生成現象，最佳轉化率在 500~700°C 之間，最大轉化率約 1% 左右。

Rajinder et al. (1989) 研究指出溶於礦物油中的 Aroclor 1254 在燃燒過程中會伴隨著 PCDFs 大量的生成，在溫度為 450~550°C 且停留時間為 3~12 sec 條件下，表 2-4 顯示 2~8% 殘餘氧氣的 PCDFs 產量明顯高於 > 20% 的條件，而 PCDDs 則未檢出，在 < 1% 殘餘氧氣時或燃燒純礦物油時則未觀察到 PCDF 形成。由於在高過剩氧條件下 (> 20%) 容易破壞聯苯結構，使 PCBs 無法進行縮合催化反應而減少 PCDFs 的生成量。在生成 PCDFs 物種方面，由於 Aroclor 1254 中 PCBs 多以 5~6 氯為主，且燃燒過程中通常伴隨著脫氯現象，溫度愈高則 3 氯 PCDFs 生成量愈高，故 3~4 氯 PCDFs 為主要生成物種，6~8 氯 PCDFs 則均未檢出（如表 2-5 所示）。因此，熱處理過程中氣體組成對於 PCBs 轉化成 PCDFs 的比率有其相關性，且溫度愈高 PCBs 及 PCDFs 脫氯現象愈為明顯。

相關研究顯示生成的戴奧辛特定物種可以提供形成機制的指紋特徵，可有效推導形成途徑（Weber and Hag enmaier, 1999； Wikstrom and Marklund, 2000）。由於 PCBs 在熱處理過程中 PCDFs 生成途徑仍然不清楚。因此，Zhao et al. (2012) 藉由單一 $^{13}\text{C}_{12}$ 同位素 PCB 標準品 (77, 104, 155) 探討熱處理過程特定 PCDFs 物種的生成途徑，研究顯示 PCBs 鄰位 Cl&H 的脫除及苯環上涉及 2,3 氯轉移的 HCl 對於形成 PCDFs 扮演重要角色（如圖 2-26 所示），亦觀察到特定的 PCBs 物種（如 PCB-77 在熱處理過程中可能造成 2,3,7,8 鍵結之 PCDFs 的生成，導致整體 TEQ 濃度顯著增加。

表2-4 Aroclor 1254 在燃燒過程中氧氣含量對 PCDFs 生成之影響（Rajinder et al., 1989）

Dielectric fluid	Residence time, sec	Wall temperature, °C	Residual O ₂ , %	% TCDF recovered
Mineral oil	6	450	2-8	0.08
	6	450	>20	0.000006
	3	550	2-8	0.44
	2-3	550	>20	0.007
	12	550	< 1	ND ^a
	12	550	2-8	0.5

^aTCDFs not detected. However, indications of substantial concentrations of chlorinated biphenylenes were observed.

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

表2-5 Aroclor 1254 在燃燒過程中生成 PCDFs 物種分布趨勢 (Rajinder et al., 1989)

Aroclor 1254 concentration $\mu\text{g/mL}$	Wall temperature, $^{\circ}\text{C}$	Residence time, sec	PCB destruction, %	$\mu\text{g PCDF/g of Aroclor 1254}$			
				Cl_3	Cl_4	Cl_5	$\text{Cl}_4\text{-Cl}_5$
5000	450	12	98-99	180 ± 50	20 ± 4	+	
	450	6	98	6700 ± 700	800 ± 100	170 ± 30	ND
	450	3	88 ± 3	3800 ± 200	1400 ± 200	360 ± 70	ND
	550	12	ND	700	100	+	ND
	550 ^b	6	ND	4200 ± 400	500 ± 0	80 ± 4	ND
	550	3	85 ± 3	18000 ± 3000	4400 ± 900	1300 ± 200	ND
	650	12	99	900 ± 200	70 ± 10	4 ± 2	ND
	650	6	96 ± 2	7400 ± 1000	700 ± 100	20 ± 6	ND
	650	3	86 ± 3	30000 ± 3000	3900 ± 400	500 ± 100	ND
	550 ^c	3	95 ± 3	10000 ± 1000	2600 ± 300	600 ± 60	ND
	550 ^c	3	89 ± 1	7400 ± 1800	2200 ± 200	400 ± 40	ND
	0 ^d	3	-	-	-	-	-

^aNumbers are average of 4 combustion experiments. Error limits represent one SD. Sample introduction at $70 \mu\text{L/min}$, excess oxygen 2-8%. ND, not determined; +, present, but insufficient amount for quantitation; -, not detected.

^bAverage of 2 runs.

^cAverage of 3 runs.

^dMineral oil without added PCB. ND = not determined; (+) present, but insufficient amount for quantitation; (-) not detected.

Hou et al.(2013)以氧化鋁和石英反應器進行 4-CB(含有少量 4,4'-DCB 雜質)在燃燒過程中形成有毒物質之比較,結果顯示氧化鋁反應管含有較多的催化金屬,如 Cu、Fe、Mn、Ti 及 Zn,石英的表面活性明顯低於氧化鋁,故氧化鋁管在 650°C 時會產生更多的有毒產物且濃度更高,如 VOCs 致癌物、PCDFs、polychlorobenzenes (PCBz)、polychlorophenols (PCP)及 HCl 等(如圖 2-25 所示)。在戴奧辛生成方面,表 2-6 顯示 4-CB 在燃燒過程中以 3-MCDF 為主要生成物種,而 PCDDs 只有在氧化鋁反應管才有少量被檢測出。

在 SCWO 系統方面,Weber (2002) 研究證明藉由 SCWO 處理含 PCBs 絕緣油會形成大量的 PCDFs,且 T4CDF、P5CDF 及 H6CDF 為主要生成物種,而 PCDDs 僅少量被檢出($<0.01\%$)。由於 PCDFs 相較於 PCBs 具有較高的 WHO-TEQ 係數,因此整體 TEQ 濃度是顯著增加的。圖 2-26 顯示在 380°C 且反應時間 15 分鐘條件下整體 TEQ 的增加高達 4500%,在 450°C 且反應時間為 5 分鐘時 PCBs 破壞效率雖達 99.8%,但總 TEQ 濃度卻增加 50%,僅在 15 分鐘條件下才能完成破壞 PCDFs 達 99.9%。因此,對於 SCWO 及濕式氧化法處理含高氯污染物(如含 PCBs 絕緣油)時必須對於操作溫度和處理時間等進行適用性評估。

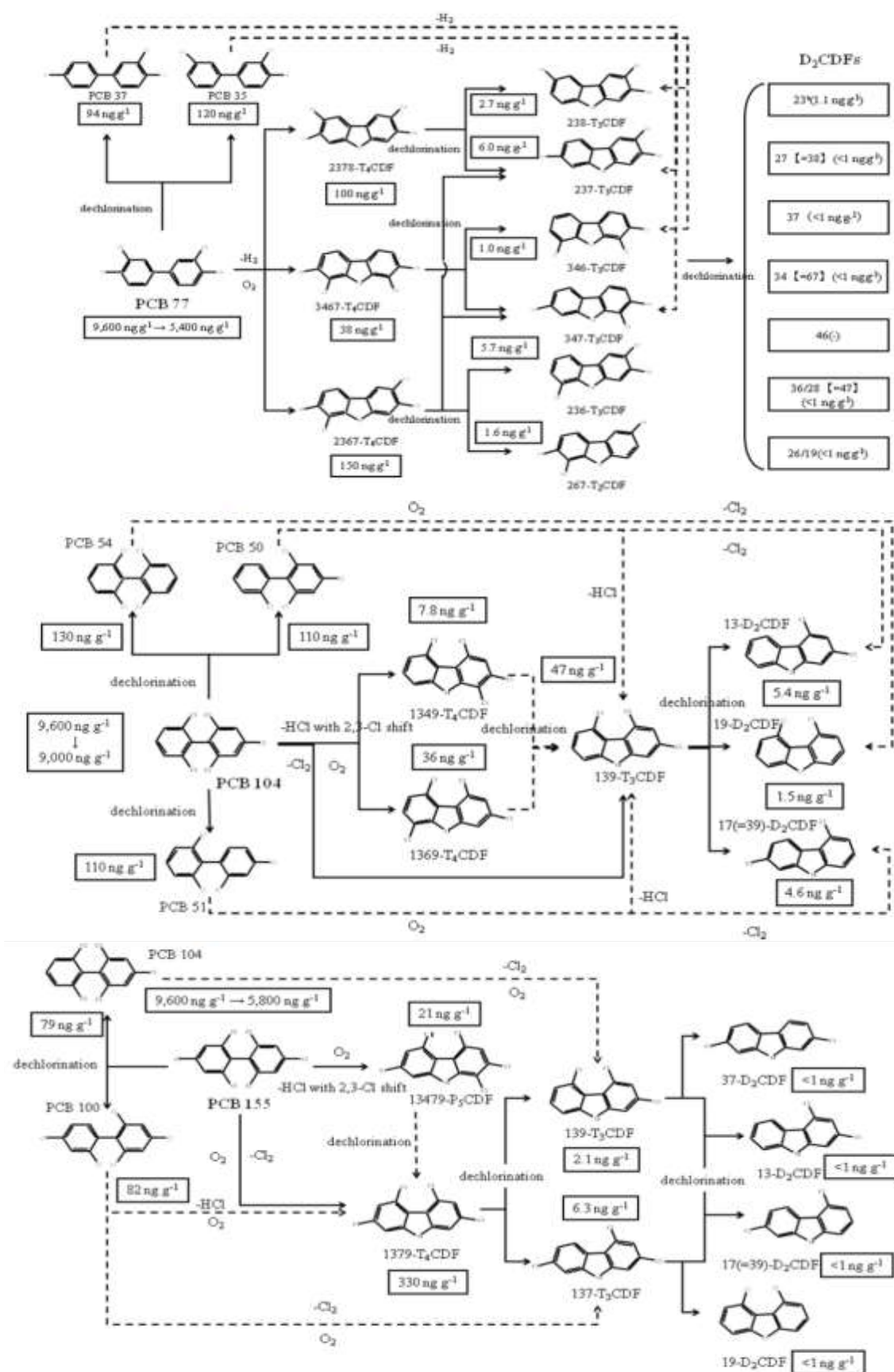


圖2-24 $^{13}\text{C}_{12}$ PCB 轉化為 PCDFs 之途徑

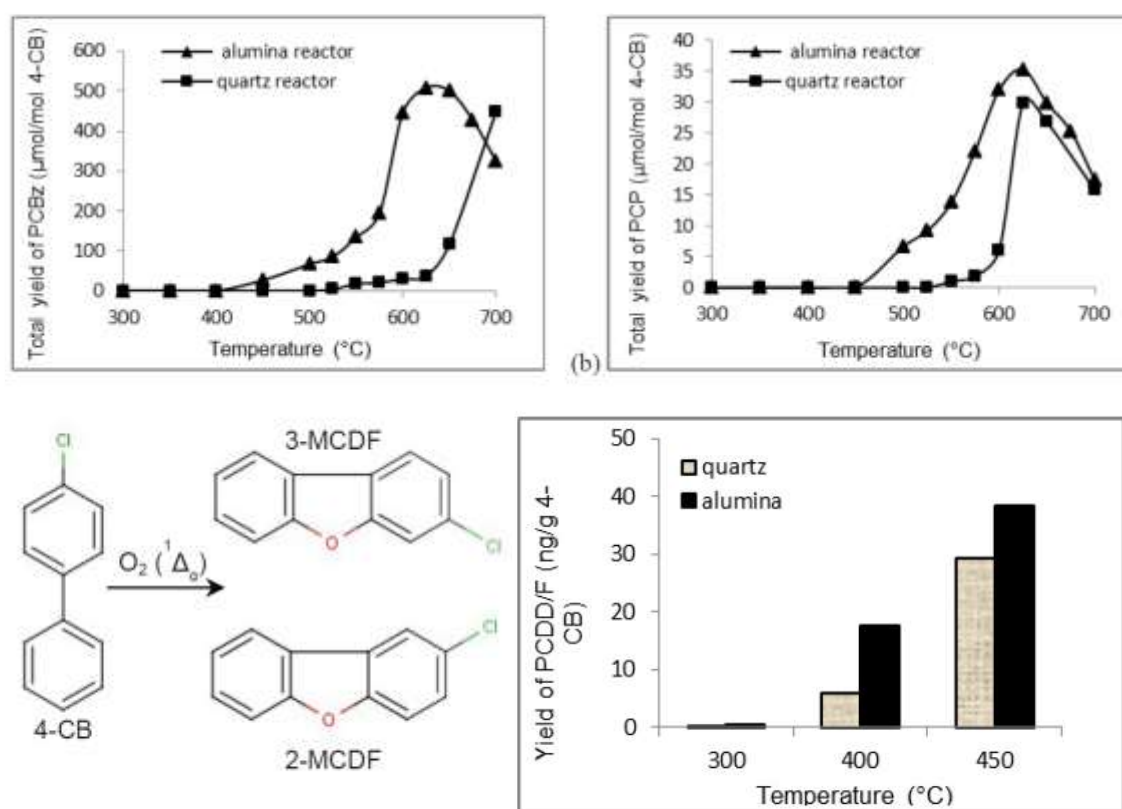
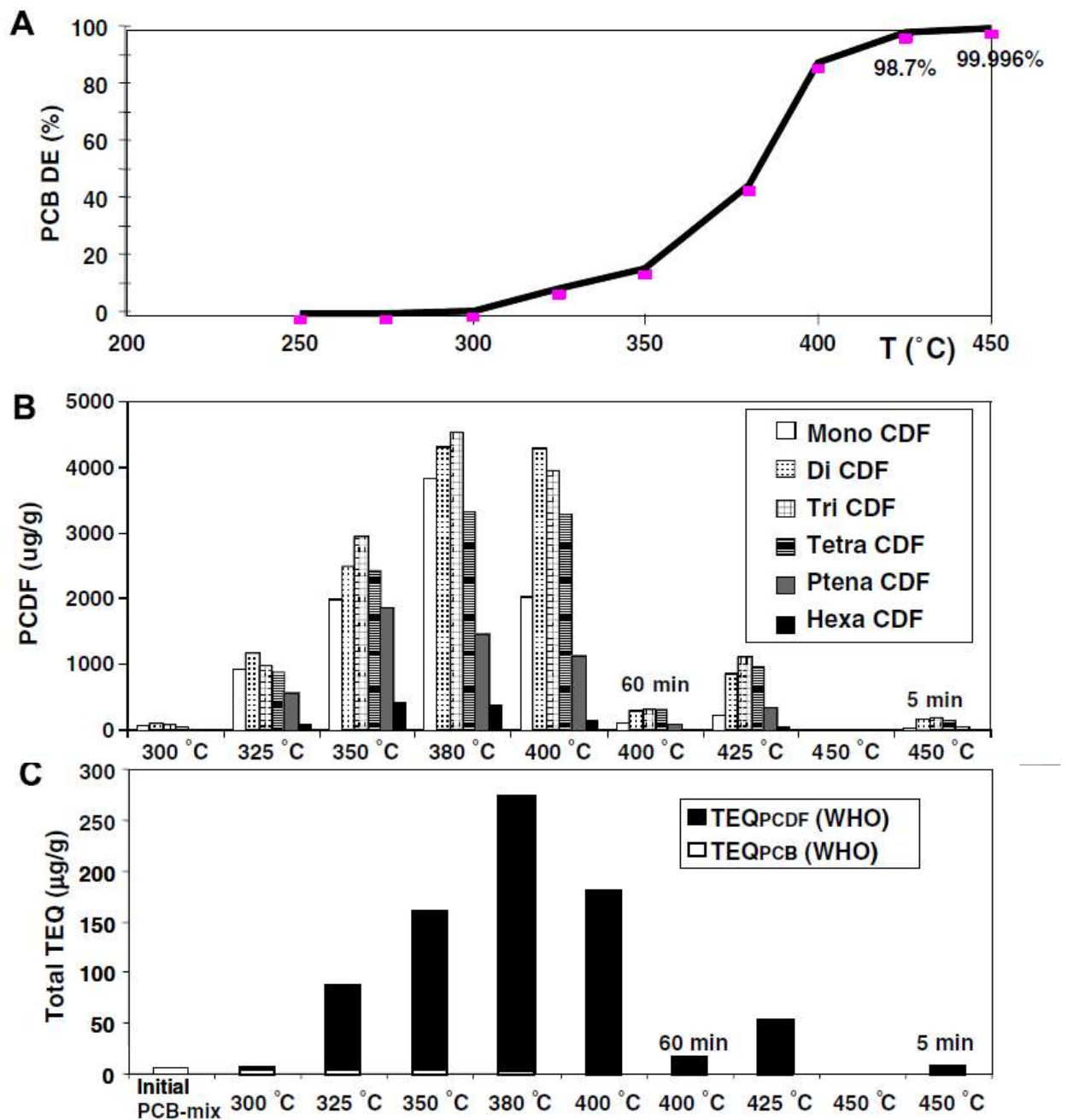


