

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之最佳化與放大 技術研究 期末報告

主 辦 單 位：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位： 國立成功大學／環境研究中心

計 畫 主 持 人： 林高弘 助理研究員

計 畫 執 行 期 間： 100 年11 月26 日起至

101 年11 月25 日

中 華 民 國 101年10 月 印製

計畫成果中英文摘要（簡要版）

一、中文計畫名稱：

超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之最佳化與放大技術研究

二、英文計畫名稱：

Optimization and Scale-Up of the Decontamination of
dioxin-contaminated Soils by supercritical carbon dioxide

三、計畫編號：

四、執行單位：

國立成功大學/環境研究中心

五、計畫主持人（包括共同主持人）：

林高弘

六、執行開始時間：

100 年 11 月 26 日

七、執行結束時間：

101 年 11 月 25 日

八、報告完成日期：

101 年 10 月 24 日

九、報告總頁數：

82 頁

十、使用語文：

中文、英文

十一、報告電子檔名稱：

超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之最佳化與放大技術研究.doc

十二、報告電子檔格式：

WORD 2003

十三、中文摘要關鍵詞：

最佳化；戴奧辛；超臨界二氧化碳

十四、英文摘要關鍵詞：

Optimization, Dioxins, Supercritical carbon dioxide

十五、中文摘要（約三百至五百字）

本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討。本計畫已建立良好之 Sovova 動力模式，模擬結果顯示本試驗土壤中推估大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用。預測 50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 不同起始濃度污染土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)

的程度，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本研究進一步由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。

以焚化飛灰進行超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之實驗顯示，超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。相較飛灰與土壤之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，導致輔溶劑之添加無法增進萃取戴奧辛之效率。

十六、英文摘要：

The results of this study can be in practically applied in commerical compared with other technologies in economically. By the way, this study will be an in the lead and novel technology in the world. The result shows that about 18% of the total contaminant is hard to remove from soil, but others could be removed within 1 hr. We have also constructed Sovova kinetic model to predict the profile of the dioxins in the soil and the results reveal it may take 398, 243, and 184 min to treat 500, 100, and 50 thousands ng I-TEQ/kg soil to 1000 ng I-TEQ/kg.

We have scaled up the extraction reactor to 6 L, and successfully predict the extraction efficiency. The lower extraction efficiency can be attributed to mass transfer resistance. Effect-P and effect-Mg will lose during dioxins extraction and cause the losing of soil fertility. Moreover, we have confirmed the feasibility of the supercritical CO₂ extraction on dioxins contaminated fly ash. More co-solvent will enhance soil extraction efficiency but not in fly ash extraction. It may contribute to the organic matter in the soil will reduce the affinity of CO₂ to dioxins.

報告大綱

本報告共計分六章，第一章說明計畫緣起、執行目標，第二章針對計畫之目的，首先回顧相關戴奧辛污染場址事件與戴奧辛污染物特性，進而導入目前常見之戴奧辛土壤整治技術。隨後針對本計畫之超臨界流體萃取技術作一概述說明，最後回顧類戴奧辛污染土壤超臨界流體萃取技術。第三章研究方法則介紹經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括建立反應動力模式以預測各種土壤的萃取行為，配合模擬軟體以獲得最佳化系統設計，並評估土壤經萃取後，可否再利用，詳細方法於本章節加以描述。第四章陳述目前工作內容與重要成果，目前已建立完成戴奧辛污染土壤萃取曲線，並選用 Sovova 動力模式進行模擬。本計畫亦彙整相關超臨界萃取放大設計通則，並探討相關操作限制因子。第五章統整目前成果與結論，第六章則初步針對目前執行成果予以後續建議。

第一章 計畫緣起

配合行政院環境保護署為鼓勵國內土壤及地下水污染整治相關機構及學術研究單位進行土壤及地下水之污染調查、評估及整治復育等技術研發工作，以落實提昇本土化之土壤及地下水污染整治業務發展與推動，因此本團隊承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，期再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

第二章 計畫目的

本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數取得、分離程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。本章首先回顧相關戴奧辛污染場址事件 (2.1 戴奧辛環境問題)與戴奧辛污染物特性(2.2 戴奧辛簡介)，簡述環境中戴奧辛對人體健康影響儼然已成為社會關注的議題，進而導入目前常見之戴奧辛土壤整治技術(2.3 戴奧辛污染土整治技術)。隨後針對本計畫之超臨界流體萃取技術

(2.4 超臨界流體)作一概述說明，最後回顧類戴奧辛污染土壤超臨界流體萃取技術(2.5 類戴奧辛污染土壤超臨界流體萃取)。

第三章 研究方法

本團隊過去初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，但雖初步成果顯示超臨界萃取技術確可應用於污染場址中之土壤整治，然本技術如欲實際應用，仍有眾多關鍵問題需待解決。本計畫目的即在再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括建立反應動力模式 (3.1 反應動力模式建立)以預測各種土壤的萃取行為，配合化工流程模擬軟體以獲得最佳化系統設計(3.2 最佳化系統設計)，並評估土壤經萃取後，可否再利用(3.3 萃取後土壤再利用能力評估)，詳細方法於本章節加以描述。相關執行過程，如實驗設備 (3.4 實驗設備)，包括預計可能遭遇之困難及解決途徑以及所採取的相應對策說明(3.5 預計可能遭遇之困難及解決途徑)，亦於本章節詳以描述。

第四章 工作內容及重要成果

本研究持續第一年度戴奧辛污染土壤為標的(中石化安順五氯酚工廠區)，深入討論其污染特性與應用超臨界流體萃取之可行性評估。為瞭解萃取過程土壤戴奧辛隨時間之變化情形，已建立戴奧辛污染土壤萃取曲線(4.1 戴奧辛污染土壤萃取曲線建立)，並選用 Sovova 動力模式進行模擬(4.2 反應動力模式建立與最佳萃取條件評估)，模擬所得結果顯示本研究的土壤中大約有 18%的污染物是不容易被萃取出來。依據所建立的模式，可模擬不同起始濃度(50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg)土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的萃取曲線，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本計畫亦彙整相關超臨界萃取放大設計通則(4.3 超臨界萃取設備放大設計評估)，並探討相關操作限制因子(4.4 超臨界萃取操作限制因子)，加以統合於目前國內外實務操作之限制條件(4.5 超臨界流體萃取實務操作之限制條件)，以期能因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例。為進一步探討由實驗室規模放大後之差異，並確認所發展模式之應用性，本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗(4.6 放大設備萃取效益評估)。為作為後續放大後系統之參考，本研究已初步設計放大後實場 PFD 以及 PID(4.7 實場萃取單元系統設計)，奠立後續實務應用基石。戴奧辛污染土壤經

萃取後，其土壤肥力是否受超臨界萃取影響，可否再利用之問題探討於(4.8 萃取後土壤再利用能力評估)一節中有所探討。最後，本研究已初步針對焚化飛灰探討其萃取效益(4.9 飛灰戴奧辛萃取評估)，實驗結果得知，本超臨界萃取技術確為可行之技術。

第五章 目前成果與結論

本計畫已建立良好之 **Sovova** 動力模式，模擬結果顯示本試驗土壤中推估大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用。預測 50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 不同起始濃度污染土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的程度，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本研究進一步由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 **superficial velocity** 之降低所導致之質傳係數降低。就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。

以焚化飛灰進行超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之實驗顯示，超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。相較飛灰與土壤之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，導致輔溶劑之添加無法增進萃取戴奧辛之效率。

第六章 後續執行建議

本計畫重點在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。由目前研究結果顯示，萃取的主要關鍵在質傳與不容易被萃取之污染物，而這兩個參數並不容易單獨由改變操作條件加以改變，可以利用工程設計來加以克服，例如，利用的連續進出料設備，或是採取將數個萃取槽串聯的工程設計。另外，超臨界流體技術國內金屬工業發展中心與相關設備廠商已多所投入，超臨界流體技術研究與工業化應用上並不落後於開發國家，一旦國內

**超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之
最佳化與放大技術研究**

完成應用於污染整治之範例，將可大大降低初設與操作成本。後續執行建議可持續投入相關研發經費，並針對其他許多親油性且極難去除之污染物質。

計畫成果摘要（詳細版）

計畫名稱：超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究

計畫編號：

計畫執行單位：國立成功大學環境研究中心

計畫主持人(包括協同主持人)：林高弘

計畫期程：100 年 11 月 26 日起 101 年 11 月 25 日止

計畫經費：新台幣 壹佰肆拾玖萬玖仟玖佰壹拾柒元整

摘要

有鑑於國內相關整治技術之研發與應用，往往對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，致使技術無法衍伸發展，然也唯有在已建立之良好基礎上，針對技術關鍵問題持續深入探討，方能使本技術得以實際應用於受污土壤之整治。本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。本計畫已建立良好之 Sovova 動力模式，模擬結果顯示本試驗土壤中推估大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用。預測 50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 不同起始濃度污染土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的程度，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本研究進一步由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。

以焚化飛灰進行超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之實驗顯示，超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。相較飛灰與土壤之萃取條件，可能因為土壤中有機

質偏多，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，導致輔溶劑之添加無法增進萃取戴奧辛之效率。

The implementation and application of the remediation technologies always limit to the down-stream design and development in Taiwan. In the preliminary studying, we have investigated the feasibility of the supercritical CO₂ extraction. The aims of this project are to optimize the extraction process, construct the system model, scale up the design, test different matrix on dioxins removing and evaluate the soil fertilities after treatment of supercritical extraction.

The results of this study can be in practically applied in commercial compared with other technologies in economically. By the way, this study will be an in the lead and novel technology in the world. The result shows that about 18% of the total contaminant is hard to remove from soil, but others could be removed within 1 hr. We have also constructed Sovova kinetic model to predict the profile of the dioxins in the soil and the results reveal it may take 398, 243, and 184 min to treat 500, 100, and 50 thousands ng I-TEQ/kg soil to 1000 ng I-TEQ/kg.

We have scaled up the extraction reactor to 6 L, and successfully predict the extraction efficiency. The lower extraction efficiency can be attributed to mass transfer resistance. Effect-P and effect-Mg will lose during dioxins extraction and cause the losing of soil fertility. Moreover, we have confirmed the feasibility of the supercritical CO₂ extraction on dioxins contaminated fly ash. More co-solvent will enhance soil extraction efficiency but not in fly ash extraction. It may contribute to the organic matter in the soil will reduce the affinity of CO₂ to dioxins.