圖2-25 4-CB 在燃燒過程中不同反應器與生成 PCDD/Fs 之比較 (Hou et al., 2013)

表2-6 4-CB 在燃燒過程中不同反應器生成戴奧辛物種分布趨勢 (Hou et al., 2013)

MCDD/F congeners	Yield for the quartz reactor (ng/g 4-CB)	Yield for the alumina reactor (ng/g 4-CB)
1-MCDF	0.030	0.340
3-MCDF	28.4	35.7
2-MCDF	0.570	1.62
4-MCDF	0.040	0.250
1-MCDD	0.000	0.080



(A) Degradation of PCBs by sub- ($T < 374\text{ }^{\circ}\text{C}$) and supercritical ($T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$) water oxidation as a function of temperature (15 min). (B) PCDF formed during destruction of PCBs in sub- and super-critical water oxidation (15 min). (C) TEQ during destruction of PCBs in SCWO (15 min).

圖2-26 以 SCWO 處理絕緣油過程 PCBs 之破壞效率及 PCDFs 之生成潛勢 (Weber, 2007)

第三章 研究方法

3.0 章節摘要

本章詳述本研究所採用之熱處理及 SCWO 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。

3.1 實驗設計與流程

本研究以典型電力電容器污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的三種熱處理模組（旋轉窯熱脫附/氧化系統、旋轉窯熱裂解系統及 SCWO 系統）進行比較，於不同操作參數條件下（包含氣組組成、操作溫度、操作壓力及停留時間等），對 PCBs 及戴奧辛類化合物（dioxin-like compounds）之去除效率進行系統性的評估。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，預期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將有深遠的影響與具體之貢獻，研究流程如圖 3-1 所示。

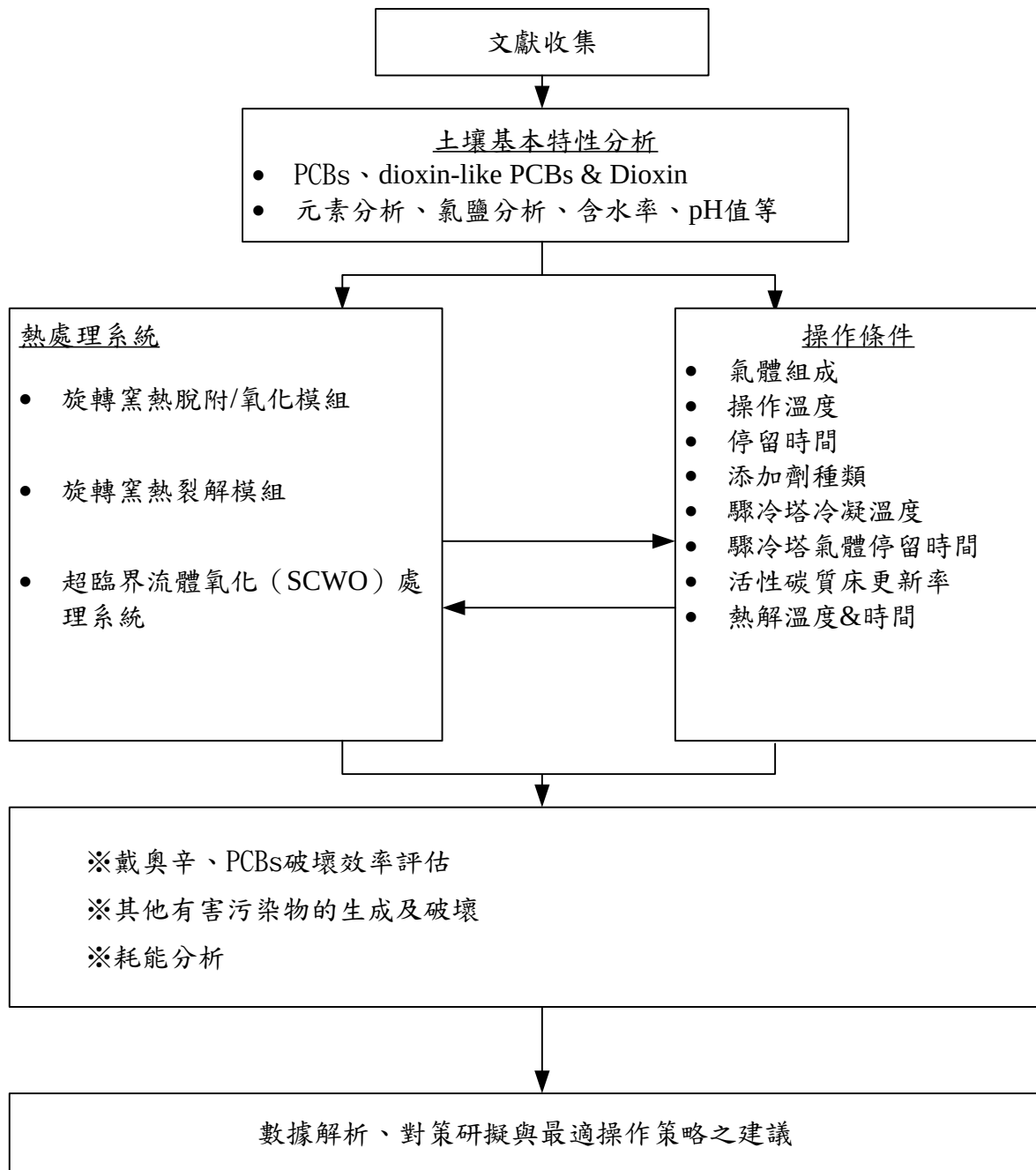


圖3-1 研究流程

3.2 旋轉窯熱處理技術

熱脫附/氧化及熱裂解模組：本研究群於 2009~2012 執行國科會「以連續熱裂解程序降解飛灰戴奧辛之系統建立與評析」期間已建立連續式旋轉窯飛灰熱裂解處理系統，包含流量控制系統、連續進料系統、熱解模組及集塵設備(如圖 3-2 所示)，分述如下：

A. 流量控制系統：本系統使用空氣或氮氣鋼瓶，並藉由質量流量控制器控制進

流流量，分別模擬在熱脫附/氧化及缺氧環境下進行熱裂解實驗，在加熱前先通入氮氣，俟其達平衡後再加熱，流量可控制在 1~10 L/min。

- B. 連續土壤進料系統：透過定速馬達之帶動，將土壤以定流量方式送入旋轉窯中進行熱裂解測試。
- C. 旋轉窯模組：土壤自進料系統中進入反應模組，並透過攪拌扇葉之帶動，對進料土壤同時進行攪拌及傳送，隨著扇葉之帶動及載流氣體之流動，土壤中的戴奧辛及其它有機質將因熱解作用分解或氣化，飛灰被帶入出料系統，氣化產物則隨載流氣體帶至氣體出口。
- D. 集塵設備：採樣袋濾式集塵技術，捕集排氣中的粒狀物，收集後再返送至土壤進料系統。
- E. 驟冷塔：由於污染土壤含有約 10%水分，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，避免影響後續活性碳流動床處理效能。
- F. 流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統：如 3.4 節所述。

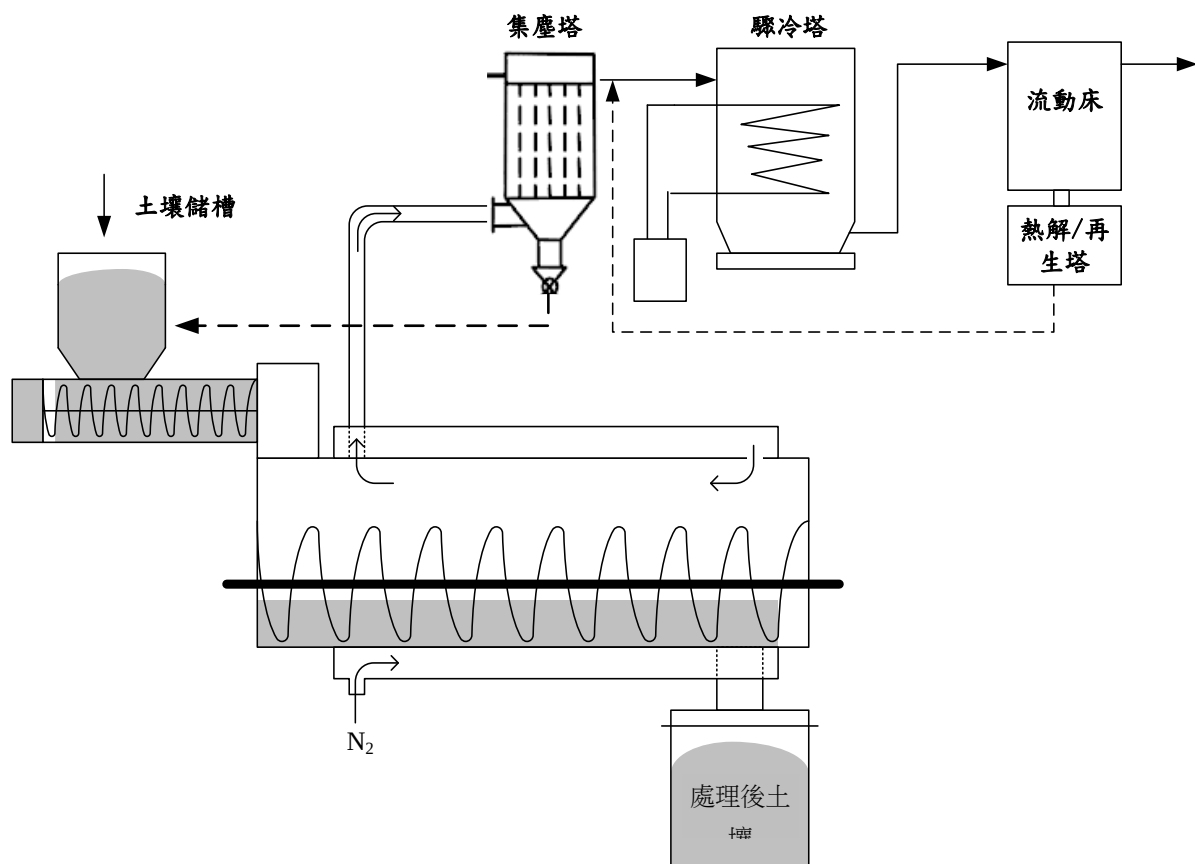


圖3-2 旋轉窯熱處理結合流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統之處理流程

3.3 超臨界流體氧化 (SCWO) 處理系統

本系統為批次處理系統（如圖 3-3 所示），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炭附/熱解/再生系統進行處理。