前 言

本團隊 2010 年即承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，在溫度 120°C 下，甲醇濃度 5% 即可達 93% 以上之去除效率。進一步分析 17 種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時高氯數之戴奧辛同源物有較低之去除率，但在 120°C 時不同氯數間則無顯著差異，且水分高低對去除效率並無顯著影響。有鑑於國內相關整治技術之研發與應用，往往對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，致使技術無法衍伸發展，然也唯有在已建立之良好基礎上，針對技術關鍵問題持續深入探討，方能使本技術得以實際應用於受污土壤之整治。

研究方法

本計畫結合環工、化學、機械等專業人員組成研發團隊，針對後續關鍵議題，進行超臨界二氧化碳萃取技術研發。本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數取得、分離程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

結 果

本計畫已建立良好之 Sovova 動力模式，模擬結果顯示本試驗土壤中推估大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用。預測 50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 不同起始濃度污染土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的程度，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本研究進一步由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。

以焚化飛灰進行超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之實驗顯示，超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。相較飛灰與土壤之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，導致輔溶劑之添加無法增進萃取戴奧辛之效率。

結 論

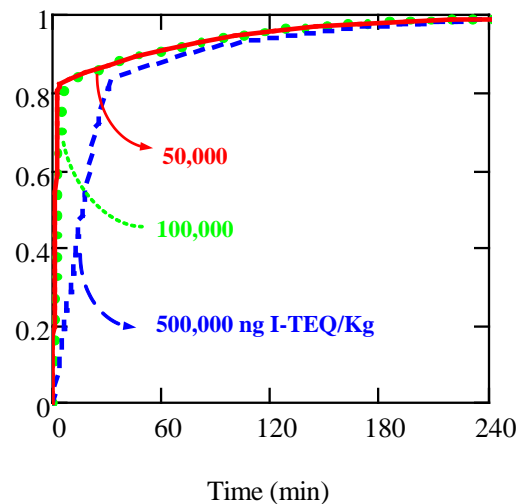
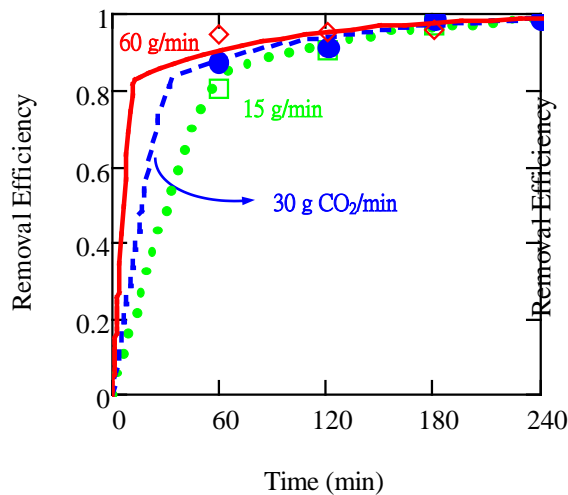
1. 實驗分析結果顯示，輔溶劑中戴奧辛佔原污染土壤中戴奧辛比例極低，顯示可能大部分被萃取出來的戴奧辛於分離槽析出，僅極少部份溶於輔溶劑中。
2. 本研究已初步建立萃取曲線，結果顯示增加流速確有增進萃取效率之效果，而隨著萃取時間之增加，亦能增加萃取效果，但於較高流速下萃取時間越長所換來之萃取效率越低，顯示質傳限制而非溶解度限制為本萃取動力主要限制因子
3. 比較不同流速之萃取效益，結果顯示 1 小時內所萃取之戴奧辛屬容易萃取之類型，若時間長於 1 小時以上，此時限於質傳阻力，僅能緩慢增加萃取效率。

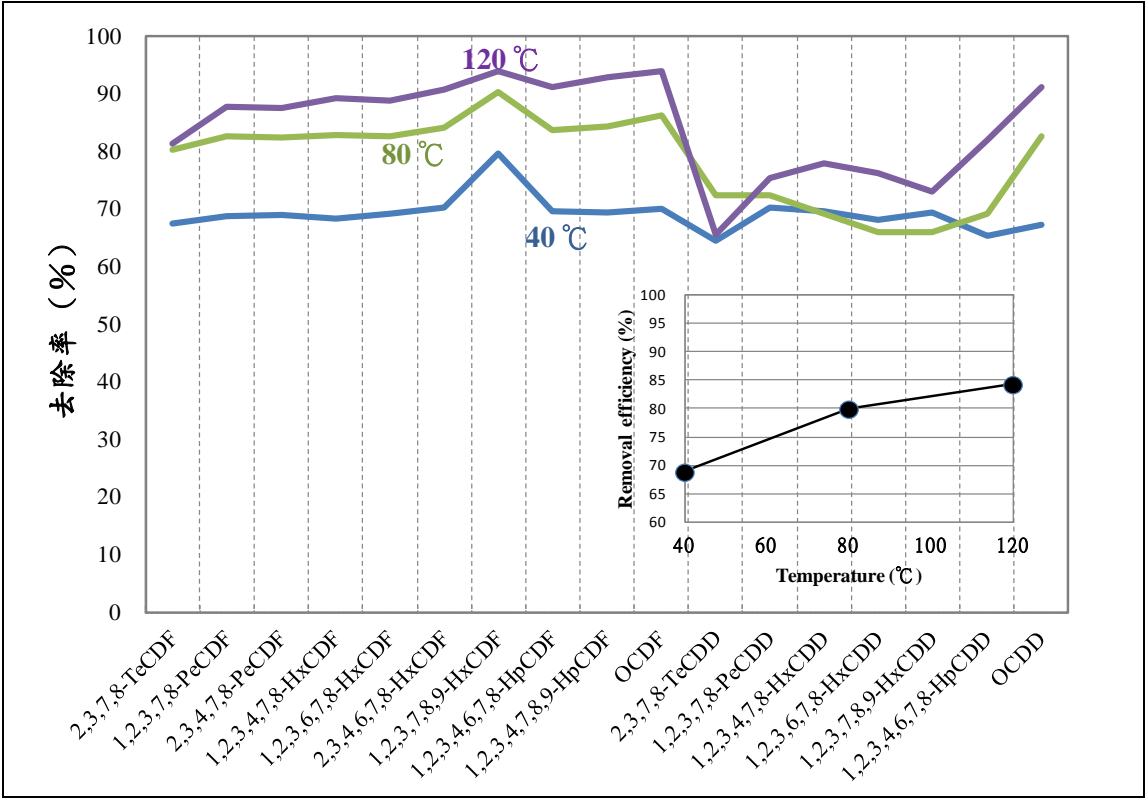
4. 本研究已完成 Sovova 動力模式模擬，推估得土壤中大約有 18% 的污染物是不容易被萃取出來的。也就是說，大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用，即大部份容易被萃取的污染物則在 1 小時之內，便完全被移除了。
5. 利用已建立 Sovova 動力模式，已可有效預測出不同二氧化碳流速在相同溫度、壓力、輔溶劑濃度的的萃取曲線。以不同起始濃度，50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 為例，將三種不同污染程度的土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的程度，則其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。
6. 本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗。實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。
7. 就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。
8. 本研究以焚化飛灰探討其超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之可行性。實驗顯示，操作條件為 CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 5%、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，40~120°C 下超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。
9. 相較於土壤與飛灰之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，超臨界二氧化碳無法與土壤中戴奧辛有較好親和力，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，超臨界二氧化碳可直接與土壤中戴奧辛接觸所致。
10. 本研究已彙整超臨界萃取放大設計通則，並已由 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，研究成果可做為未來相關處理放大模槽設計參考。

建議事項

本計畫重點在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。由目前研究結果顯示，萃取的主要關鍵在

質傳與不容易被萃取之污染物，而這兩個參數並不容易單獨由改變操作條件加以改變，可以利用工程設計來加以克服，例如，利用的連續進出料設備，或是採取將數個萃取槽串聯的工程設計。另外，超臨界流體技術國內金屬工業發展中心與相關設備廠商已多所投入，超臨界流體技術研究與工業化應用上並不落後於開發國家，一旦國內完成應用於污染整治之範例，將可大大降低初設與操作成本。後續執行建議可持續投入相關研發經費，並針對其他許多親油性且極難去除之污染物質。





第一章 計畫緣起

章節摘要

配合行政院環境保護署為鼓勵國內土壤及地下水污染整治相關機構及學術研究單位進行土壤及地下水之污染調查、評估及整治復育等技術研發工作，以落實提昇本土化之土壤及地下水污染整治業務發展與推動，本團隊承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數取得、分離程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

1.1 緣起

行政院環境保護署為鼓勵國內土壤及地下水污染整治相關機構及學術研究單位進行土壤及地下水之污染調查、評估及整治復育等技術研發工作，以落實提昇本土化之土壤及地下水污染整治業務發展與推動，特辦理土壤及地下水污染研究與技術提昇補(捐)助計畫，該計畫依土壤及地下水污染整治法第二十八條第三項第十款規定辦理，計畫經費由土壤及地下水污染整治基金編列年度預算支應。

本團隊2010年即承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，在溫度120℃下，甲醇濃度5%即可達93%以上之去除效率。進一步分析17種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時高氯數之戴奧辛同源物有較低之去除率，但在120℃時不同氯數間則無顯著差異，且水分高低對去除效率並無顯著影響。有鑑於國內相關整治技術之研發與應用，往往對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，致使技術無法衍伸發展，然也唯有在已建立之良好基礎上，針對技術關鍵問題持續深入探討，方能使本技術得以實際應用於受污土壤之整治。

本計畫結合環工、化學、機械等專業人員組成研發團隊，針對後續關鍵議題，進行超臨界二氧化碳萃取技術研發。本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數取得、分離程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

第二章 計畫目的

章節摘要

本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數取得、分離程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。本章首先回顧相關戴奧辛污染場址事件 (2.1 戴奧辛環境問題)與戴奧辛污染物特性(2.2 戴奧辛簡介)，簡述環境中戴奧辛對人體健康影響儼然已成為社會關注的議題，進而導入目前常見之戴奧辛土壤整治技術(2.3 戴奧辛污染土整治技術)。隨後針對本計畫之超臨界流體萃取技術(2.4 超臨界流體)作一概述說明，最後回顧類戴奧辛污染土壤超臨界流體萃取技術(2.5 類戴奧辛污染土壤超臨界流體萃取)，以為本計畫之參考。

2.1 戴奧辛環境問題

中石化前台鹼安順廠之鹼氯與五氯酚製程所產生的廢污物與副產物、以及關廠後留置的原料產生的物質未妥善處理，使廠內土地受有高濃度的汞、戴奧辛(及五氯酚)毒性物質污染。後隨著 1994 年環保署即開始對有害空氣污染物進行檢測評估，2001 年後進行戴奧辛大規模排放檢測、污染源清查工作，始得對於戴奧辛有一完整排放清冊。2005 年 6 月彰化縣遂發現戴奧辛毒鴨蛋事件，2006 年 8 月在台北縣八里/林口鄉發現戴奧辛毒羊事件，2009 年又在高雄縣大寮鄉發生戴奧辛鴨污染事件，至 2011 年彰化大肚溪出海口西濱快速道路下又發現部份戴奧辛濃度過高，再再顯示環境中戴奧辛對人體健康影響儼然已成為社會關注的議題。相關戴奧辛污染場址事件整理如表 2.1 所示(環境資訊中心)。

表 2.1 台灣戴奧辛污染場址事件整理 (本研究整理)

日期	事件	污染源
2011 年 1 月	彰化大肚溪出海口西濱快速道路下的潮間帶	爐碴和集塵灰
2010 年 4 月	台 61 線台南段	爐碴和集塵灰
2009 年 11 月	高雄縣大寮鄉大坪頂戴奧辛鴨	廢爐渣
2009/5 (公告為控制場址)	凱盛金屬企業股份有限公司橋頭廠	土壤污染
2006 年 8 月	台北縣八里/林口鄉某農場戴奧辛羊	可能使用遭受污染的飼料及牧草
2005 年 6 月	彰化縣線西、伸港戴奧辛鴨蛋	可能為土壤/空氣、飼料污染
2004 年 3 月 (公告為整治場址)	中石化安順場	土壤污染