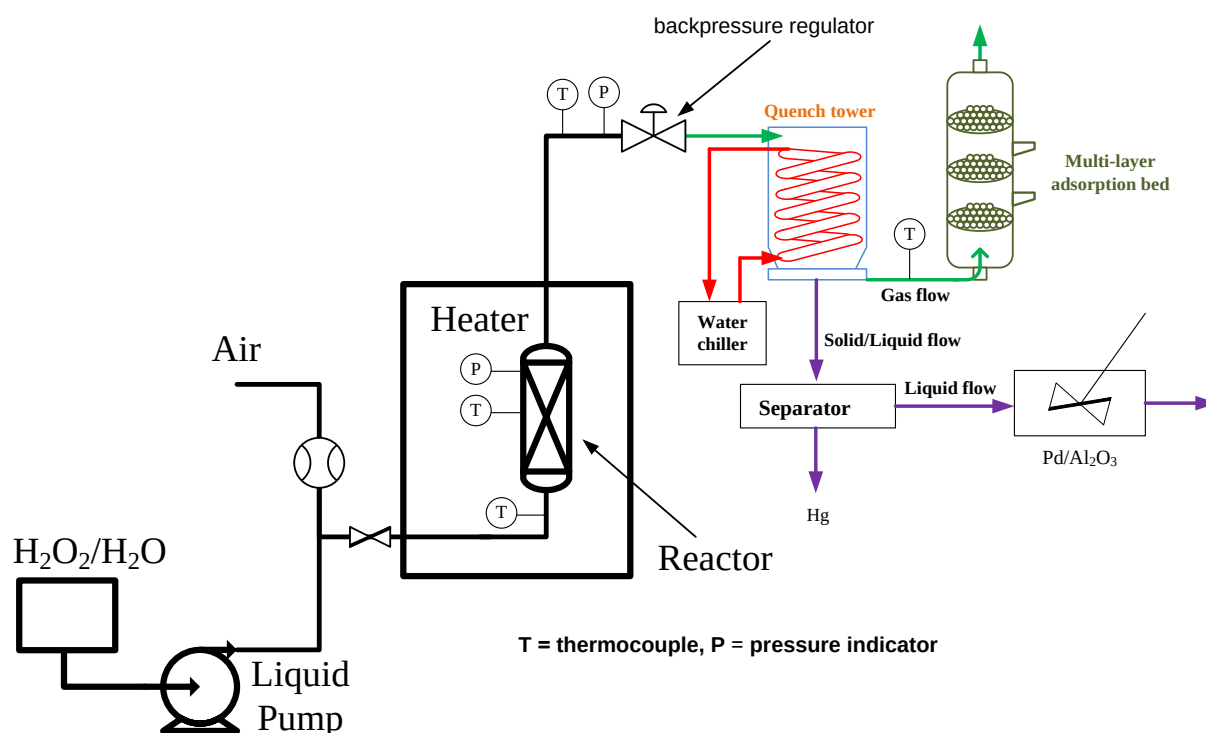


圖3-3 批次式 SCWO 結合流動床式活性炭吸附/熱解/再生系統之處理流程

3.4 戴奧辛及 PCBs 採樣及分析工作

3.4.1 排放管道戴奧辛及 PCBs 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 PCBs 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，藉以收集煙道氣中固相之戴奧辛及

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

PCBs(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 PCBs。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。

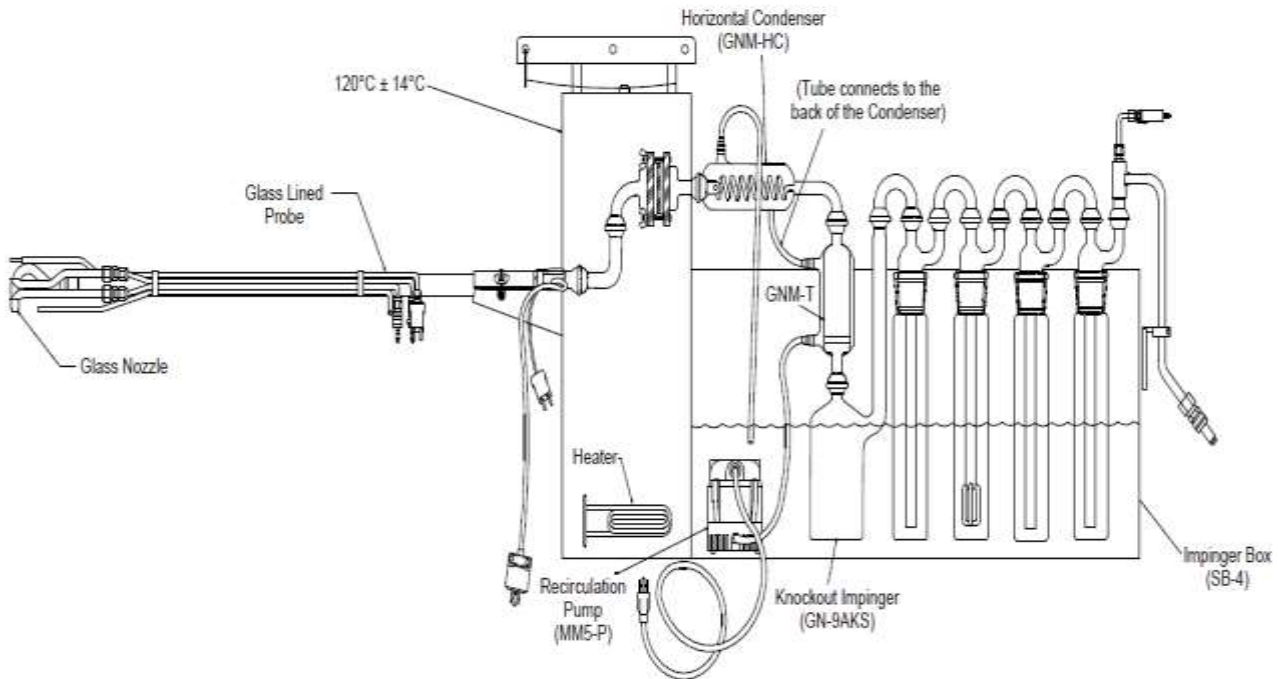


圖3-4 煙道氣戴奧辛類化合物採樣系統配置

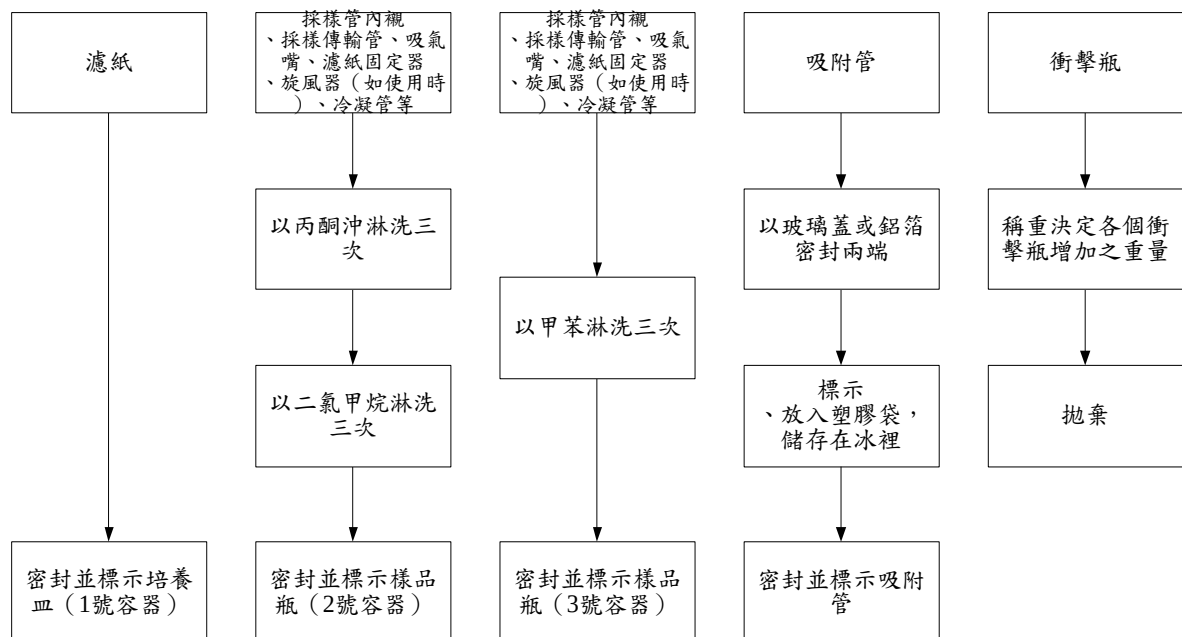


圖3-5 煙道氣戴奧辛類化合物樣品回收流程

3.4.2 煙道戴奧辛及 PCBs 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：

1. 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。
2. 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入 500 mL 燒瓶內，原樣品容器再以少量甲苯淋洗三次後一併收集。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。
3. 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。

3.4.3 土壤戴奧辛及 PCBs 樣品萃取程序

依據 US EPA Method 1668A 之 PCBs 分析方法及國內環保署環境檢驗所公告之「戴奧辛類多氯聯苯檢測方法—氣相層析／高解析質譜法(NIEA M803.00B)」進行，先將索氏萃取裝置以 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 及 Method 1668A 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。

3.4.4 戴奧辛及 PCBs 樣品淨化程序

依據 US EPA Method 1668A 及 NIEA M803.00B 分析方法，本計畫之煙道氣、灰渣及土壤戴奧辛及 PCBs 樣品淨化及分離步驟如下說明：

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氧化鋁管柱（鹼性氧化鋁，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（含 PCBs 樣品）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（含 PCBs 樣品），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（含 PCDD/Fs 樣品）。
4. 轉移至 vial 瓶：將戴奧辛或 PCBs 樣品溶於 1 mL 之 DCM 後分別移置入 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 Method 1613 及 Method 1668A 之回收標準品 20 μ L。

3.4.5 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 PCBs 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.：270°C

Inject volume: 2.0 μL

Carrier gas: He, 0.9~1.2 mL/min（EPC control）

Oven program（戴奧辛）：

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

Oven program（PCBs）：

Level	Rate(°C/min)	Temp.(°C)	Hold Time(min)	Run Time
Init.		75	2	2
1	15.00	150	5.00	22.52
2	2.50	290	5.00	55.56
3	15.00	310	5.0	62.23

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（elected 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，將校正結果列印（共有 5~6 張圖，5~6 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。

3.5 工作進度甘特圖

年月 工作項目	106/1	106/2	106/3	106/4	106/5	106/6	106/7	106/8	106/9	106/10	106/11	備註
相關文獻收集及彙整	■	■	■	■	■	■						
污染土壤之基本物化特性分析	■											
各項系統建立及組裝	■	■										
熱脫附模組試驗		■	■	■	■	■	■					
熱裂解模組試驗				■	■	■	■	■				
超臨界流體氧化模組試驗				■	■	■	■	■	■			
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 %	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

第 4.1 節說明本年度計畫欲整治之污染土壤特性。

第 4.2 節說明土壤中戴奧辛及 PCBs 來源及分析。

第 4.3 節詳細說明實驗室批次熱處理之測試成果。結果指出處理後土壤中污染物濃度隨操作溫度的提高而降低，但操作溫度需達 600°C 以上才可有效去除土壤中之污染物，使處理後之土壤中污染物濃度符合法規標準。

第 4.4 節為透過連續 SCWO 系統對高濃度污染土壤之處理成果。戴奧辛及 PCBs 的破壞效率隨 SCWO 系統中 H_2O_2 氧化劑添加量增加而呈現上升趨勢。

第 4.5 節相關技術綜合比較，本研究以典型電力電容器污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的三種熱處理模組（旋轉窯熱脫附/氧化系統、旋轉窯熱裂解系統及 SCWO 系統）進行比較。

4.1 土壤採樣與基本性質分析

本研究取得國內某受電容器污染之土壤約為 20 公斤，樣品以篩網（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，由調配後的土壤中再篩取 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>65%，屬砂質土壤，pH 值約為 8.1，屬中鹼性土壤（中鹼性：pH 7.9~8.1）。土壤中氯鹽濃度為 208 mg/kg，氯離子含量越高，土壤進行熱處理時，戴奧辛生成之疑慮也愈大。陽離子交換容量（CEC）係指土壤表面的電荷含量，表 4-1 顯示土壤 CEC 平均為 3.34 cmol/kg，即每公斤土壤可吸附 3.34 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，亦影響重金屬及有機污染物在土壤之移動性。土壤樣品中總有機碳為 11.43 g/kg，依據參考方法乘以轉換係數 1.723，求得土壤有機質含量。一般而言，土壤中有機碳含量越高，土壤吸附污染物的能力也越強。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，導致空氣污染防制設備整體效率降低，並增加系統之操作成本，必需留意（土基會，2013）。