2.2 戴奧辛簡介

戴奧辛 (Dioxin) 是兩個氧原子聯結一對苯環類化合物之統稱，為平面狀的三環芳香族化合物。戴奧辛約有 210 種不同的化合物，包括 75 種多氯二聯苯戴奧辛 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, 簡稱 PCDDs) 及 135 種多氯二聯苯呋喃 (Polychlorinated dibenzofurans, 簡稱 PCDFs)，它們有相似的物性、化性及生化反應機制。戴奧辛異構物中在 2,3,7,8 位置有被氯原子取代者，其毒性均相對較高，其中 PCDDs 有 7 種，PCDFs 有 10 種，而以 2,3,7,8-TCDD 之毒性最強。戴奧辛毒性大小通常以對等毒性因數 (Toxic Equivalency Factor, TEF) 表示，即將每一種 2,3,7,8 位置有氯取代之 PCDDs 及 PCDFs 毒性與 2,3,7,8-TCDD 相比得到之比值。

戴奧辛(以毒性最強的 2,3,7,8-TCDD 為例)是無色針狀結晶物，分子量為 322。戴奧辛在平常狀態下非常穩定，即便是在熱、酸、鹼中亦是非常穩定，僅少數微生物對其有分解能力，且在水中不會水解或與單氧或超氧自由基反應。戴奧辛水中溶解度與亨利常數甚低，分別為 1.93×10^{-6} mg/L 與 1.62×10^{-5} atm-m³/mole，很容易分配或是吸附在土壤環境介質中。在土壤中移動性很慢，移動 10 cm 通常需要大於 10 年的時間。由於戴奧辛之辛醇分配係數極高 ($\log K_{ow} = 6.8$)，導致很容易透過肉乳類食物鏈轉移而累積與儲存於人體脂肪組織內。17 種管制戴奧辛同源物特性如表 2.2 所示。人類受戴奧辛暴露超過 90 % 以上的環境暴露來源，係經由日常飲食中的食物攝取而來。主要的暴露途徑，包含(1)經由呼吸進入：燃燒行為、焚化爐氣體排放及機動車輛排煙；(2)經由食物進入：含戴奧辛的殺蟲劑、除草劑經由農作物吸收，再食入人體，或由空氣傳輸到蔬菜、穀物、牧草，再經由食物鏈傳到人體，或由水中戴奧辛經由生物濃縮，再經由食物鏈進入人體；(3)水源：因戴奧辛於水中的溶解性極低，故大部分均由水中底泥吸附，水中含量通常極為微量。

大氣中戴奧辛之主要來源為人為活動所產生，包括廢棄物焚化、發電或製造能源、其他高溫排放源、金屬冶煉與化學製造。根據 1995 年美國環保署的評估，環境中戴奧辛的來源有許多種，以燃燒程序為戴奧辛生成最主要來源，而在美國不同燃燒行為中又以廢棄物焚化爐為最大，其中又以都市垃圾焚化爐為主要來源。另根據文獻指出，在歐洲(QuaB et al., 2000)、英國(Alcock et al., 1999)及日本

(Japan, 2002)等地之戴奧辛主要來源，均以都市垃圾焚化爐為最大排放，其次為燒結爐或電弧爐，而這兩項排放源均佔了總排放 90% 以上。

表 2.2 17 種管制戴奧辛同源物特性 (Haglund, 2007)

戴奧辛同源物	國際毒性 當量因子 (I-TEF)	熔點(°C)	水溶解度 (mg/L)	蒸氣壓 (mmHg)	亨利常數 (atm-m ³ /mol)	LogKow	LogKoc
2,3,7,8-TCDD	1.0	305~306	1.93×10 ⁻⁵	1.50×10 ⁻⁹	3.29×10 ⁻⁵	7.02	5.7
1,2,3,7,8-pentaCDD	0.5	240~241	1.20×10 ⁻⁴	4.4×10 ⁻¹⁰	2.6×10 ⁻⁶	7.50	5.92
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0.1	273~275	4.42×10 ⁻⁶	3.8×10 ⁻¹¹	1.07×10 ⁻⁵	7.80	5.9
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	0.1	285~286	4.40×10 ⁻⁶	3.6×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻⁵	7.80	5.9
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	0.1	243~244	4.40×10 ⁻⁶	4.9×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻⁵	7.80	--
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0.01	264~265	2.40×10 ⁻⁶	5.6×10 ⁻¹²	1.26×10 ⁻⁶	8.20	--
OCDD	0.001	325~326	7.4×10 ⁻⁸	8.25×10 ⁻¹³	6.75×10 ⁻⁶	8.60	--
2,3,7,8-TCDF	0.1	227~228	4.19×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁸	1.44×10 ⁻⁵	6.50	--
1,2,3,7,8-pentaCDF	0.05	225~227	2.40×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁹	5.0×10 ⁻⁶	7.00	--
2,3,4,7,8-pentaCDF	0.5	196~197	2.36×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁹	4.98×10 ⁻⁶	7.00	--
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	0.1	225~227	8.25×10 ⁻⁶	2.4×10 ⁻¹⁰	1.43×10 ⁻⁵	7.50	--
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	0.1	232~234	1.77×10 ⁻⁵	2.2×10 ⁻¹⁰	7.31×10 ⁻⁶	7.50	--
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	0.1	246~249	1.30×10 ⁻⁵	1.8×10 ⁻¹⁰	1.1×10 ⁻⁵	7.50	--
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	0.1	239~240	1.30×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻¹⁰	1.1×10 ⁻⁵	7.50	--
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	0.01	236~237	1.35×10 ⁻⁶	3.5×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻⁵	8.00	--
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	0.01	221~223	1.40×10 ⁻⁶	1.07×10 ⁻¹⁰	1.4×10 ⁻⁵	8.0	--
OCDF	0.001	258~260	1.16×10 ⁻⁶	3.75×10 ⁻¹²	1.88×10 ⁻⁶	8.80	--

自民國 85 年後，環保署持續進行行業別排放調查，以管制戴奧辛排放，將國內主要戴奧辛排放源－焚化爐、鋼鐵業電弧爐、燒結工場及集塵灰高溫冶煉設施等重大排放源納管；後續為持續加強戴奧辛管制工作，也針對一般性固定污染源發布「固定污染源戴奧辛排放標準」(行政院環保署)。民國 91 年環保署開始對戴奧辛進行大規模排放檢測、污染源清查工作，以建立排放清冊，同時藉由逐年更新排放清冊，追蹤、檢討重大污染排放源改善成效。

大型焚化爐在空污防制設備大都採用活性碳吸附搭配袋濾式集塵器，將戴奧辛補集後併入飛灰中一併處理。焚化爐歷年底渣量逐步成長，98 年量約 94 萬公噸。飛灰固化物量成長趨勢類似，98 年量約 27 萬公噸，約佔整體廢棄物處理量 4.4%(行政院環保署，2010)。依據過去每廠之底渣及飛灰含量檢驗平均濃度，推估 95 年至 98 年期間進入掩埋場戴奧辛含量，平均排出量為 48.2 g I-TEQ/年~68.5 g I-TEQ/年。中小型廢棄物焚化爐部分，截至 96 年底，維持正常運作之中小型廢棄物焚化

爐計有 119 座，其中包括一般垃圾焚化爐 1 座、事業廢棄物焚化爐 106 座及醫療廢棄物焚化爐 12 座。目前運轉中之中小型焚化爐 94 年度焚化量為 673,647 公噸，底渣產生約 70,580 公噸、飛灰產生約 56,295 公噸。整體而論，中、小型廢棄物焚化爐年產量灰渣初步估計約 126,875 公噸，約為大型廢棄物焚化爐(底渣量+飛灰量)10%左右。中小型廢棄物焚化爐排出量部份，94 年度合計約 142 g I-TEQ/年，其中底渣、飛灰年排出量分別為 4.52 g I-TEQ/年、138 g I-TEQ/年。綜合上述分析，以戴奧辛而言，目前廢棄物焚化爐排氣中戴奧辛含量僅佔整體戴奧辛總量十分小，因此飛灰固化物如何處理，應是需積極面對之問題。中小型廢棄物焚化爐問題更形嚴重，排氣中戴奧辛含量雖僅佔整體戴奧辛總量之 0.04%，但飛灰戴奧辛含量遠比大型爐為高，由於有些中小型焚化爐飛灰未經固化就直接進入掩埋場，對整體環境衝擊更大(行政院環保署，2010)。國內電弧爐煉鋼廠 98 年 1 月~11 月合計產出將近 15 萬公噸之集塵灰。由於電弧爐集塵灰產量超過台灣鋼聯公司處理量甚多，導致業者於廠內暫存之情形普遍。至於爐渣部分，依環保署申報資料顯示，統計國內煉鋼廠 98 年 11 月合計產出超過 110 萬公噸之爐渣(行政院環保署，2010)。

中國石油化學工業開發股份有限公司(以下簡稱中石化公司)安順廠之前身為日本鐘淵曹達株式會社。該廠設立於 31 年，開闢安順鹽灘 1400 甲以自給原料，以水銀電解槽製造燒鹼，供應提溴工場提製溴素。當時除生產燒鹼外，亦生產漂白粉、鹽酸與液氯。35 年台灣光復後更名為台灣製鹼公司台南廠，40 年又更名為台灣製鹼公司安順廠(以下簡稱台鹼安順廠)，並應用所生產之氯氣於 53 年增設五氯酚 (pentachlorophenol, PCP) 生產工廠。在 35 至 55 年間台鹼安順廠為經濟部及省政府擁有，56 至 71 年轉至中油公司。71 年 6 月，台鹼安順廠因為經濟因素停工關廠，關廠後次年則併入中石化公司，並成立中石化安順廠保管工作處。

中石化前台鹼安順廠之鹼氯與五氯酚製程所產生的廢污物與副產物、以及關廠後留置的原料產生的物質未妥善處理，使廠內土地受有高毒性的汞、戴奧辛(及五氯酚)毒性物質污染。中石化公司自 2009 年 5 月開始執行安順廠場址的整治計畫，擬以整治序列概念將整治計畫分成二階段進行，第一階段整治時程規劃五年，將先針對高污染濃度(戴奧辛濃高於 50,000 ng I-TEQ/kg; 汞高於 1000 mg/kg)之

土壤，以熱處理、熱脫附為主的技術處理污染土壤。第二階段規劃 10 年以上整治期，以其他有效、成本可負擔且環境友善的技術處理中低濃度污染物。台南市政府環保局 2011 年 2 月針對中石化（台鹼）安順廠污染場址的草叢區、樹林區及單一植被區進行污染移除後的 3 次驗證，通過驗證面積為 8.66 公頃，佔污染場址總面積 37.1 公頃的 23.34%，已達成整治計畫規劃的第一年目標整治面積 20%。

2.3 戴奧辛污染土整治技術

根據環保署 94 年度調查計畫建議方案規劃與美國超級基金國家優先名單（Superfund National Priorities List, 以下簡稱 NPL）和日本、香港、德國及澳洲等場址資料，戴奧辛污染整治有關的場址共計有 62 處，其整治技術大致上可以歸納成採用熱處理技術(30 處，佔 48.4%)、掩埋或是封存處理(15 處，佔 24.2%)、化學處理技術(10 處，佔 16.1%)以及固化安定化處理技術(3 處，佔 4.8%)等。由這些場址案例的統計資料看來，以熱處理方式處理高濃度污染土壤似乎是多數場址採行的方式，且採用熱處理之場址皆由政府介入支持及主導，其次為掩埋封存處理以及化學處理等(中國石油化學工業開發股份有限公司，2009)。

如單就整治技術本身而言，暫不考量其他特殊因子，適用本計畫土壤污染整治處理，且屬技術上較成熟者，主要以挖掘離地的整治方法為主，包含熱處理之高溫焚化法(combustion)、熱解(pyrolysis)、熱脫附(thermal desorption)、電漿熱解(plasma pyrolysis)、玻璃化(vitrification)，其他非熱處理方式則包括溶劑萃取(solvent extraction)、化學脫氯法(dehalogenation)、化學氧化法(chemical oxidation)、以及固化穩定化法等技術；另掩埋場頂部覆蓋法亦是可考量的技術之一。近來生物整治(包含植物整治)的整治技術亦相當受到重視。參考美國國會針對美國境內超級基金場址所做的調查報告，評估受戴奧辛污染場址之可行整治技術評估，以旋轉窯（熱處理）最可行；而芬蘭國家公共衛生研究院在一份底泥戴奧辛污染處理研究報告中亦指出，其適合整治的方法為高溫熱處理法，若在 1,000℃ 以上，可達 99.9% 之去除率。然以目前政府單位正積極推行的「節能減碳」政策，由前述結果顯示，若採用熱處理方式欲全數處理場址內所有的污染物質，其所消耗掉之能源、產生

的二氧化碳廢氣排放量以及可能的污染排放等，恐都有違背現今政府之環保政策。因此，若是全數的污染物均採用熱處理方式，則不但相當的消耗能源，也無法達到減碳的政府政策，而為了處理這些污染的土壤，可能衍生的空氣污染問題、熱處理的廢棄物處理、廢水處理問題等，以及在熱處理操作處理的過程中，一旦操作不順利，而可能產生的風險，都是在進行中間處理方案評估時，需要一併納入考量的因子。

2.4 超臨界流體

純物質通常具有眾所熟知的固、液、氣三相，在一個大氣壓力下，沸點以下的流體稱為液體，沸點以上稱為氣體。當系統的溫度與壓力增加到某一特定點，其液-氣兩相的密度趨於相同，以致於兩相合併為一均勻相，此時呈現為一均勻態亦無法分辨氣相或是液相，則稱之為超臨界相，如圖2.1 所示。而此特定點即為該物質的臨界點(Critical Point)，臨界點所對應的溫度、壓力和密度則分別成為該純物質的臨界溫度(Critical Temperature, T_c)、臨界壓力(Critical Pressure, P_c)與臨界密度(Critical Density, ρ_c)。超過臨界點，無論壓力如何變化，無法使該物質液化，溫度如何升高也無法返回氣相，因此我們稱高於臨界溫度與壓力的均勻相為超臨界流體 (Supercritical Fluid, SCF)。物質在超臨界流體的溶解度，主要受到溶質的活性、溶質和溶劑特性所影響。混合物的分離可藉由調整溶劑特性和改變溫度、壓力而達到分離之目的(桂椿雄，1998; Maitin, 1991)。

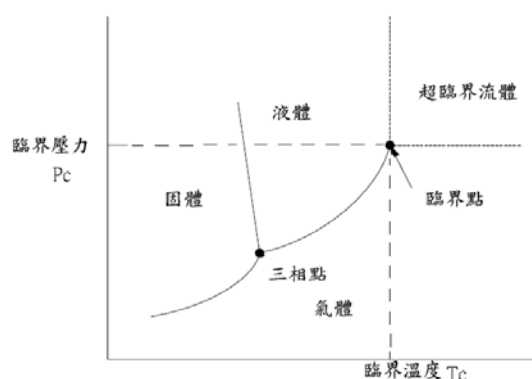


圖2.1 物質三相圖

超臨界流體之物性均在氣體與液體之間，具有類似氣體的擴散性及液體的溶解能力，同時兼具低黏度及低表面張力的特性，使得超臨界流體能夠滲入微孔隙的物質。因此，用於萃取時其萃取速率比液體快而有效，尤其是其溶解能力可隨溫度、壓力及極性而變化，此外部份流體如二氧化碳還有其他的優點，例如惰性、非毒性特徵和低成本，增加其在樣品上的預先處理之簡便性，而最常使用的超臨界流體有二氧化碳、水、丙烷及甲醇等。

表2.3 超臨界流體特性比較

相	密度 (kg/m ³)	黏度 (g/cm.s)	擴散係數 (cm ² /s)
氣相	~1	(0.5-3.5) ×10 ⁻⁴	0.01-1.0
液相	10 ³	(0.3-2.4) ×10 ⁻²	(0.5-2.0) ×10 ⁻⁵
超臨界相	(2-9)×10 ²	(2.0-9.9) ×10 ⁻⁴	(0.5-3.3) ×10 ⁻⁴

2.4.1 超臨界流體之演進與應用

超臨界流體萃取技術是近三十年來發展迅速之新興化工分離技術，已廣泛應用於醫藥、食品、生化、環保、能源等諸多領域。主要原因為其相較於傳統化工製程可大幅減低對環境之污染及能源使用，且由於環保意識抬頭對於環境品質的要求越來愈嚴格，使得超臨界流體在永續的觀點上可以稱做為綠色化學(green chemistry)。而超臨界二氧化碳或其他的超臨界流體相較於傳統工業溶劑，其應用上是對環境友善的。

1978 年在德國出現了第一套用於去除咖啡豆中咖啡因之商業運轉設備後，對於超臨界流體萃取技術之應用即蓬勃發展。超臨界流體萃取被應用於土壤污染、環境分析、核能廢棄物清除和生活飲用水處理，最早是由Hawthorne和Miller 將超臨界流體萃取 應用在萃取多氯聯苯、PAHs 等環境分析上(Hawthorne et al., 1989)。此外超臨界流體萃取 也被運用於萃取土壤中微量之有機金屬分析。早期超臨界流體萃取在歐洲工業發展過程中是處於領先的地位，美國則到了1970年中期，才開始進行相關的研究，直到1988 年才在工業上開始發展，因而促使工業界轉而使用SFE 方式(王少芬等人，1999)。

自 1990 年開始，美國能源部推動 IWP 計畫 (Industrial Waste Program)，贊助研發超臨界流體技術及促進商業化，以取代傳統的溶劑清洗製程。研究方向為運用成熟的超臨界流體萃取技術，開發實用之超臨界流體洗淨製程 (Project (9/90-9/96))。1992 年 6 月 Edward Bok et al. 等人首先發表利用超臨界二氧化碳清洗單片晶圓，利用特殊的設計的萃取裝置，將二氧化碳加壓進入晶圓的渠溝和縫隙結構中，藉由操作壓力的循環調整，使得表面顆粒隨流體移動，達到晶圓表面清洗的效果 (Edward et al., 1992)。1996 年美國 North Carolina 大學 DeSimone 教授研究，超臨界二氧化碳的非離子型界面活性劑，(polystyrene)PS-*b*-PFOA (1, 1 - dihydroperfluorooctyl acrylate) (McClain, 1996)。美國 Idaho 大學化學系魏建謨教授研究不同的螯合劑 (β -diketones) 萃取重金屬 (Cd、Pb、Hg)，操作溫度 45~60°C，操作壓力 200~250 atm，添加 5% 的甲醇當做共溶劑，萃取效率 95% (Smart, 1997; Wai, 1996)。2000 年美國 Pittsburgh 大學化工系 Beckman 教授，研究矽官能基、醚-碳酸聚合物 poly(ether-carbonate)s 及具乙酸官能基的醚類聚合物，發現醚-碳酸聚合物在二氧化碳中混溶壓力比全氟醚類聚合物還低，因而找出使用非氟化的親二氧化碳界面活性劑 (Traian et al., 2000)。

往後的 10 年，大量的研究專注在半導體產業的應用，其中主要以晶圓清洗以及光阻劑的去除為主 (郭氏，2003; Biberger, 2000; Ober, 2003)。在此期間使用液態二氧化碳為主的清洗製程也陸續被開發出來，如 Hughes 公司 (美) 於 1999 年推出的 sueprScrubTM 液態 CO₂ 工件清洗設備，SEPAREx 公司 (法) 的 CarbonetR 液態 CO₂ 工件清洗設備，Micell 公司 (美) 的 MicleanTM 液態 CO₂ 工件清洗設備。

國內除了在清洗技術的產業發展領先之外，其它學界與法人單位近年的研究主要有：

1. 1998/06 清大原子楊末雄教授「利用超臨界流體萃取配合放射性示蹤技術進行矽晶圓表面超潔淨清」(詹氏，1998)。
2. 1999/06 清大材料陳建瑞教授「矽晶圓微量金屬超潔淨研究」(吳氏，1999)。
3. 2000/02 義美出好米大量商業化生產，設計量 30,000T/Y。
4. 2000/06 聯華電子公司廖俊雄、姜元昇先生申請中華民國專利「利用超臨界

流體清洗半導體晶片的方法與其設備」。(廖俊雄、姜元昇，2000)

5. 2000/12 金工中心郭子禎申請中華民國專利「低成本可液化氣體洗淨系統」。
6. 2003/05 金工中心超臨界二氧化碳洗淨設備技術引進成果發表會。
7. 2008/02 弘光大學環安系周偉龍教授利用超臨界二氧化碳與萃取劑萃取廢水中的銻與鎂。
8. 2010/06 台電委託義守大學進行以二氧化碳清除受輻射污染土壤之技術開發。

另國內台灣超臨界流體協會民國93年8月1日經內政部核准正式成立，為推動超臨界流體產業應用發展與促進相關技術整合，2002至2010年國內每年亦會舉辦超臨界流體技術應用與發展研討會，今年第十屆超臨界流體技術應用與發展研討會將於2011年10月28日假嘉義產業創新研發中心舉行。在在顯示本國的超臨界流體技術研究與工業化應用上並不落後於開發國家。

超臨界流體在土壤復育之應用，Saldaña et al., (2005)曾回顧 1994 年到 2004 年利用超臨界流體萃取技術整治污染土壤(如表 2.4 所示)，超臨界流體萃取技術已被應用於土壤與底泥中有機與無機污染物之萃取，如 PHCs、PAHs、PCBs、農藥、酚類/氯酚類、戴奧辛/呋喃、鎳/銅系元素與重金屬等。然關於戴奧辛萃取之文獻近年才廣為被研究，且在添加與實場之污染土壤上已被證實具有相當成效。

表 2.4 超臨界流體萃取技術整治污染土壤案例 (Saldaña et al., 2005)