4.2 土壤中戴奧辛及 PCBs 來源及分析

本計畫實驗土壤取自某電容器封存地點，由於該封存點超過設計使用年限，部分電容器中的多氯聯苯洩漏，導致周圍的土壤嚴重污染。PCBs 濃度為 0.512 mg/kg，在土壤樣品的 PCBs 物種分布方面，圖 4-1 顯示 PCBs 物種來源以 2~5 氯 CBs 為主，PCBs 其特徵在於氯的含量，低氯數 PCBs 多為無臭、無味，清澈到暗黃色粘稠液體，而高氯數 PCBs 則為粘稠及更深的黃色液體。PCBs 有 209 種可能的異構體，這些異構體從單個氯原子的取代到全取代十氯聯苯。表 4-2 為美國商業 Aroclors 製品中 PCBs 各氯數物種的重量百分比 (Frame et al., 1996)，值得說明的是 PCBs 的物種組成可能會因批次而異，即使在同一製造商的產品中亦是如此，因為氯化過程的條件或使用不同的分析程序均有些微差異。PCDFs 也在商業生產過程中伴隨而生，例如，從 1974 年到 1977 年晚期所生產的 Aroclor 1254 批次 (Aroclor 1254“Late”)，具有較高的毒性當量 (TEQ) 濃度 (Rappe et al., 1979; Schecter and Charles, 1991)。而形成的 PCDF 的量取決於製造條件，美國商業 Aroclor 製品中 PCDF 各氯數物種濃度如表 4-3 所示 (De Voogt and Brinkman 1989)。此外，在 Aroclor 1248 中發現 2,3,7,8-TeCDF 和 2,3,4,7,8- PeCDF 分別為 0.33 和 0.83ppm，而 Aroclor 1254 中分別為 0.11 和 0.12ppm (Van den Berg et al., 1985)。其他各國之商業 PCB 混合物中亦可檢測出 PCDFs 的存在，包括德國 Clophen A-60，法國 Phenoclor DP-6 和日本 Kanechlor 400 (De Voogt and Brinkman 1989)。

表4-1 土壤基本性質分析

樣品來源 檢測項目(N=3)	實驗室批次試驗土壤 (n=3)
備料量	約 1 公斤
砂粒 (%)	67
粉粒 (%)	22
黏粒 (%)	11
粒徑分布	50~100 mesh
含水率 (%)	9.6
pH 值	8.1
總有機碳 (g/kg)	11.43
化學需氧量(g/kg)	36.28
陽離子交換容量 (cmol/kg)	3.34
硫酸鹽 (mg/kg)	267
氯鹽 (mg/kg)	208
PCBs (mg/kg)	0.51
戴奧辛 (ng WHO-TEQ/kg)	9,232
Dioxin-like PCBs(DL-PCBs) (ng WHO-TEQ/kg)	3,566

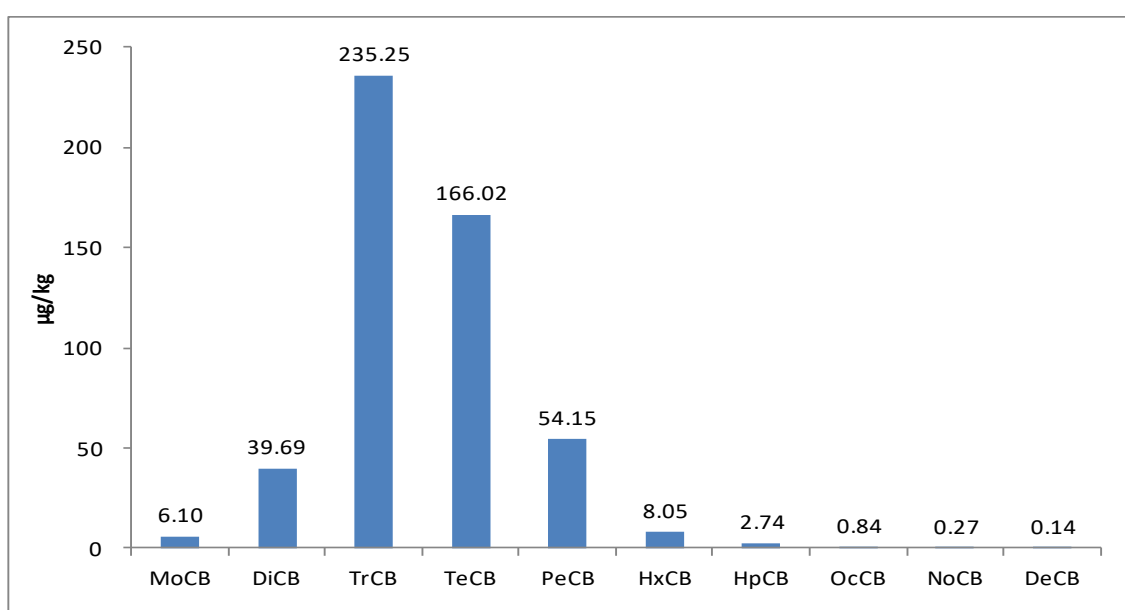


圖4-1 試驗土壤之 PCBs 物種分布趨勢

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

表4-2 美國商業 Aroclors 製品中 PCBs 各氯數物種的重量百分比

Homolog	Aroclor 1016 ^a	Aroclor 1221 ^b	Aroclor 1232 ^c	Aroclor 1242 ^d	Aroclor 1248 ^e
C ₁₂ H ₉ Cl	0.70	60.06	27.55	0.75	0.07
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	17.53	33.38	26.83	15.04	1.55
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	54.67	4.22	25.64	44.91	21.27
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	22.07	1.15	10.58	20.16	32.77
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5.07	1.23	9.39	18.85	42.92
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	Not detected	Not detected	0.21	0.31	1.64
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	Not detected	Not detected	0.03	Not detected	0.02
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected
C ₁₂ H ₁ Cl ₉	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected
Average molecular mass	262	206	240	272	300
Empirical Formula	Aroclor 1254 ^f	Aroclor 1254 ^g	Aroclor 1260 ^d	Aroclor 1262 ^h	Aroclor 1268
C ₁₂ H ₉ Cl	0.02	Not detected	0.02	0.02	No data
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	0.09	0.24	0.08	0.27	No data
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	0.39	1.26	0.21	0.98	No data
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4.86	10.25	0.35	0.49	No data
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	71.44	59.12	8.74	3.35	No data
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	21.97	26.76	43.35	26.43	No data
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	1.36	2.66	38.54	48.48	No data
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	Not detected	0.04	8.27	19.69	No data
C ₁₂ H ₁ Cl ₉	0.04	0.04	0.70	1.65	No data
Average molecular mass	334	334	378	395	453

Source: Frame et al. (1996)

^aLot A2 Aroclor 1016

^bLot A1 Aroclor 1221

^cLot A1.5 Aroclor 1232

^dMean of three Lots

^eLot A3.5 Aroclor 1248

^fLot A4 Aroclor 1254 (Monsanto Lot KI-02-6024) from abnormal late production (1974–1977)

^gLot G4 Aroclor 1254 (GE/118-peak analytical standard)

^hLot A6 Aroclor 1262

表4-3 美國商業 Aroclor 製品中 PCDF 各氯數物種濃度

PCB	Tetra-CDF	Penta-CDF	Hexa-CDF	Total (PCDFs) ^b
Aroclor 1016 (1977)	Not detected	Not detected	Not detected	—
Aroclor 1016	Not detected	Not detected	Not detected	—
Aroclor 1242	0.07	0.03	0.003	0.15
Aroclor 1242	0.07	0.03	0.003	0.15
Aroclor 1242	2.3	2.2	Not detected	4.5
Aroclor 1254 (1969)	0.1	0.2	1.4	1.7
Aroclor 1254 (1970)	0.2	0.4	0.9	1.5
Aroclor 1254	0.02	0.2	0.4–0.6	0.8
Aroclor 1254	0.1	3.6	1.9	5.6
Aroclor 1260 (1969)	0.1	3.6	1.9	5.6
Aroclor 1260 (Lot AK3)	0.2	0.3	0.3	0.8
Aroclor 1260	0.3	1.0	1.1	3.8 ^a
Aroclor 1260	0.8	0.9	0.5	2.2
Clopen A-60	1.4	5.0	2.2	8.6
Phenoclor DP-6	0.7	10.0	2.9	13.6
Kanechlor 400	—	—	—	• 20.0

Source: Adapted from de Voigt and Brinkman 1989

^aIn µg/g^bTotal includes quantities of tri-CDF and hepta-CDF isomers that were analyzed.

在土壤樣品中 WHO-TEQ 濃度方面，戴奧辛濃度為 9,232 ng WHO-TEQ/kg，而 Dioxin-like PCBs (DL-PCBs) 濃度為 3,566 ng WHO-TEQ/kg。17 種戴奧辛之 TEQ 物種分布方面，戴奧辛以 5~6 氯之 PCDFs 為主要物種，且 PCDFs 佔總 WHO-TEQ 濃度約 84%，主要是 PCBs 在商業生產過程中也伴隨 PCDFs 之生成(如表 4-3 所示)。12 種 DL-PCBs 之 TEQ 物種分布方面，由於 PCB-126 及 PCB-169 之 WHO-TEQ 係數分別為 0.1 及 0.03，是其他 DLPCBs 物種的 300~3000 倍，故 DL-PCBs 中以 PCB-126 及 PCB-169 為主要 TEQ 貢獻物種。