土壤種類 (添加/現地污染形式)	污染物	萃取模式	共溶劑	萃取條件	
				壓力(M Pa)	溫度(℃)
Field-contaminated soil (loam, sand, loam sand, sandy loam, silt loam)	PAHs	d ^r	Methanol	7.7-34	40-120
Spiked sandy loam	PAHs	nr	Hexane, methanol, toluene	23-60	50, 80
Field-contaminated soil (sand, clay, loam, clay loam)	PCBs	d	Methanol	8-26	40-60
Field -contaminated soil	PAHs	d ^r	Pentane	40	90
Spiked and aged spiked soils	Pesticides	d	Methanol	29.4	60
Spike soil (sandy and sandy-clay)	PAH	d	No	7.5-25	0-60
Field-contaminated soils	PAHs, diesel oil, phenol, cresol, PCBs	c	Acetone, methanol	10-15	150
Field-contaminated soil CRM-481	PAHs, PCBs	c	No	35-35.5	100, 150
Field-contaminated sediment	PCBs, PCDDs, PCDFs	c	Toluene (as internal standard)	40	100
Field-contaminated soil	Phenol	d	Methanol	8.3-13.8	45-125
Field-contaminated soil	PCBs	c	No	25, 30	80-100
Field-contaminated soil	PAHs	d	Methanol	12, 40	50-150
Field-contaminated soil (CRM 529 and others)	PCDD, PCDF	d ^r	Toluene	26-50	60-120
Field-contaminated soil (sandy silt)	pesticides	c	Methanol	38	60
Field-contaminated soil (clay loam, sandy clay loam)	PAHs, PCBs	d	Methanol	11-14	50
Field-contaminated soils (sand)	P, p-DDD, p, p-DDT, p, p- DDE, dieldrin, aldrin, toxaphene	d	Methanol	20, 30	40.8
Field-contaminated sediment SRM 1939 and industrial soil CRM 481	PCBs	d ^r	No	12, 40	40-150
Spike soil (clay and claysandy)	Aroclor 1254, PHCs	c	Acetone	21.8-37.9	60-80
Field-contaminated soil	PCBs	c	Methanol	37.9	100
Field-contaminated soils (clay soil, sandy)	Chlorophenols, chlorobenzene, chlorinated pesticide, chlorinated dibenzop dioxins and furans	c	Methanol	20-45	50-100
Field-contaminated soil	PAHs	d ^r	Methanol	10-40	90

d: 動態模式; c: 擬動態模式(動態+靜態); d^r: 動態模式配合溫度或壓力坡度; nr: Not reported

表2.4(續) 超臨界流體萃取技術整治污染土壤案例 (Saldaña et al., 2005)

土壤種類 (添加/現地污染形式)	污 染 物	萃 取 模 式	共 溶 劑	萃 取 條 件	
				壓力(M Pa)	溫度(°C)
Spike soils (clay, clay loam, sandy loam)	Planer and mono-ortho PCBs	c	Methanol	7.7-38.3	40-100
Spike soil (loams and silt)	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	c	Hexane, benzoic acid/methanol	35.5	80
Field-contaminated soil (sandy, silt, clay)	PAHs	d	Methanol	7.6-27.3	33-77
Field-contaminated and spiked sediments; Spiked soil (sandy silt)	PCBs	c	Methanol, acetone, toluene, n-propanol, n-	10-20	40-50
Spiked soils (loamy sand, sand, clay)	Pesticides	c	Methanol, n-hexane, acetone	38	60
Field contaminated soil	PAHs	d	Methanol, n-hexane, cyclohexane, toluene, ether, DCM, pyridine	34	90
Field contaminated soil and sediments	PAHs, PCDDs, PCDFs	c	TFA, Toluene	6.5-40	90-120
Field contaminated sediment	PAHs, PCBs	d	Methanol	8.1-34.5	50-150
Spiked soil (sand, sediment and top soil)	Pesticides	c	Acetone	24.5	50
Soil-water slurries	Phenol, PAHs	d	No	10.1-22.1	35-45
Spiked and field contaminated silt	PAHs	d	Methanol, ethanol, water	28-33	90, 130
Spiked and field contaminated rail road bed soil and marine sediments (SRM 1940)	PCDDs, PCDFs, PAHs	d	No	10.5-65	40-200
Field-contaminated soils	PAHs, N- and S-heterocyclics, chlorinated phenols,	d	No	40	50-350
Spiked soils (sabd and other soils)	Organochlorine pesticides	c	DCM, methanol, acetone	30	50

d: 動態模式; c: 擬動態模式(動態+靜態); d': 動態模式配合溫度或壓力坡度; nr: Not reported

2.4.2 溶解度預測與狀態方程式應用

應用超臨界流體萃取技術，最關鍵的基本資料係溶解度。一般計算溶解度的方法可分成兩種：實驗統計校正與狀態方程式模式。溶質的溶解度一般接近以下的校正式，

$$\ln y_2 = A\rho + BT + C \quad (1)$$

式中 y_2 為溶質在超臨界二氧化碳中的莫耳分率， ρ 為超臨界二氧化碳的密度， T 為溫度，而 A 、 B 、 C 則為模式的三個參數。本式使用簡單，唯欠缺理論基礎，而且文獻上已知的參數並不完整。雖然研究日多，資料也愈來愈豐富，但普遍性不足是實驗校正式最大的缺點。

由於二氧化碳不具極性，因此在超臨界流體萃取的應用上，最經常被利用的狀態方程式係 Peng-Robinson 狀態方程式。該式可被寫成

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(\omega, T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2)$$

式中各符號的意義定義如下：

$$a = 0.45724R^2T_c^2 / P_c \quad (3)$$

$$b = 0.07780RT_c / P_c \quad (4)$$

$$\alpha(\omega, T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (5)$$

上述狀態方程式陳述單一物質流體的 PVT 關係。然而對於兩成份以上的系統，在兩相平衡時，任一成分在各相的化學勢(chemical potential)相同，因此導出在相平衡時，純固體的逸壓和溶質在超臨界溶液的逸壓相等：

$$\hat{f}^v = f^s \quad (6)$$

其中如果固體為低揮發性且不可壓縮的，則逸壓可寫成

$$f_2^s = P_2^{sat} \phi_2^{sat} \exp \left\{ \frac{V_2^s (P - P_2^{sat})}{RT} \right\} \quad (7)$$

而溶質在超臨界溶液的逸壓可寫成

$$\hat{f}_2^v = y_2 \hat{\phi}_2^v P \quad (8)$$

低揮發性固體在超臨界溶液中的溶解度為

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{\hat{\phi}_2^v P} \exp\left\{\frac{V_2^v(P - P_2^{sat})}{RT}\right\} \quad (9)$$

在計算上式的過程，必須引用適當的混合律。一般常用的混合律為凡得瓦混合律：

$$b = \sum y_i b_i \quad (10)$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_i(a\alpha)_j} ; k_{ii} = 0 \quad (11)$$

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (12)$$

式(6)中溶質在超臨界二氧化碳中的偏分逸壓係數(partial fugacity coefficient)，若以搭配凡得瓦混合律的PR狀態方程式而言，該偏分逸壓係數寫成

$$\ln \phi_2^v = \frac{b_2}{b} (Z - 1) - \ln\left(\frac{P}{RT} (V - b)\right) + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left\{ \frac{2\sum_k y_k (a\alpha)_{2k}}{a} - \frac{b_2}{b} \right\} \ln \frac{V + b(1 - \sqrt{2})}{V + b(1 + \sqrt{2})} \quad (13)$$

以狀態方程式進行溶解度的計算具有較高的準確性，以及適用的普遍性，然而其計算與使用必須經過訓練方能有效行之。雖然多成份的萃取，狀態方程式也能預測，但其計算更行複雜，計算過程更是經常不易收斂。然而一般工業化的製程所需要的不僅是溶解度而已，更必須知道萃取曲線以及各種輸送性質以決定最佳的萃取時間與溶劑流速等操作參數。

2.4.3 萃取曲線模擬與輸送性質計算

在超臨界流體萃取的研究領域當中，已經有為數不少的研究者建立了溶質萃取的數學模式(Sovova, 1994; Reverchon, 1996)。

(a) 質量平衡模式(Nei 等人, 2008; Oliveira 等人, 2011)

本研究之萃取動力模式概念如圖 2.2 所示。在固相土壤之戴奧辛平衡可以下式表示：

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_P}{\varepsilon_P} \frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\varepsilon_P r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) \quad (14)$$

I.C.: $t = 0 \rightarrow C_P = C_{P,0}; t = 0 \rightarrow C_S = C_{S,0}$

$$\text{B.C.: } r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0; r = R_p \rightarrow -D_{\text{eff}} \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_f(C_p - C)$$

在移動相之流體平衡可以下式表示：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = D_{\text{ax}} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + a_f k_f \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) (C_{p,R_p} - C) \quad (15)$$

$$a_f = \frac{3}{R_p} \text{ (球體之比表面)} \quad (16)$$

$$\text{I.C.: } t = 0 \rightarrow C = C_0$$

$$\text{B.C.: } z = 0 \rightarrow D_{\text{ax}} \frac{\partial C}{\partial z} = u_0(C - C_0); z = L \rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

其中 k_f 為質傳阻力， D_{eff} 為有效擴散係數，可以 Sherwood number 與擴散係數 D_{AB} 推算：

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon_p^2 D_{AB}; \quad (17)$$

$$k_f = \frac{Sh D_{AB}}{2R_p}, \quad Sh = 0.38Re^{0.83}Sc^{0.33} \quad (Re=2-40, Sc=2-20), \quad Sh = 0.82Re^{0.6}Sc^{0.33}$$

$$(Re=1-70, Sc=3-11);$$

其中 D_{ax} 為軸向延散係數，可以 Peclet number 推算：

$$D_{\text{ax}} = \frac{u_0 L}{Pe}; \quad Pe = 1.634Re^{0.265}Sc^{-0.919}; \quad (18)$$

若以亨利定律描述流體與固體間之平衡，則 $H = \frac{C_s}{C_p}$ 。將此式帶入在固相土壤

之戴奧辛平衡，則在固相土壤之戴奧辛平衡可以下式表示：

$$\alpha \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{2D_{\text{eff}}}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} + D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} \quad (19)$$

$$\text{其中 } \alpha = \varepsilon_p + H(1 - \varepsilon_p) \quad (20)$$

a_f :	specific surface of the solid	k_f :	mass transfer coefficient
C :	solute concentration in the bulk phase	L :	bed length
C_p :	solute concentration in the pore volume	r :	radial distance coordinate in particle
$C_{p,0}$:	solute concentration in the pore volume at $t = 0$	R_p :	particle radius
C_s :	solute concentration in the solid	t :	time
$C_{s,0}$:	solute concentration in the solid at $t = 0$	u_0 :	superficial velocity of CO ₂ in bed
D_{ax} :	axial dispersion coefficient	z :	axial distance
D_{AB} :	diffusion coefficient of dioxins in CO ₂	ε_p :	void fraction of particle
D_{eff} :	effective diffusivity	ε_b :	void bed fraction
H :	equilibrium constant	ρ :	density of SC-CO ₂

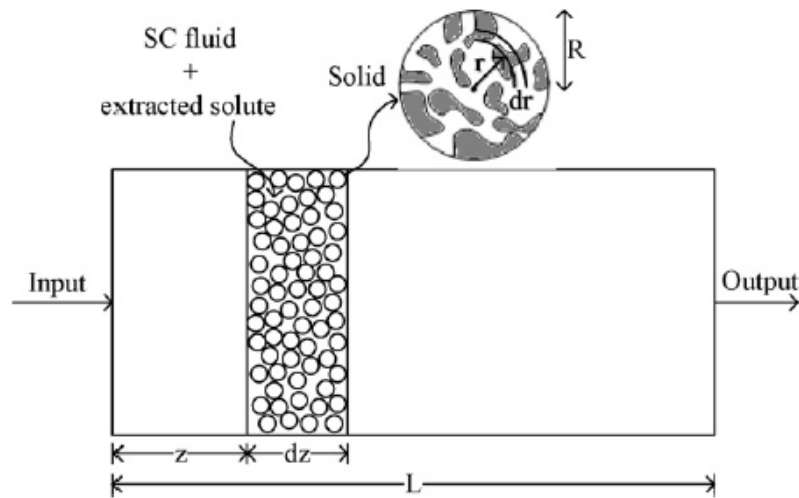


圖 2.2 萃取動力模式示意圖(Nei 等人，2008)

(b)簡化質量平衡模式 (兩參數模式)(Alonso 等人，2002; Lucas 等人，2007)

假設流體流動時之延散與擴散可忽略($L/D \ll 100$)，則在固相土壤之戴奧辛與在移動相之流體平衡可簡化如下式表示：

$$(1 - \epsilon_b) \frac{\partial C_s}{\partial t} = a_f k_f (C - C_p) \quad (\text{固相}) \quad (21)$$

$$\epsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C}{\partial z} - a_f k_f (C - C_p) \quad (\text{移動相}) \quad (22)$$

$$\text{流體與固體間之平衡, } H = \frac{C_s}{C_p} \quad (23)$$

藉由調整方程式中之 $k_f a_f$ 與 H 即可計算系統萃取曲線。

(c) Sovova 模式

在超臨界流體萃取的研究領域當中，已經有為數不少的研究者建立了溶質萃取的數學模式(Sovova, 1994; Reverchon, 1996)。而 Sovova 的模式則嘗試將萃取的階段分成兩部份，然後導出三個可解析的萃取方程式(analytical equations)進而模擬出萃取曲線，詳說明於第三章研究方法。本計畫團隊也曾成功以該模式，進行芝

麻油、薏苡油、花生油、酸棗仁油、奇異果仔油等天然物的萃取研究。本計畫也將仿照以 Sovova 所導出的解析式進行模擬進而探討出各種操作條件對萃取效率的影響。

2.5 類戴奧辛污染土壤超臨界流體萃取

劉氏等人(2008)曾結合超臨界流體萃取及 fenton 法去除土壤與地下水之五氯酚，土壤研究結果在未添加修飾劑甲醇情況下，以壓力 100 bar，溫度 70°C 的狀態下，土壤及沖積土皆可達萃取效率 60% 以上，而添加 5%(v/v) 甲醇修飾劑在壓力 100 bar，溫度 40°C 的狀態下兩種土樣之五氯酚的萃取效率皆可達 70% 以上。Wang and Chiu (2009) 曾利用超臨界二氧化碳萃取結合奈米鈹破壞 2,2',4,5,5'-PCB，結果顯示當壓力達 200atm 下，萃取時間為 60~120 分鐘時，不同萃取溫度(40~150°C)皆可有效萃取 2,2',4,5,5'-PCB。Tavlarides 等人(2000)針對 PCBs/PAHs 污染土壤與底泥進行超臨界二氧化碳萃取，研究指出添加 5% 甲醇、萃取時間為 45~60 分鐘、壓力 80~650bar、溫度 50°C 下，去除率可達 99.8% 以上。Mannila et al., (2002) 利用超臨界二氧化碳萃取鋸木廠污染土壤中之 PCDD/PCDF，研究結果顯示在不添加修飾劑、萃取時間 60min、壓力 400atm 與溫度 100°C 下，土壤中之 PCDD/PCDF 回收率達 62~97%。Langenfeld et al.,(1995) 即利用超臨界二氧化碳萃取土壤與底泥中之 PCDD/PCDF，研究顯示在壓力 650atm 與溫度 40~200°C 下，土壤中之 PCDD/PCDF 可在萃取時間 60min、回收率達 90%，且研究指出現地長年受污染土壤所需時間與溫度略高於以添加污染物試驗之土壤。Zhou et al., (2004) 曾整理受 PCBs 污染土壤整治技術之經濟分析（如表 2.5 所示），結果顯示超臨界萃取/氧化技術為經濟可行方案之一。

本計畫團隊2010年承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。超臨界萃取實驗首先進行六批次之試驗(A~F 批次)，分別於未乾燥前(水分含量約 22%)與乾燥後(水分含量約3%)，進行三種不同溫度(40、50、與60度西)及兩不同萃

取劑濃度(5%與10%甲醇)之萃取試驗。初步實驗條件與試驗去除率結果如表2.6所示。由試驗結果可知溫度、甲醇濃度皆為影響去除效率之重要因子」。土壤中水分含量於較高溫度下去除率僅略微降低，其影響不甚顯著。進一步分析17種戴奧辛之同源物質之去除效率，如圖2.3所示。在高溫下去除率皆約可達90%以上，不同含氯量之戴奧辛同源物之間並無顯著之去除率差異。但在較低溫度下，高氯數之戴奧辛同源物即顯示有偏低之去除率。由於本場址土壤代表性污染物特性即以高氯數之OCDD及OCDF為主，因此該高氯數之戴奧辛為本研究未來改善之重點。

表2.5 PCBs污染土壤整治技術之經濟分析(Zhou et al., 2004)

整治方法	成本分析 (\$ /m3)
超臨界萃取 + 超臨界水氧化	142 - 174
焚化	370 - 1300
熱脫附	120 - 500
化學脫氯	300 - 770
溶劑萃取	145 - 715
土壤水洗	80 - 300
固化/穩定化	66 - 410
融熔法	130 - 1300
生物分解	194 - 310

表 2.6 試驗用污染場址土壤試驗批次與結果

CO ₂ 流量：30g/min; 壓力：350 bar			
濕土(水分含量 22%)			
	40°C	50°C	120°C
甲醇 10%	A (58.6%)*	-	B (96.9%)
甲醇 5%	-	D (39.4%)	C (93.6%)
乾土(水分含量 3%以下)			
		50°C	120°C
甲醇 10%	-	-	E (97.5%)
甲醇 5%	-	-	F (97.5%)

*六批次之試驗(A~F 批次)，批號後之刮號為戴奧辛 I-TEQ 為基準去除率

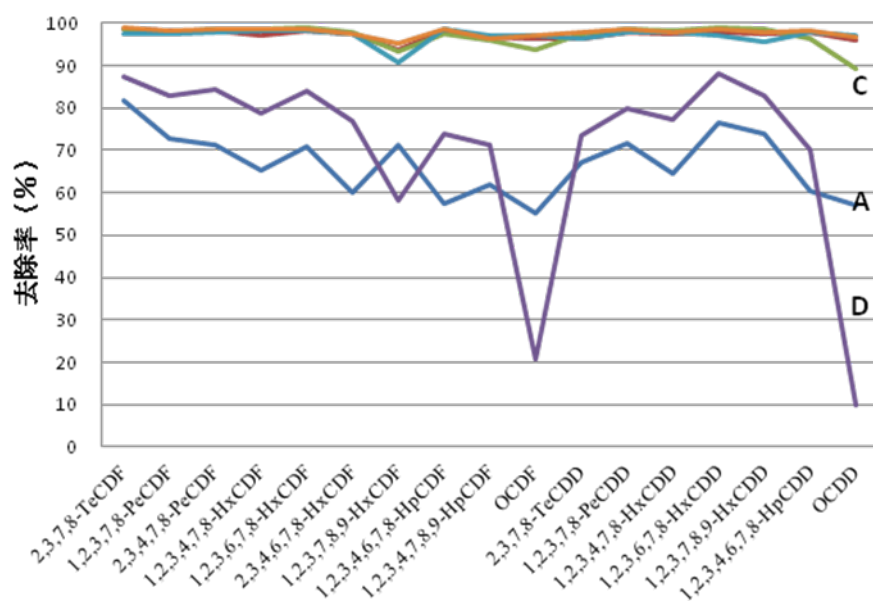


圖 2.3 戴奧辛之同源物質去除效率

第三章 研究方法

章節摘要

本團隊過去初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，但雖初步成果顯示超臨界萃取技術確可應用於污染場址中之土壤整治，然本技術如欲實際應用，仍有眾多關鍵問題需待解決。本計畫目的即在再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括建立反應動力模式 (3.1 反應動力模式建立)以預測各種土壤的萃取行為，配合化工流程模擬軟體以獲得最佳化系統設計(3.2 最佳化系統設計)，並評估土壤經萃取後，可否再利用(3.3 萃取後土壤再利用能力評估)，詳細方法於本章節加以描述。相關執行過程，如實驗設備 (3.4 實驗設備)，包括預計可能遭遇之困難及解決途徑以及所採取的相應對策說明(3.5 預計可能遭遇之困難及解決途徑)，亦於本章節詳以描述。

超臨界流體萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)技術是近三十年來發展迅速之新興化工分離技術，且已廣泛應用於醫藥、食品、生化、環保、能源等諸多領域。超臨界流體萃取被應用於土壤污染、環境分析、核能廢棄物清除和生活飲用水處理，最早是由 Hawthorne 和 Miller (1987) 將 SFE 應用在環境分析上，以不同修飾劑比例的超臨界流體萃取飛灰、都市灰塵和海洋沉澱物之研究。許多文獻指出超臨界流體萃取技術成本僅熱處理成本 1/4~1/2 (Tavlarides 等人, 2000; Zhou et al., 2004; Saldaña et al., 2005)。

本團隊 2010 年即承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，在溫度 120°C 下，甲醇濃度 5%即可達 93%以上之去除效率。進一步分析 17 種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時高氯數之戴奧辛同源物有較低之去除率，但在 120°C時不同氯數間則無顯著差異，且水分高低對去除效率並無顯著影響。

雖初步成果顯示超臨界萃取技術確可應用於污染場址中之土壤整治，然本技術如欲實際應用，仍有眾多關鍵問題需待解決：

- a. 最適萃取時間為何？
- b. 未來放大設計所需考量之因子為何？
- c. 如何達到最佳化系統操作？
- d. 不同污染介質(如爐渣)是否適用？
- e. 土壤經萃取後，可否再利用？

回顧國內相關整治技術之研發與應用，往往著重於較基礎之反應與去除效率探討，對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，然也唯有在本計畫已建立之良好基礎上，針對技術關鍵問題持續深入探討，方得使本技術具實際應用於受污土壤之整治。有鑒於此，本計畫結合環工、化學、機械等專業人員組成研發團隊，針對後續關鍵議題，進行超臨界二氧化碳萃取技術研發。本計畫目的即在於承續