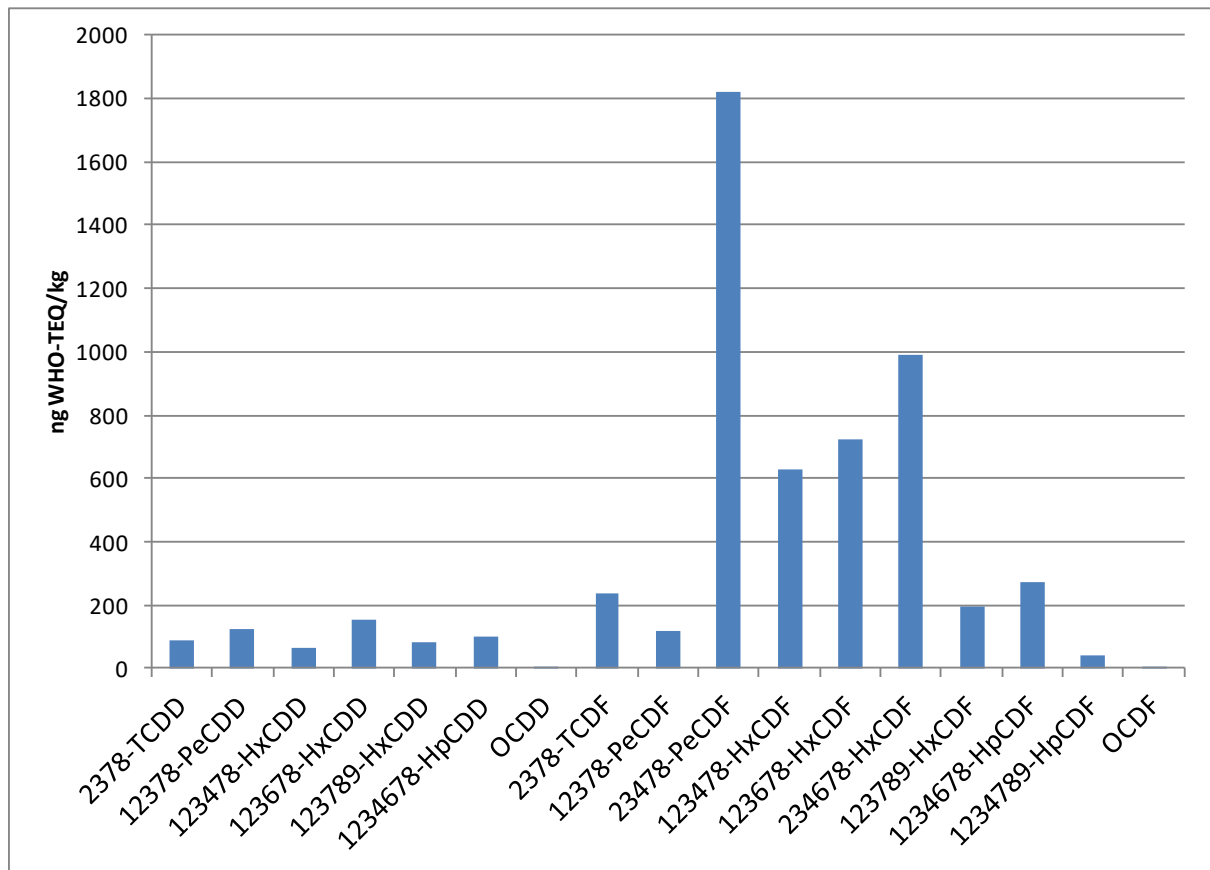


圖4-2 土壤樣品中戴奧辛 WHO-TEQ 物種分布特性

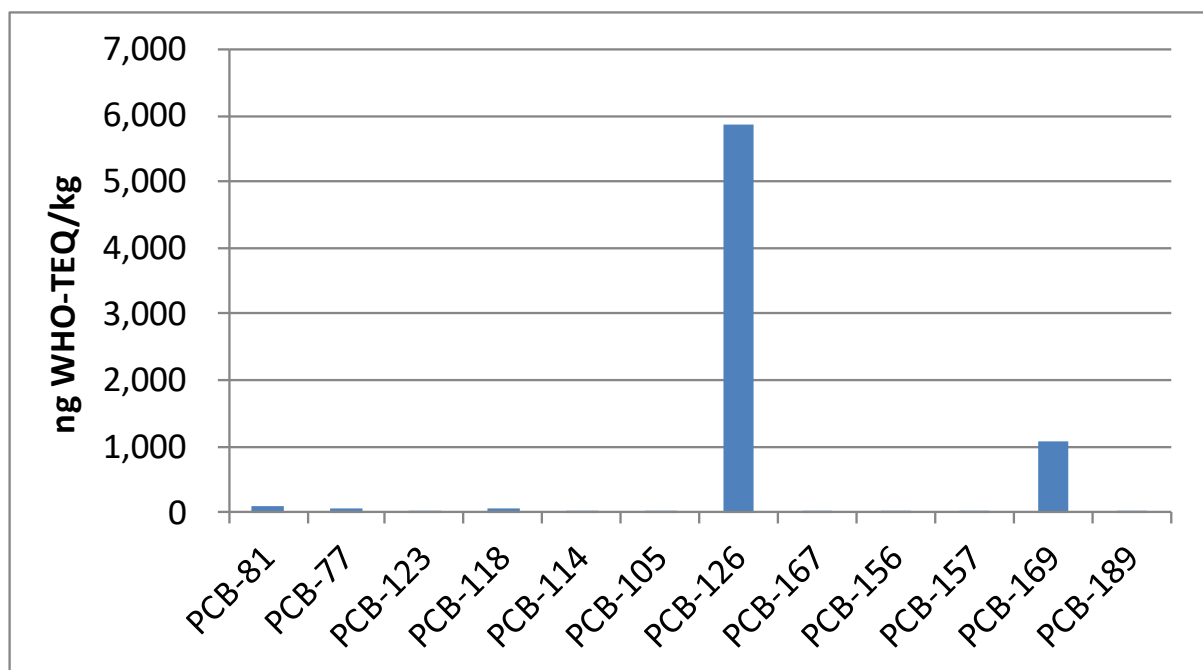


圖4-3 土壤樣品中 DL-PCBs WHO-TEQ 物種分布特性

4.3 實驗室批次熱處理效能試驗

本計畫在執行連續旋轉窯熱處理模組試驗之前，先於實驗室進行批次熱處理效能試驗，藉此初步掌握適當之操作參數，並了解氣體組成條件對土壤中各種污染物的脫除效率及破壞效率之影響。圖 4-4 為實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖，操作步驟為(a)將含有 10 克 50~100 mesh 試驗土壤的石英舟置於石英反應管外側，在高溫爐昇溫過程中避免石英舟受熱；(b)通入載流氣體（氮氣或空氣，0.5 L/min）後，當石英管反應溫度及氣流溫度達到所設之條件後，再藉由推桿將石英舟推入石英管內部；(c)反應時間 30 分鐘，反應過程中持續通入所需之氣體，石英管出口端藉由濾紙及 XAD-2 捕集排氣中的粒狀物及有機污染物（如戴奧辛及 PCBs 等）；(d)完成試驗後藉推桿將石英舟推至石英管外側，此時仍持續通入所需氣體，30~40 分鐘後，石英舟及處理後土壤溫度降至 120°C 以下（以紅外線測溫槍判定），即可關閉氣體並取出石英舟中的試驗土壤及石英管出口端濾紙及 XAD-2 樣品，進行土壤之污染物殘餘量及煙道排氣樣品採樣分析工作。

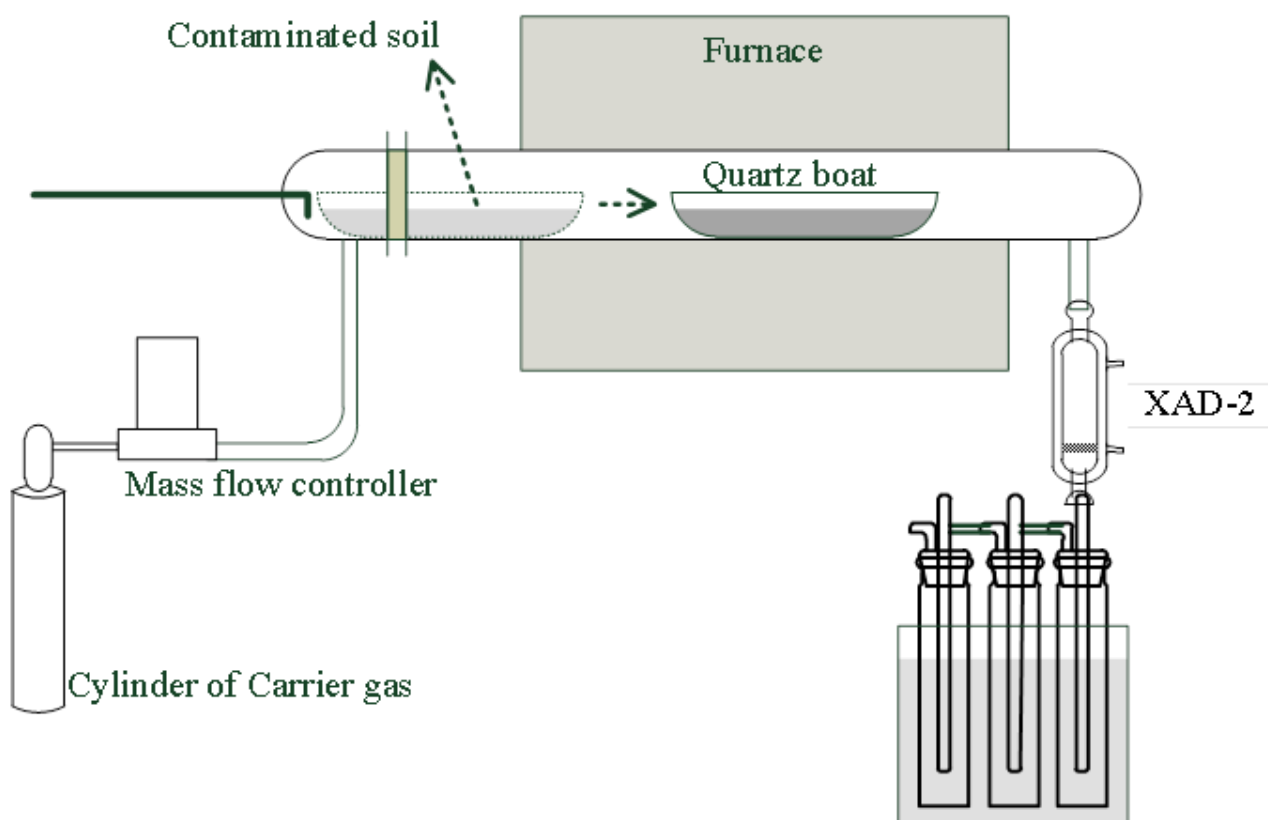


圖4-4 實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖

實驗室批次熱處理試驗之操作條如表 4-4 所述，試驗結果如表 4-5 所示。在戴奧辛樣品方面，圖 4-6 顯示無論載流氣體是氮氣或空氣，結果均顯示土壤中戴奧辛的破壞效率隨著操作溫度的提升而呈現上升趨勢，操作於 600°C 以上，土壤中殘餘的戴奧辛毒性當量明顯低於土壤管制標準 (1000 ng-TEQ/kg)，可做為適當之熱處理操作溫度條件。然而，操作溫度在 $\leq 500^{\circ}\text{C}$ 時，熱氧化條件下對土壤中戴奧辛的破壞效率明顯低於熱裂解條件，但操作溫度在 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 則呈現大致相同的破壞效率，此結果可分成兩個方向進行討論。國外相關文獻研究指出在有氧的條件下飛灰中戴奧辛生成區間為 200~450°C，300°C 時則最顯著(Bumb et al., 1980; Hutzinger et al., 1985; Rubey et al., 1985; Stieglitz et al., 1989)，但在 600°C 下進行 2 小時，則可破壞 95% 的戴奧辛物質(Vogg and Stieglitz, 1986)。

此外，氯化芳香族前驅物（如氯苯、氯酚及 PCBs 等）等行縮合催化反應亦是為生成戴奧辛的主要路徑 (Karasek and Dickson 1987; Hutzinger and Fiedler, 1989; Milligan and Altwicker, 1996; Takeuchi, 2002)。有關 PCBs 熱處理過程中 PCDFs 之生成方面可參考本報告 2.5 節所述，有氧氣條件下 PCDFs 在約 270°C 以上形成，高於 330°C 時 PCDFs 則有脫氯現象產生，且 PCDFs 的毒性當量 (TEQ) 有顯著增加之趨勢，在 <1% 殘餘氧氣時則未觀察到 PCDFs 形成，故熱處理過程中氣體組成尤其是氧含量對於 PCBs 轉化成 PCDFs 的比率有顯著相關性，且溫度愈高 PCBs 及 PCDFs 脫氯現象愈為明顯。相關文獻亦證實 PCBs 在熱處理過程中 PCDDs 均未被檢出 (Buser and Rappe, 1979; Rajinder et al., 1989; Weber, 2007; Zhao et al., 2012; Hou et al., 2013)。Zhao et al. (2012) 針對含 PCBs 土壤進行熱處理，因 PCBs 濃度高達 10.6 mg/kg，在 450°C 處理 5 min 條件下，整體 TEQ 濃度反而增加 60 倍。由於本計畫所採用污染土壤中的 PCBs 為 0.51 mg/kg，圖 4-7 顯示 400°C 條件下熱氧化實驗組對 PCDFs 破壞效率僅 25%，而熱裂解對照組則有 69% 的效率，PCDFs 生成量仍小於熱處理的分解或脫氯效率，隨著操作溫度的提升則兩者對 PCDFs 呈現大致相同的破壞效率。

表4-4 實驗室批次熱處理試驗之操作參數

實驗參數	設定值
載流氣體/流量	N ₂ (熱裂解)及 Air (熱氧化)，0.5 SLPM
試驗土壤	50~100 mesh 土壤，10 g/批次
反應溫度	400, 500, 600, 700°C (n=3)
反應時間	30 min