上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

3.1 反應動力模式建立

根據 Sovova 所作的假設(Sovova, 1994)，萃取過程主要可區分成三個階段：第一階段為較易萃取階段、第二階段為過渡階段、第三階段則為不易萃取的階段。這三個階段的質傳阻力與萃取曲線模式已經成功地應用在多種不同天然物的萃取上(Sovova et al., 1994; Stastova et al., 1996)。根據 Sovova 所導出的公式，其第一階段的萃取曲線可以表示成

$$E = qy_r[1 - \exp(-Z)] \quad (24)$$

式中 E 代表萃出物與載入試樣的重量比， q 係指所流過的二氧化碳之總重量與載入試樣的重量比， y_r 為溶質在超臨界二氧化碳中的平衡溶解度，而 Z 係代表以下各參數的組合；

$$Z = \frac{k_f a_o \rho}{\dot{q}(1 - \varepsilon)\rho_s} \quad (25)$$

上式中各符號的意義分別為：

k_f ：溶質在超臨界二氧化碳中的質傳係數(mass transfer coefficient)；

a_o ：萃取槽中單位體積內油相與超臨界二氧化碳之間的總界面之面積；

ρ ：超臨界二氧化碳的密度；

\dot{q} ：超臨界二氧化碳的重量流速與載入酸棗仁的重量比；

ε ：試樣粉末在填充床中的孔隙度；

S ：待萃取試樣的密度。

當萃取量達到某一個程度時，溶質的萃取曲線便進入第二階段。Sovova 定義一個 q_m 當成是第一階段的結束而第二階段的開始；

$$q_m = \frac{x_o - x_k}{Zy_r} \quad (26)$$

式中 x_o 為所載入的待萃取試樣中所溶質的總重量百分比，而 x_k 則為較不容易被萃出的油溶性物質之重量百分比。當進入過渡階段之後其萃取曲線的公式可以表示成

$$E = qy_r \left\{ 1 - \frac{q_m}{q} \exp \left[Z \left(\frac{Z_w}{Z} - 1 \right) \right] \right\} \quad (27)$$

式中 Z_w 的定義如下：

$$\frac{Z_w}{Z} = \frac{y_r}{Wx_o} \ln \left(\frac{x_o \exp \left[Wq \left(1 - \frac{q_m}{q} \right) \right] - x_k}{x_o - x_k} \right) \quad (28)$$

式中的 W 與油溶性物質在固體結構內的質傳阻力有關，其被定義為

$$W = \frac{k_s a_o}{\dot{q}(1 - \varepsilon)} \quad (29)$$

其中 k_s 為溶質在固體試樣粉粒結構內的質傳係數。

當所流經的二氧化碳達到另一個程度時，油溶性物質的萃取曲線便進入第三階段。Sovova 另外再定義一個 q_n 當成是第二階段的結束而為第三階段的開始；

$$q_n = q_m + \frac{1}{W} \ln \left\{ \frac{x_k + (x_o - x_k) \exp \left(\frac{Wx_o}{y_r} \right)}{x_o - x_k} \right\} \quad (30)$$

第三階段的萃取曲線則以以下的公式代表：

$$E = x_o - \frac{y_r}{W} \ln \left\{ 1 + \frac{x_k}{x_o} \left[\exp \left(\frac{W x_o}{y_r} \right) - 1 \right] \exp [W(q_m - q)] \right\} \quad (31)$$

由式(24)可以發現如果不考慮質傳阻力，則溶質的溶解度即為E對q作圖的斜率。然而在無法預知其 $k_f a_o$ 的影響情況之前，以斜率所計算的溶解度並不精確。此外由於溶質組成複雜，並無有效的熱力學模式可供其計算溶解度，因此實驗的經驗公式便成為較被大家所接受的估算方法。依據 del Valle 和 Aguilera 對大部份的油性物質在超臨界二氧化碳中的溶解度所校正之公式可以表示成 (Mukhopadhyay, 2000)：

$$y_r = \frac{1}{\rho} \exp \left\{ \left(40.361 - \frac{18708}{T} + \frac{2186840}{T^2} \right) (0.001\rho)^{10.724} \pm 2.7 \right\} \quad (32)$$

式中 T 代表以 Kelvin 所表示的溫度。

對於 Sovova 的萃取曲線公式而言共計有五個參數， y_r 、 x_o 、 x_k 、 $k_f a_o$ 、與 $k_s a_o$ 。為了減低參數間的交互影響，本計畫將採用以下的方法進行萃取曲線的模擬：

1. 以 del Valle 和 Aguilera 的溶解度校正式計算油溶性物質在超臨界二氧化碳中的溶解度，計算時忽略(32)式指數內的 2.7 之誤差值；
2. 假定試樣中所含的總油量，因此其 x_o 為已知；
3. 以實驗剛開始時所得的萃取數據估算 $k_f a_o$ ；
4. 同時調整 x_k 與 $k_s a_o$ 以獲得可被接受的模擬曲線。

圖3.1與圖3.2表示了酸棗仁的萃取受到萃取溫度與壓力的影響，圖中的實線即為模擬計算結果(Liang et al., 2002)。如果實驗調查的範圍與樣本足夠，則所回歸的5個參數更可能利用Colburn j-factor建立各參數間彼此的關聯。對於花生油的萃取便具有這樣的特性，如圖3.3所示(梁氏等人，1997)。

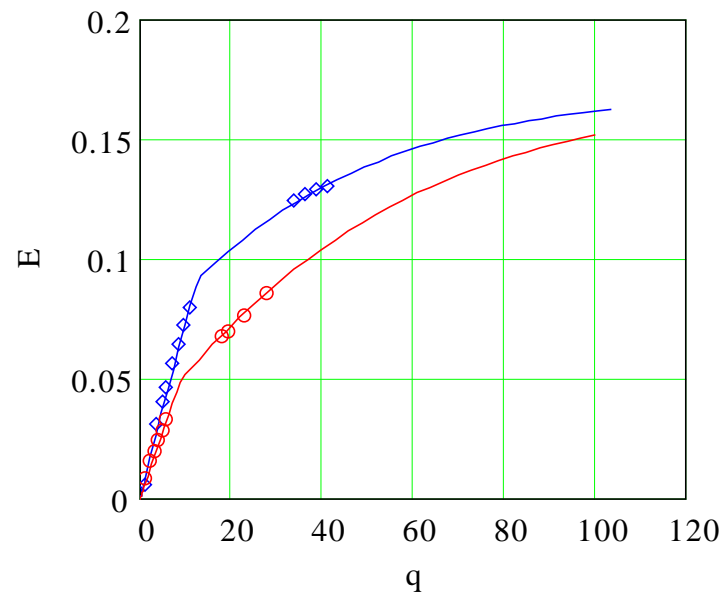


圖3.1 酸棗仁的萃取在30MPa下溫度對萃取的影響；
菱形：45°C；圓形：55°C

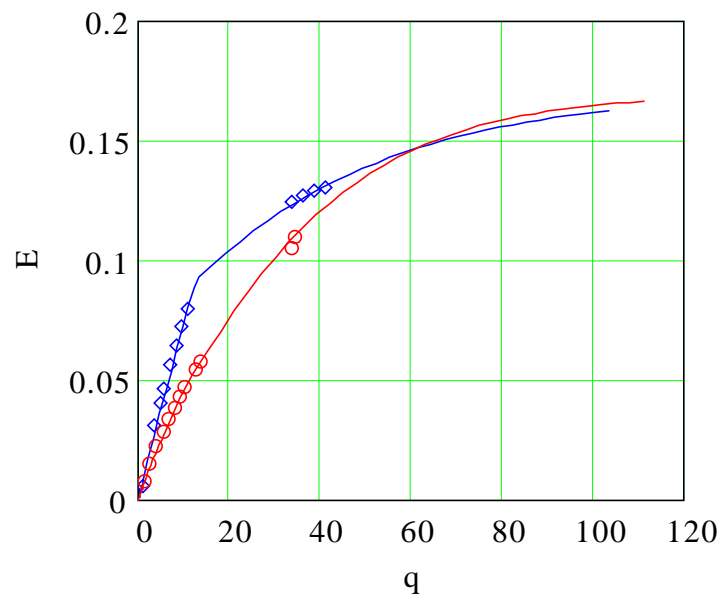


圖3.2 酸棗仁的萃取在45°C下壓力對萃取的影響；
菱形：30MPa；圓形：20MPa

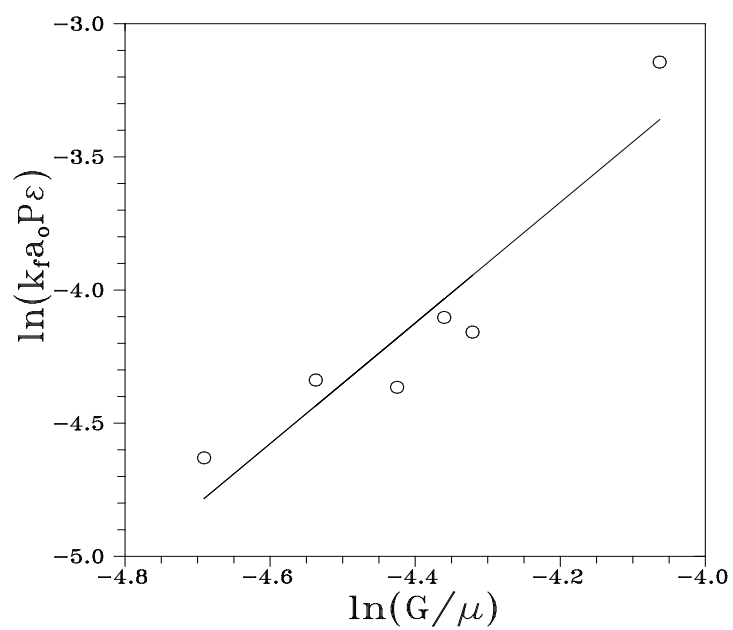


圖3.3 花生油萃取的外質傳阻力與各參數間的關係圖

3.2 最佳化系統設計

一般來說，只要建立了動力學模式，就可以預測各種土壤的萃取行為，然此僅限於萃取槽之操作。系統操作之最佳化需考量相關流程之界面。基本上最大降低成本的方法，是增加每天操作的批次數目，因此系統最佳化的目標是「最短時間」，而限制條件是(a)法規標準；(b)設備設計之最大壓力與溫度(合理的設計是6000 psi 與120 C)。而可以調整的參數有(a)輔溶劑濃度；(b)二氧化碳流速。一般而言，如果萃取是受由固相到液相之外部質傳阻力，增加流速將提供萃取效率。

本計畫擬用化工流程類比系統軟體(ASPEN)，進行系統架構與模擬，以建立系統PFD(process flow diagram)以及PID(piping and instrument diagram)。Aspen Plus是大型通用流程模擬系統，源於美國能源部。該項目稱為「過程工程的先進系統」(Advanced System for Process Engineering，簡稱ASPEN)。目前已廣泛應用於研究和開發階段的數學、模擬放大、概念設計、化工製程設計及工程設計、工廠開工指導及操作工仿真培訓、工程流程改進及優化、工廠脫瓶頸及技術改造等。

3.3 萃取後土壤再利用能力評估

1. 土壤肥力分析測試方法如下：

- (a) 土壤有機質含量：以重鉻酸鉀還原法測定有機碳並換算成土壤有機質含量；
- (b) 土壤有效性磷酐：白雷氏第一法抽出土壤有效性磷酐，以原子分光光度計定量；
- (c) 土壤氧化鉀、氧化鈣、氧化鎂含量：孟立克氏法抽出土壤有效性鉀、鈣及鎂並換算成土壤氧化鉀、氧化鈣、氧化鎂含量，使用原子吸收光譜儀定量；
- (d) 土壤中可溶性重金屬：以0.1 M 鹽酸萃取土壤中可溶性銅、鋅、鎳、鉻、鎘及鉛重金屬，以原子吸收光譜儀定量。