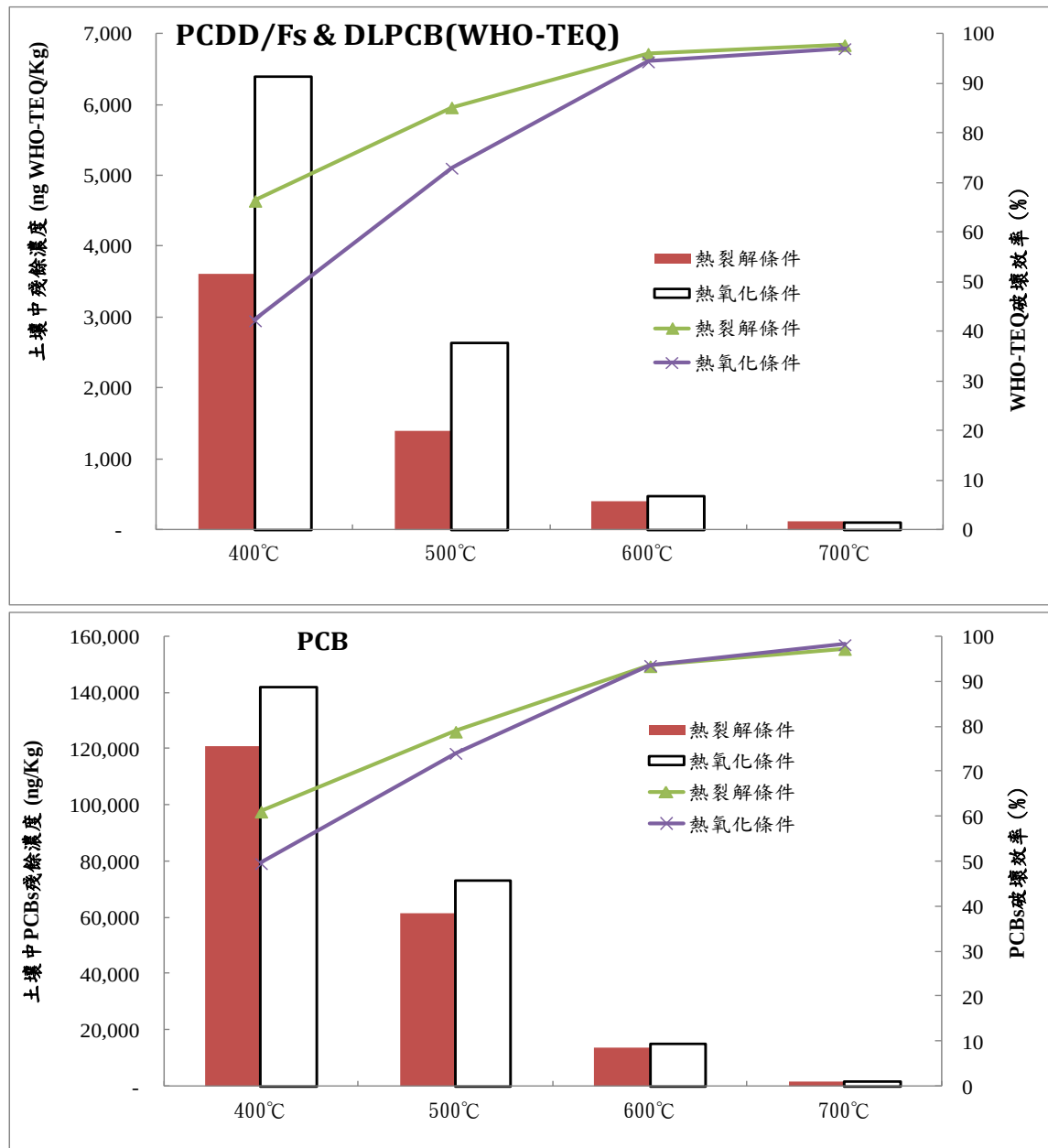


圖4-5 批次熱處理試驗在不同溫度條件下對戴奧辛&PCBs 之破壞效率

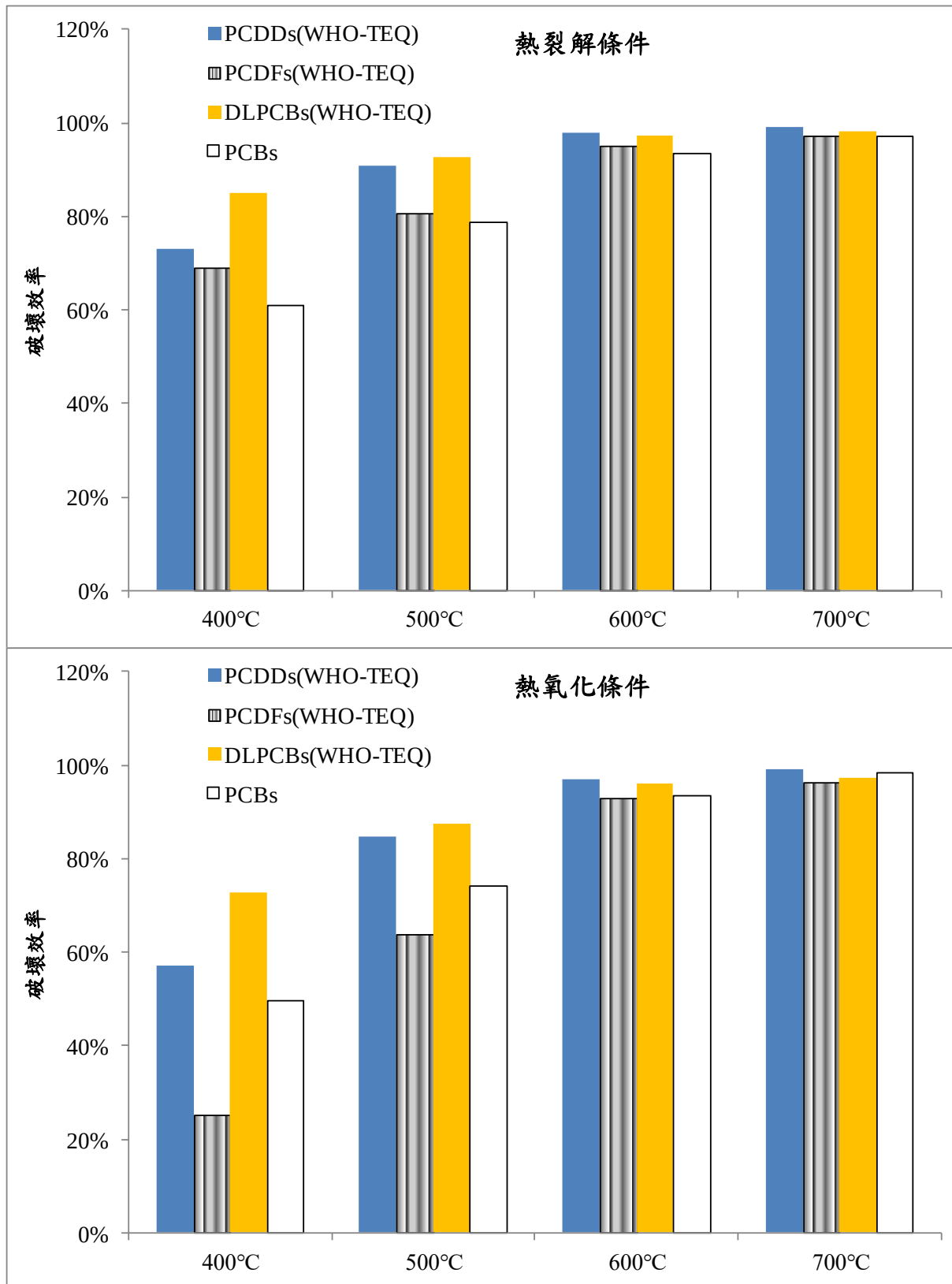


圖4-6 批次熱處理試驗在不同溫度條件下對各物種之破壞效率

表4-5 實驗室批次熱處理試驗結果

操作參數	PCDDs (WHO-TEQ)			PCDFs (WHO-TEQ)			DLPCBs (WHO-TEQ)			PCBs		
	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率
	ng-TEQ/kg	ng-TEQ/Nm ³		ng-TEQ/kg	ng-TEQ/Nm ³		ng-TEQ/kg	ng-TEQ/Nm ³		µg/kg	µg/Nm ³	
400°C , N ₂	276	83.8	73%	2,089	202	69%	334	136	85%	121	52.4	61%
400°C , air	413	149	57%	5,354	294	25%	632	224	73%	141.7	78.0	50%
500°C , N ₂	93.0	27.7	91%	1,384	78.2	81%	150	73.2	93%	61.3	31.3	79%
500°C , air	145	54.2	85%	2,711	55.4	64%	272	114	88%	73.1	39.9	74%
600°C , N ₂	15.7	10.2	98%	310	49.7	95%	44.6	33.0	97%	13.50	13.4	93%
600°C , air	22.1	16.0	97%	499	25.0	93%	67.8	46.4	96%	14.94	11.8	94%
700°C , N ₂	4.91	5.74	99%	187	20.0	97%	31.5	17.7	98%	1.36	8.45	97%
700°C , air	4.90	4.82	99%	241	23.2	96%	60.1	20.9	97%	1.37	5.08	98%

PCBs 處理效率方面，圖 4-6 顯示無論載流氣體是氮氣或空氣，結果均顯示土壤中 PCBs 的破壞效率隨著操作溫度的提升而呈現上升趨勢，操作於 500°C 以上，土壤中殘餘的 PCBs 明顯均低於土壤管制標準 (0.09 mg/kg)。熱氧化對土壤中 PCBs 破壞效率明顯低於熱裂解之結果，且排氣中 PCBs 濃度亦明顯較高，但操作溫度在 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 則呈現大致相同的破壞效率。可能是有氧條件下 400~500°C 之溫度區間仍有戴奧辛&PCBs 再合成的現象發生，而熱裂解條件以脫氯為主要機制。表 4-6 顯示 $\leq 500^{\circ}\text{C}$ 條件下未被破壞的戴奧辛&PCBs 主要分布於氣相。值得說明的是，在 600 及 700°C 條件下對戴奧辛&PCBs 的破壞效率雖可達 97% 以上，排氣部份因高溫氯化而未破壞的戴奧辛及 PCBs 濃度分別達 50 ng WHO-TEQ/Nm³ 及 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 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避免氯化之戴奧辛&PCBs 等污染物排放至環境。

圖 4-6 為在不同溫度條件下原土與反應後土壤中殘餘戴奧辛&PCBs (土壤及排氣) 之濃度分布百分比，結果顯示熱處理後殘餘戴奧辛物種相較於原土而言，熱裂解及熱氧化反應均有相同的趨勢，特別在 400°C 下高氯數物種所佔比率明顯降低，反之 4~6 氯數戴奧辛&DL-PCB 物種則有上升之趨勢，而 1~2 氯 PCBs 所佔比率亦明顯增加。且操作溫度愈高，對戴奧辛&PCBs 的分解及脫氯速率愈快。由此證明反應過程中有脫氯反應的進行，此結果與相關文獻呈相同之趨勢 (Buser and Rappe, 1979; Rajinder et al., 1989; Zhao et al., 2012)。值得說明的是本計畫僅針對 4-8 氯 17 種 2,3,7,8 氯鍵結 PCDD/Fs 及 12 種 DL-PCBs 進行分析，故 $\geq 500^{\circ}\text{C}$ 條件下要深入觀察戴奧辛&DLPCBs 的脫氯行為實有其困難度。

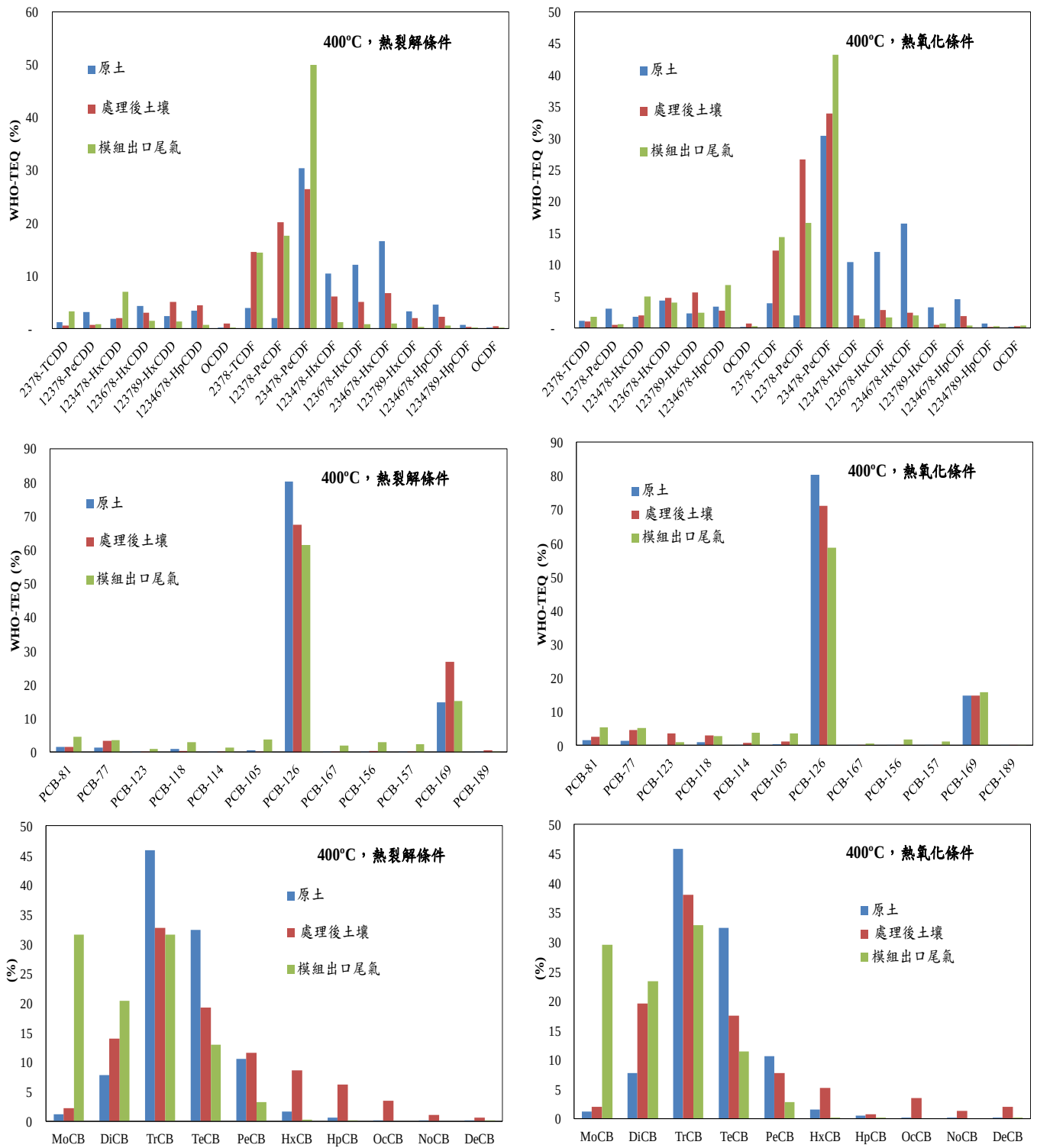


圖4-7 於 400°C 熱處理過程各物種分布趨勢

4.4 超臨界水氧化處理模組效能測試

本計畫採用的超臨界水氧化模組為批次處理系統(如圖 3-2 所示),實驗過程中先將 10 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。

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) 之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,而不宜選用空氣,因為空氣中含有大量的惰性氣體(氮氣),不僅造成大量的能源浪費,而且氮氣作為抗溶劑,會降低鹽類的溶解度,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而得的理論用量。

4.4.1 SCWO 系統中氧化劑添加量對各污染物的去除效率之影響

在污染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去除效率之影響,各參數實驗組均重覆進行試驗($n=2$)。在模組出口端均同步進行煙道氣戴奧辛及 PCBs 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 計算而得,以探討氧化劑添加量對各污染物去除效率影響。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 WHO-TEQ (PCDD/Fs+DLPCBs)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,添加 100%過氧量時總毒性當量濃度(WHO-TEQ)的破壞效率可達 90%以上,並符合國內土壤污染管制標準(戴奧辛<1000 ng-TEQ/kg)。此外,50%過氧量條件下 PCBs 的破壞效率可達 97%,亦符合國內土壤污染管制標準(PCBs <0.09 mg/kg)。

Weber (2007) 研究顯示以 SCWO 處理含高達 200 ppm PCBs 之絕緣油會形成大量 PCDFs 生成的潛勢,且 T4CDF, P5CDF 及 H6CDF 為主要生成物種,而 PCDDs 僅少量被檢出(<0.01%)。由於 PCDFs 相較於 PCBs 具有較高的 WHO-TEQ

係數，易造成整體 TEQ 濃度顯著上升。由於本計畫所採用污染土壤中的 PCBs 僅 0.51 mg/kg，屬低污染土壤範圍，並以 H_2O_2 作為氧化劑進一步提高處理效率，故整體 TEQ 濃度並未有顯著增加的情況，在未添加 H_2O_2 條件下，對於總 WHO-TEQ 及 PCDFs(TEQ)濃度的破壞效率分別為 32%及 18%，PCDFs 生成量仍小於 SCWO 的分解或脫氯效率。

表4-6 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	10 g
氧化劑	H_2O_2 ，0%、50%、100%及 200% of stoichiometric demand (n=3)
停留時間	10 分鐘

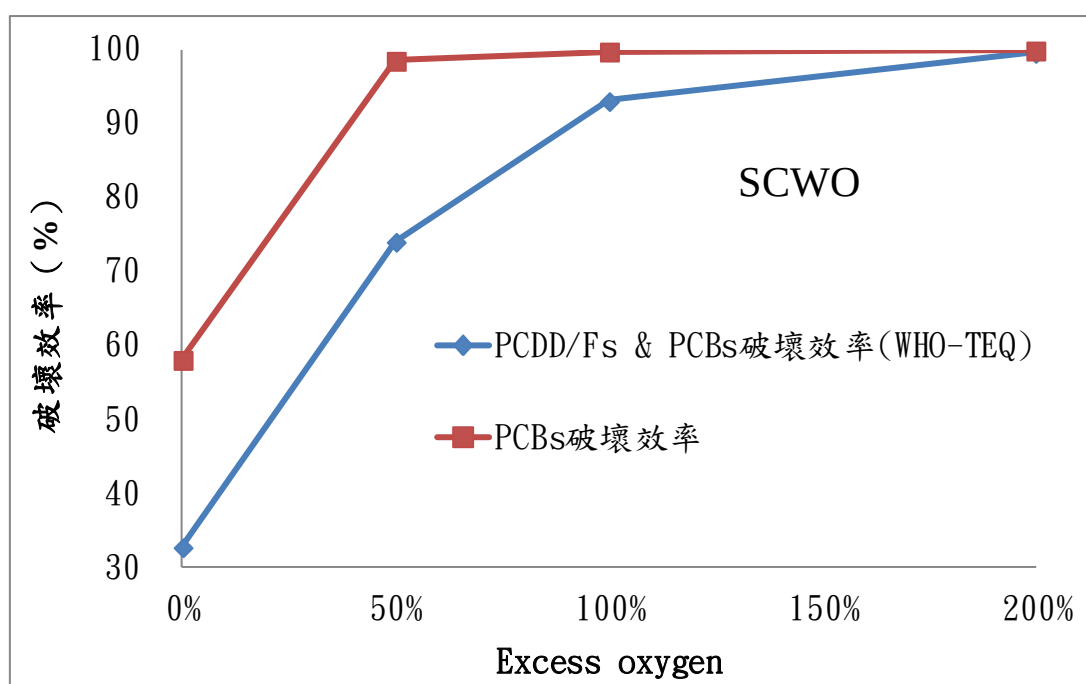


圖4-8 SCWO 系統中氧化劑(H_2O_2)添加量對各污染物的去除效率

4.4.2 SCWO 操作溫度及壓力條件對各污染物的去除效率之影響

1. SCWO 系統效能試驗

SCWO 操作溫度及壓力之參數條件如表 4-7 所示，各參數實驗組均重覆進行試驗 3 次 ($n=3$)。每個設備出口端均同步進行煙道戴奧辛&PCBs 採樣及分析，處理後之土壤樣品再進行相關污染物的分析。表 4-8 顯示 PCDD/Fs 及 PCBs 破壞效率隨系統操作溫度及壓力的提升而呈現上升趨勢，操作壓力相較於溫度而言其影響更為顯著。圖 4-9 顯示 PCDFs 的破壞效率明顯低於 PCDDs，有關 PCBs 熱處理過程中 PCDFs 之生成方面可參考本文 2.5 節所述，熱處理過程中有氧條件對於 PCBs 轉化成 PCDFs 的比率有其相關性。此外，PCDDs 為三環結構相較於 DLPCBs 而言較為穩定，故 DLPCBs 之 WHO-TEQ 破壞效率較高。在 PCBs 方面，文獻指出，熱處理過程中有脫氯反應的進行，在破壞效率較差的情況下 1~3 氯 PCBs 所佔比率亦明顯增加，操作溫度愈高對 PCBs 的分解及脫氯速率愈快 (Buser and Rappe, 1979; Rajinder et al., 1989; Zhao et al., 2012)。本計畫僅針對 4-8 氯 17 種 PCDD/Fs 及 12 種 DLPCBs 進行分析，而總 PCBs 是針對 1~10 氯 209 種 PCBs 進行全量分析，故在表 4-8 中總 PCBs 的破壞效率明顯低於 PCDDs 及 DLPCBs (WHO-TEQ)。在 SCWO (380°C, 22MPa) 操作條件下，添加 100%過氧量且反應時間 30min 時，PCDDs、PCDFs、DLPCBs 及 PCBs 的破壞效率分別可達 99.84、99.67、99.95 及 99.95% 以上。

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屬尚未達超臨界流體的條件，應稱之為濕式氧化法 (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。對某些難降解有機物之處理效果相對較差。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達到 99.99% (Modell, 1982)。在 250°C 及 15MPa 操作條件下，各項污染物濃度均符合土壤管制標準（戴奧辛：1000 ng-TEQ/kg；PCBs：0.09 mg/kg）。

表4-7 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	30 分鐘

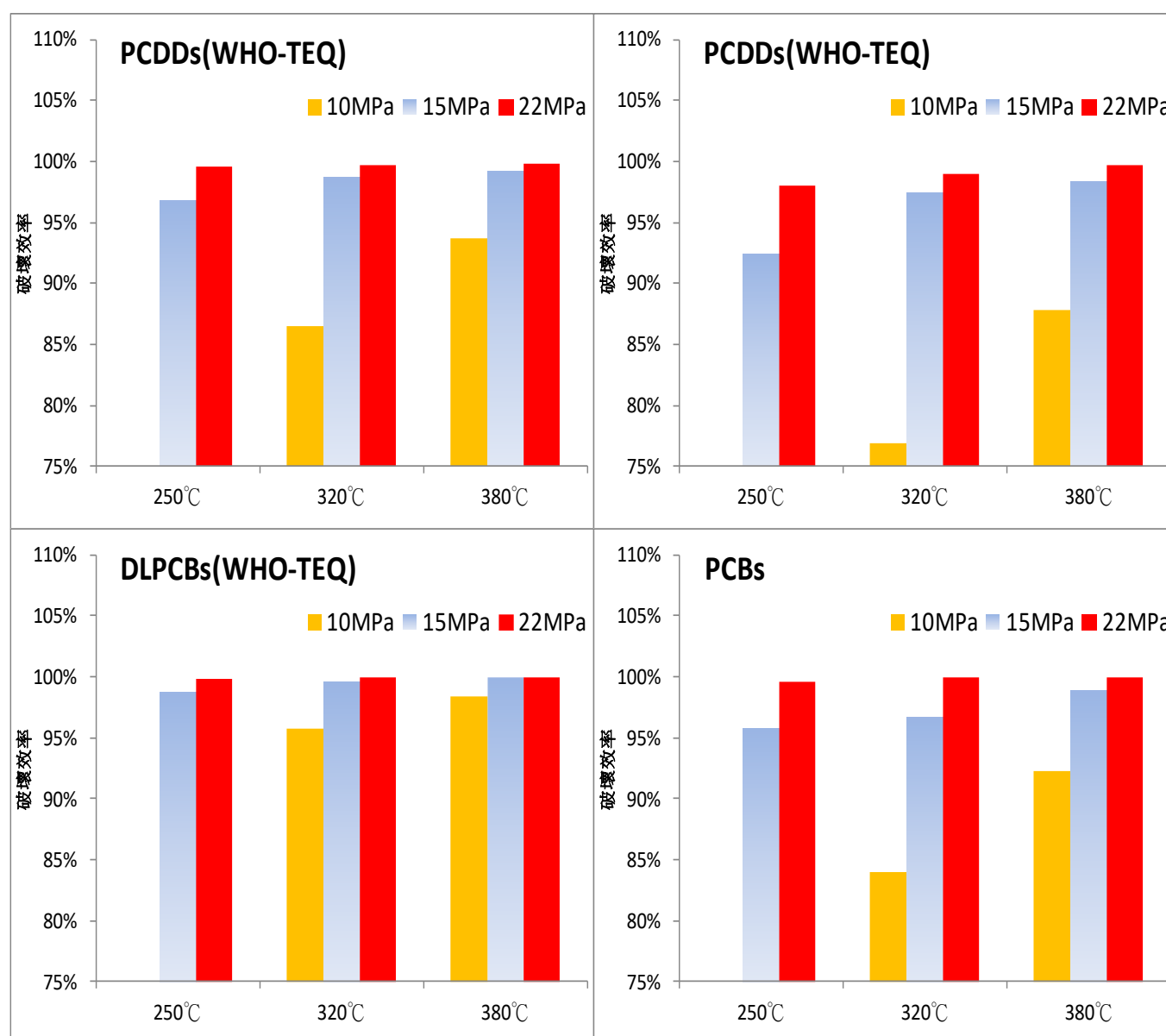


圖4-9 SCWO 系統在不同操作溫度及壓力條件下各項污染物之破壞效率

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

表4-8 SCWO 系統處理污染土壤之效能試驗結果

操作參數		PCDDs (WHO-TEQ)			PCDFs (WHO-TEQ)			DLPCBs (WHO-TEQ)			PCBs		
		土壤濃度	排氣濃度	破壞效率	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率	土壤濃度	排氣濃度	破壞效率
		ng-TEQ/kg	ng-TEQ/Nm ³		ng-TEQ/kg	ng-TEQ/Nm ³		ng-TEQ/kg	ng-TEQ/Nm ³		µg/kg	µg/Nm ³	
10MPa (n=2)	320°C	188.4	3.766	86.48%	1553.3	80.36	76.86%	144.1	3.105	95.70%	28.58	17.91	83.97%
	380°C	88.25	1.612	93.70%	921.1	6.760	87.86%	54.21	1.740	98.33%	14.52	8.314	92.32%
15MPa (n=2)	250°C	42.8	1.327	96.83%	549.1	13.38	92.40%	42.23	0.941	98.74%	9.533	4.044	95.78%
	320°C	13.85	1.776	98.70%	176.7	8.028	97.41%	13.81	0.429	99.58%	7.510	3.173	96.68%
	380°C	8.29	1.114	99.21%	117.7	3.654	98.34%	3.123	0.188	99.90%	1.662	1.359	98.88%
22MPa (n=3)	250°C	6.06	0.058	99.58%	138.3	4.428	98.04%	4.328	0.065	99.87%	1.927	0.136	99.55%
	320°C	4.596	0.048	99.68%	70.92	2.754	98.98%	1.229	0.025	99.96%	0.259	0.097	99.89%
	380°C	2.295	0.034	99.84%	25.06	0.282	99.67%	1.643	0.009	99.95%	0.120	0.039	99.95%

H₂O₂:100% of stoichiometric demand ; RT:30min

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 $14.2\sim 22.5\text{ mg/Nm}^3$ 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，低氯數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 100 ng-TEQ/Nm^3 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（土基會，2013~2014）。

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，表 4-8 顯示系統操作在 22MPa 及 380°C 條件下（超臨界水流體狀態），排氣中 PCDD/Fs+DLPCBs（WHO-TEQ）濃度可降至 0.325 ng-TEQ/Nm^3 ，其中 PCDFs 約佔總 WHO-TEQ 的 87%。遠低於熱裂解/熱脫附旋轉窯處理系統之試驗結果。此外，本計畫試驗期間 SCWO 系統出口排氣中 O_2 濃度小於 1%、CO 介於 $50\sim 100\text{ ppm}$ ，而 CO_2 濃度介於 $26\sim 30\%$ 之間，顯示 SCWO 系統中所加入的 H_2O_2 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 ）及硫氧化物（ SO_x ）等二次污染物，氧化反應產物主要為 CO_2 、 N_2 、 H_2O 及無機鹽類等。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。

3. 各物種在 SCWO 系統中的分布趨勢

圖 4-10 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 WHO-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 氯數戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之 4~6 氯數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。由此證明反應過程中確實有脫氯反應的進行。值得說明的是本計畫僅針對 4-8 氯 17 種 PCDD/Fs 及 12 種 DL-PCBs 進行分析，故 $>15\text{MPa}$ 及 $>250^\circ\text{C}$ 條件下要詳細探討戴奧辛&DLPCBs 的脫氯行為有實屬不易。

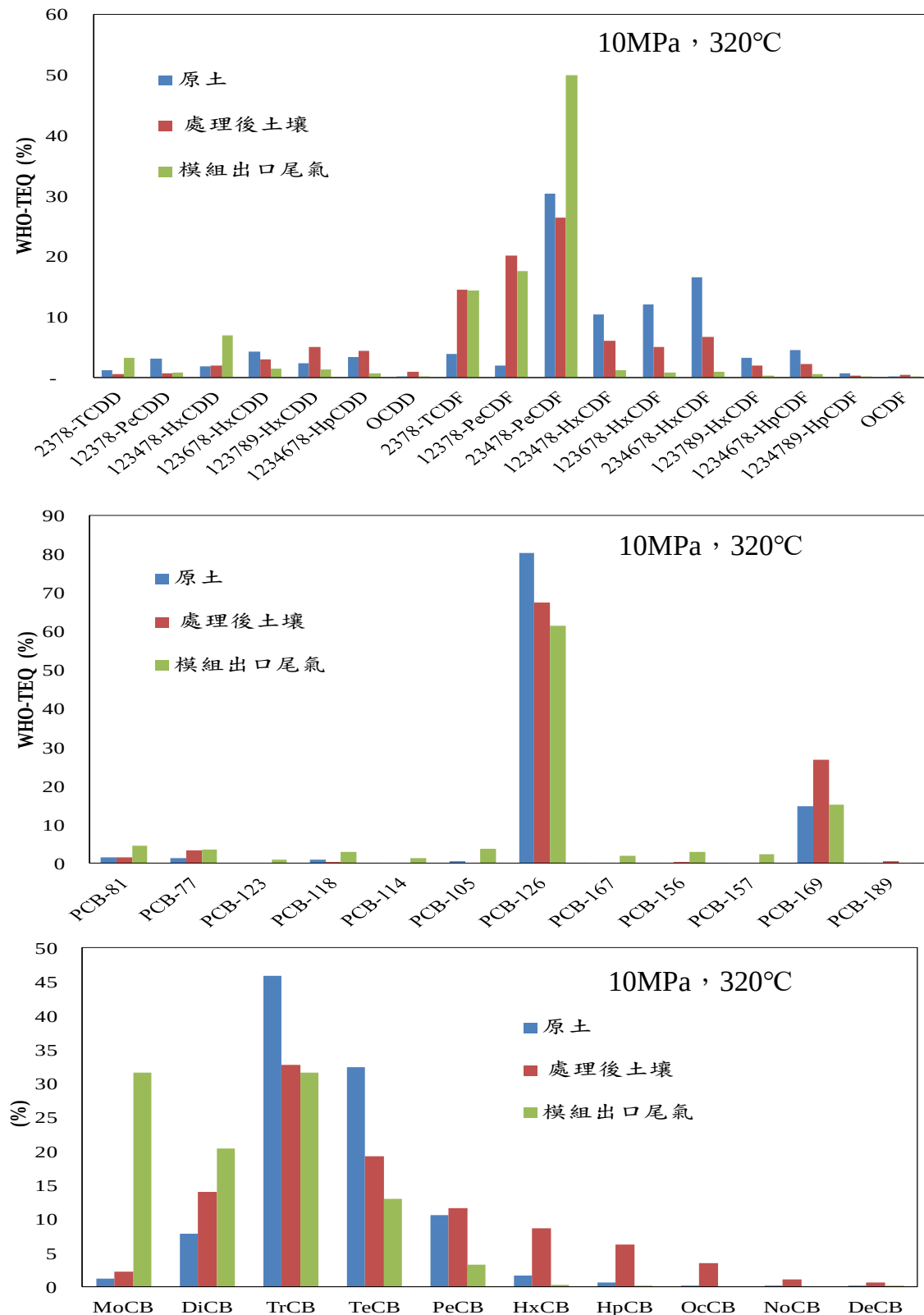


圖4-10 各物種在 SCWO 系統中的分布趨勢

4.5 相關技術綜合比較

本研究以典型電力電容器污染土壤為對象，透過本研究群自主研發的三種熱處理模組（旋轉窯熱脫附/氧化系統、旋轉窯熱裂解系統及 SCWO 系統）進行比較，於不同操作參數條件下（包含氣組組成、操作溫度、操作壓力及停留時間等），對 PCBs 及戴奧辛類化合物（dioxin-like compounds）之去除效率進行系統性的評估，表 4-9 為不同熱處理技術之比較。

在熱氧化與熱裂解處理技術比較方面，在有氧條件進行熱脫附下，於 400~600 °C 之溫度區間仍有 PCDFs 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熱裂解條件。經高溫反應而未被破壞的戴奧辛主要分布於氣相，熱氧化與熱裂解處理於 700°C 條件下對 PCDD/Fs+DLPCB(WHO-PCB) 破壞效率均可達 97% 以上，戴奧辛及 PCBs 濃度均符合我國土壤污染管制標準。然而排氣部份因高溫氣化而未破壞的戴奧辛濃度仍達 40 ng WHO-TEQ/Nm³ 以上，且根據先前本團隊研究顯示經驟冷塔所收集的冷凝液中戴奧辛濃度介於 5~12 ng-TEQ/L 之間，後續必須經由鈦觸媒加氫脫氯技術（RT：30 分鐘）或活性碳吸附塔（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）（土基會，2013~2015）。故在熱脫附/熱裂解實場應用中仍需要完備的空氣污染防治設備才能避免氣化之戴奧辛等污染物排放至環境中。另一方面，脫附/氧化處理的廢氣流量較大，冷凝機設定溫度需操作在 -10°C 條件，以維持驟冷塔對各項污染物的高去除效率（土基會，2013）。

在熱處理與 SCWO 處理技術比較方面，系統操作在 22MPa 及 380 °C 條件下（超臨界水流體狀態），排氣中 PCDD/Fs+DLPCBs(WHO-TEQ) 濃度可降至 0.325 ng-TEQ/Nm³，後續採用傳統活性碳吸附技術（如 ACI+BF 或活性碳吸附塔）即可符合最嚴苛的排放標準（0.1 ng-TEQ/Nm³）。且經驟冷塔所收集的冷凝液中戴奧辛濃度已符合放流水排放標準，無需再經二次處理，遠低於熱裂解/熱脫附處理系統之試驗結果，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，故以 SCWO 處理技術處理受戴奧辛及 PCBs 污染土壤符合最佳可行控制技術（BAT）及最佳環境實踐（BEP）之目標。然而，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，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性，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 技術並不具吸引力，但在處理含“超高濃度”毒性物質之土壤/廢棄物方面，相較於高溫熱處理及熔融固化等技

以不同熱處理技術應用多氯聯苯污染場址之可行性評估

術而言，SCWO 在處理效能及操作成本上則具有其競爭力（如表 4-9 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4-9 受戴奧辛及 PCBs 污染土壤之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	SCWO 技術
最佳操作條件		旋轉窯溫度： 600℃ RT：30 分鐘	旋轉窯溫度： 600℃ RT：30 分鐘	反應溫度：380℃ 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)		>50	>40	<0.5
APCD 最佳操 作條件	驟冷塔	冷凝機溫度： -10℃(RT:5 秒)	冷凝機溫度： -5℃(RT:10 秒)	採用傳統活性碳吸附 技術（如 ACI+BF 或 活性碳吸附塔）即可 符合最嚴苛的排放標 準(0.1 ng-TEQ/Nm ³)
	流動床 吸附塔	SV：6530 hr ⁻¹ 2 cm/day	SV：3918 hr ⁻¹ 1 cm/day	
	活性碳 再生塔	400℃，3 小時	400℃，3 小時	
廢水處理程序最 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：50：1（液固比）		戴奧辛： <5 pg-TEQ/L 焦油： <0.1 mg/L 符合最嚴苛的排放標 準
操作 成本	操作電費(元)	8374	7087	6153
	藥劑使用 (元)	---		1125 (H ₂ O ₂)
	BAC 耗損 (元)	1336	1336	無
	合計(元/ton)	12272	10985	6716
參考文獻		土基會，2013~15 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

本計畫以國內某受電容器污染之土壤為處理對象，比較本研究群自主研發的三種熱處理模組（旋轉窯熱脫附/氧化系統、旋轉窯熱裂解系統及 SCWO 系統）之處理效率及適用性，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，已達期末報告原先規劃之預期目標。茲摘錄本研究結論如下：

1. 土壤基本分析

- A. 原污染土壤之 PCBs 濃度為 0.512 mg/kg，在土壤樣品的 PCBs 物種分布方面，PCBs 物種以 2~5 氯 CBs 為主。土壤樣品之戴奧辛濃度為 9,232 ng WHO-TEQ/kg，而 12 種 Dioxin-like PCBs (DL-PCBs) 濃度為 3,566 ng WHO-TEQ/kg。
- B. 17 種 2,3,7,8 氯鍵結戴奧辛之 TEQ 物種分布方面，戴奧辛以 5~6 氯 PCDFs 為主要貢獻物種，且 PCDFs 佔總 WHO-TEQ 濃度約 84%，主要是 PCBs 在生產過程中會伴隨 PCDFs 之生成。12 種 DL-PCBs 之 TEQ 物種分布方面，以 PCB-126 及 PCB-169 為主要 TEQ 貢獻物種。

2. 實驗室批次熱處理試驗

- A. 實驗室批次熱處理試驗結果顯示無論載流氣體是氮氣或空氣，土壤中戴奧辛及 PCBs 的破壞效率隨操作溫度的提升而呈現上升趨勢，操作於 600°C 土壤中戴奧辛濃度可低於土壤管制標準(1000 ng-TEQ/kg)，而操作於 500°C 以上時 PCBs 濃度可符合土壤管制標準 (0.09 mg/kg)，可做為後續連續旋轉窯熱處理操作條件之參考。
- B. 本計畫所測試之污染土壤的 PCBs 含量為 0.51 mg/kg，於 400°C 熱氧化實驗組對 PCDFs 破壞效率僅 25%，而熱裂解對照組則有 69% 的破壞效率，PCDFs 生成量仍小於熱處理的分解或脫氯效率，隨著操作溫度的提升兩者對戴奧辛及 PCBs 的破壞效率漸趨一致。
- C. 實驗室批次熱處理於 600 及 700°C 之操作條件對戴奧辛及 PCBs 的破壞效率雖可達 97% 以上，排氣中因高溫氯化而未破壞的戴奧辛及 PCBs 濃度分別達 50 ng WHO-TEQ/Nm³ 及 10 µg/Nm³ 以上，必須妥善處理，以免衍生二

次污染。

- D. 熱處理反應後殘餘戴奧辛物種相較於原土而言，熱裂解及熱氧化反應均有相同的趨勢，特別在 400°C 條件下高氯數物種所佔比率明顯降低，反之含 4~6 氯數之戴奧辛物種則呈上升趨勢。且操作溫度愈高，對戴奧辛&PCBs 的分解速率愈快，證明反應過程中有明顯的脫氯反應。

3. SCWO 系統試驗

- A. 在 SCWO 系統之氧化劑添加量方面，戴奧辛及 DLPCBs 的破壞效率隨 SCWO 系統中 H₂O₂ 添加量的增加而呈現上升趨勢，於 100%過氧量且停留時間為 10 分鐘條件，WHO-TEQ 的破壞效率可達 93%以上，並符合國內土壤污染管制標準(戴奧辛<1000 ng-TEQ/kg)。此外，於 50%過氧量條件 PCBs 的破壞效率即可達 97%，亦符合國內土壤污染管制標準 (PCBs <0.09 mg/kg)。
- B. SCWO 系統在未添加 H₂O₂ 條件下，對於總 WHO-TEQ 及 PCDFs (TEQ) 濃度的破壞效率分別為 32%及 18%，PCDFs 生成量仍小於 SCWO 的分解或脫氯效率。
- C. SCWO 系統中 PCDFs 的破壞效率明顯低於 PCDDs，主因是熱處理過程中於有氧條件 PCBs 轉化成 PCDFs 的比率較高。此外，PCDDs 為三環結構相較於 DL-PCBs 而言更為穩定，故 DL-PCBs 之 WHO-TEQ 破壞效率較高。在 PCBs 方面，熱處理過程中有明顯的脫氯反應，在破壞效率未達 90%條件下，1~3 氯 PCBs 物種所佔比率亦明顯增加，操作溫度愈高 PCBs 的分解及脫氯速率也愈快。
- D. 在 250°C 及 15MPa 操作條件下，添加 100%過氧量且反應時間 30min 時，各項污染物濃度均符合土壤管制標準 (戴奧辛：1000 ng-TEQ/kg；PCBs：0.09 mg/kg)。而在 SCWO(380°C, 22 MPa)操作條件下，則 PCDDs、PCDFs、DL-PCBs 及 PCBs 的破壞效率分別達 99.84、99.67、99.95 及 99.95%。
- E. 排氣中 PCDD/Fs+DLPCBs (WHO-TEQ) 濃度可降至 0.325 ng-TEQ/Nm³，其中 PCDFs 約佔總 WHO-TEQ 的 87%，遠低於熱裂解/熱脫附旋轉窯處理系統之試驗結果。

4. 熱處理技術比較

- A. 熱氧化與熱裂解處理技術比較方面，在有氧條件進行熱脫附下，於 400~600 °C 之溫度區間仍有 PCDFs 再合成的現象發生，導致通入空氣條件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，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。

- B. 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、低處理成本及低環境負荷的目標，故 SCWO 處理技術處理受戴奧辛及 PCBs 污染土壤符合符合最佳可行控制技術（BAT）及最佳環境實踐（BEP）之目標。
- C. 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，故初設及操作成本高於傳統熱處理技術，且採用批次式處理方式操作技術較高且單位處理量也受限。因此，處理較低濃度土壤/廢棄物時，在成本考量上 SCWO 技術並不具吸引力，但在處理含“超高濃度”毒性物質之土壤/廢棄物方面，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競爭力

5.2 建議

1. 本研究針對受戴奧辛及 PCBs 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土壤特性，選擇適合之系統及操作參數。
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。未來之研究應針對 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，確保系統之安全性及穩定性。

5.3 計畫進度對照表

本計畫初步成果已達計畫書承諾之期中計畫進度，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 PCBs 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。
各項系統建立及組裝	100%	100%	已建立完成，並順利完成計畫預期工作內容。
熱脫附模組試驗	100%	100%	已完成相關參數之測試。
熱裂解模組試驗	100%	100%	已完成相關參數之測試
超臨界流體氧化模組試驗	100%	100%	已完成相關參數之測試
期中報告撰寫	100%	100%	已完成
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).
- Buser, H. R., “Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of individual PCB isomers, *Chemosphere*, Vol. 8, pp. 157(1979).
- 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).
- Erickson, M. D., “PCDFs and related compounds produced from PCB fires: A review”, *Chemosphere*, Vol. 19, pp. 161(1989).
- 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).
- Hou, S., Mackie, J., Kennedy, E., Dlugogorski, B., "Comparative study on the formation of toxic species from 4-chlorobiphenyl in fires: effect of catalytic surfaces", Procedia Engineering, Vol. 62, pp.350 – 358 (2013).
- 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 ampoules”, *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).
- Rajinder S. N., Kamal S., Vincent S., Robert S., Patrick O, Kenneth A., David H., George E.,

- Charles V., Amarjit S. N., “Thermally induced formation of polychlorinated dibenzofurans from Aroclor 1254-contaminated mineral oil”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 79, pp. 273-282(1989).
- 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., Hagenmaier, H., “Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions, *Chemosphere* Vol. 38, pp. 529 (1999) .
- 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).
- Weber, R., “Relevance of PCDD/PCDF formation for the evaluation of POPs destruction technologies—Review on current status and assessment gaps”, Chemosphere, Vol. 67, pp. 109-117(2007).
- 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。
- 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，「金属ナト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。