2. 土壤物化性質分析

- (a) pH 值：土壤加蒸餾水(1:1)，震盪 1 小時後以酸鹼度計測定 pH 值；
- (b) 導電度：土壤加蒸餾水(1: 5)，震盪半小時後過濾並使用電導度計測定 EC 值；
- (c) 陽離子交換容量（CEC）（NIEA S201.60T）
- (d) 粒徑分析：依據 CNS 486 「粗細粒料篩析法」之規定進行，選取篩網由網徑大至小依序為 # 20、# 30、# 40、# 50、# 100、# 200 及底盤。

本計畫在於獲得萃取操作最佳條件、建立反應動力模式、評量放大設計參數、探討程序效率、測試不同污染介質操作條件、與評估萃取後土壤再利用能力，實驗流程如圖 3.4 所示。

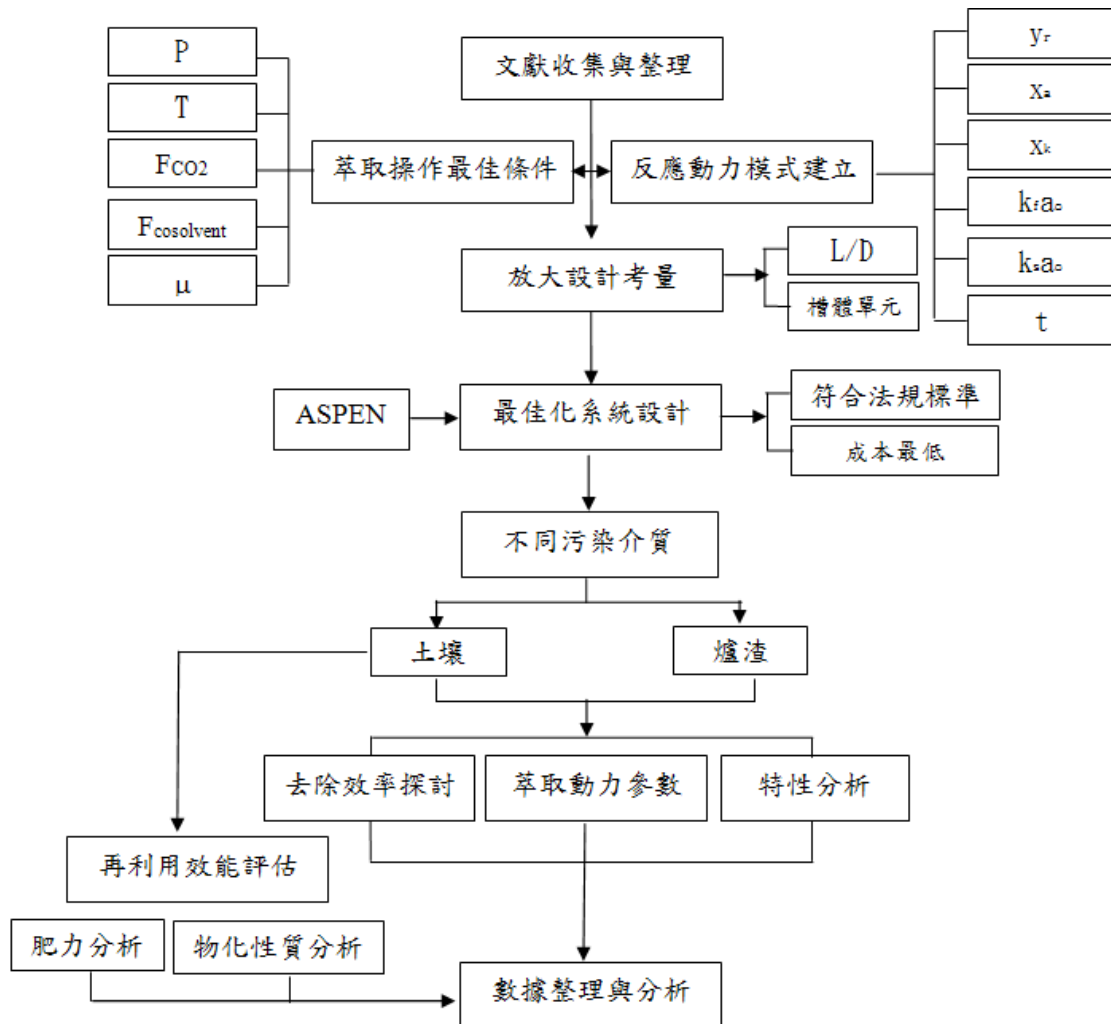


圖3.4 實驗流程圖

3.4 實驗設備

超臨界流體萃取乃藉由溶質與溶劑間之凡得瓦爾力，使溶質從溶液或固體中萃出，與兩者之間是否具有極性及其極性大小有關。溶質與溶劑之分離則利用二者蒸氣壓差異而達成分離之目的，經由減壓或增溫操作可達到分離之目的，此時，溶劑回復為氣態，密度劇降，喪失親合力而釋出溶質。同時溶質因蒸氣壓低，減壓後回復成液體或固體。超臨界流體萃取裝置主要包括流體來源、高壓幫浦、萃

取槽、控溫設備、壓力調控裝置、分離收集裝置等六部分。經由高壓幫浦加壓流體至臨界壓力之上，再經由加熱器將流體升溫到臨界溫度之上，並將流體導入萃取槽中，控溫裝置控制萃取時的溫度(臨界溫度以上)，限流器(或背壓閥)於收集萃取物時能維持系統的壓力、分離收集裝置收集萃取物並回收二氧化碳。

本計畫所擬採用的超臨界流體清除設備流程，如圖 3.5 所示，其一般操作步驟如下：

1. 將受污染物載入清除槽中；
2. 由工作儲槽流出的溶媒經過預冷、加壓、加熱，並選擇性地與界面活性劑或萃取劑混合後進入清除槽中；
3. 溶有輔溶劑的超臨界流體首先將吸附在土壤表面的有機物溶解；
4. 被超臨界流體所清除出來的污染物，經過超臨界流體的洩壓降低溶質溶解度後沉澱收集在分離槽之中；
5. 從分離槽中氣化回收的溶媒經過簡單過濾(未示於圖中)後，再次液化回收於工作儲槽中回收使用，並於分離槽中收集少量含有輔溶劑的污染物；
6. 清除完畢後的固體粉粒則以吊掛方式或真空攜帶方式離開清洗槽，再加以適當處理。

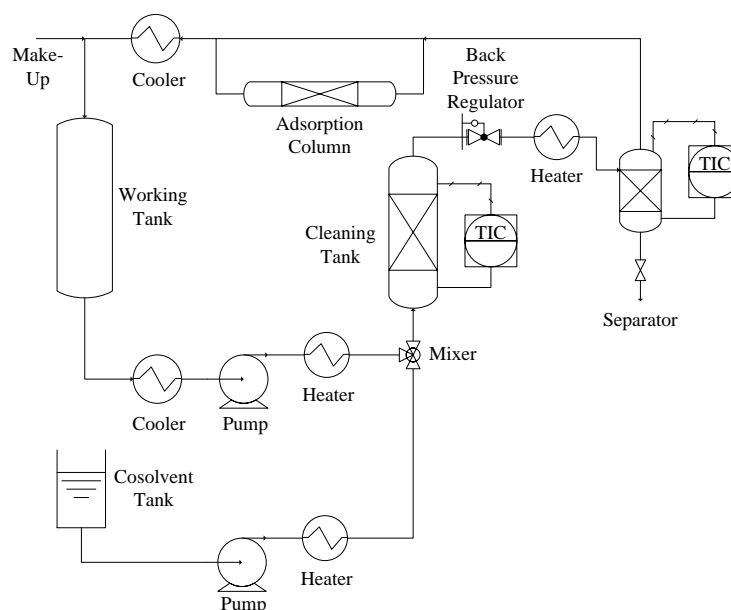


圖 3.5 超臨界流體清除系統流程圖

本計畫研究群(成大/金屬中心研究群)已擁有相當完善之研究工具以利計畫進行，不論在原料提供、儀器設備、場地配置、空間取得均極完備。本研究超臨界二氧化碳萃取實驗設備如圖 3.6 所示。其 CO₂ 增壓裝置最大操作壓力為 5000 PSI，萃取槽容量 0.8L，最大操作壓力 350bar，最大操作溫度 400 °C



圖 3.6 超臨界二氧化碳萃取實驗設備

3.5 預計可能遭遇之困難及解決途徑

預計本計畫可能遭遇的幾個主要問題，以及本計畫所採取的相應對策說明如下：

1. 戴奧辛樣品來源：本計畫將初步以中石化安順場，高濃度樣品為主，進行相關實驗分析。
2. 樣品分析成本與效率：由於戴奧辛分析需高解析微量分析，成本不低，且委託送樣分析尚需人力配合與上機安排。因此本計畫將盡可能事先與檢測單位溝通送樣時間，並安排最後效率之檢測樣品數目。
3. 樣品特性差異性：污染土壤樣品間之不均勻性可能存在。因此，相關參數求取時盡可能以相同批次土壤樣品均勻混合後測試，並予以妥善保管。

4. 由於設備屬高壓設備，依照勞工安全衛生法，本設備的操作人員須擁有操作證照，所以本計畫擬聘任擁有證照之專任助理一名擔任設備的操作人員。

第四章 工作內容及重要成果

章節摘要

本研究持續第一年度戴奧辛污染土壤為標的(中石化安順五氯酚工廠區)，深入討論其污染特性與應用超臨界流體萃取之可行性評估。為瞭解萃取過程土壤戴奧辛隨時間之變化情形，已建立戴奧辛污染土壤萃取曲線(4.1 戴奧辛污染土壤萃取曲線建立)，並選用 Sovova 動力模式進行模擬(4.2 反應動力模式建立與最佳萃取條件評估)，模擬所得結果顯示本研究的土壤中大約有 18% 的污染物是不容易被萃取出來。依據所建立的模式，可模擬不同起始濃度(50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg)土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的萃取曲線，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本計畫亦彙整相關超臨界萃取放大設計通則(4.3 超臨界萃取設備放大設計評估)，並探討相關操作限制因子(4.4 超臨界萃取操作限制因子)，加以統合於目前國內外實務操作之限制條件(4.5 超臨界流體萃取實務操作之限制條件)，以期能因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例。為進一步探討由實驗室規模放大後之差異，並確認所發展模式之應用性，本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗(4.6 放大設備萃取效益評估)。為作為後續放大後系統之參考，本研究已初步設計放大後實場 PFD 以及 PID(4.7 實場萃取單元系統設計)，奠立後續實務應用基石。戴奧辛污染土壤經萃取後，其土壤肥力是否受超臨界萃取影響，可否再利用之問題探討於(4.8 萃取後土壤再利用能力評估)一節中有所探討。最後，本研究已初步針對焚化飛灰探討其萃取效益(4.9 飛灰戴奧辛萃取評估)，實驗結果得知，本超臨界萃取技術確為可行之技術。

4.1 戴奧辛污染土壤萃取曲線建立

本研究持續第一年度戴奧辛污染土壤為標的(中石化安順五氯酚工廠區)，深入討論其污染特性與應用超臨界流體萃取之可行性評估。採集之樣品濃度高達管制標準(1,000 ng I-Teq/kg)之 500 倍左右(511,807 ng I-Teq/kg)，主要為 OCDF (Octa-chlorodibenzofuran)與 OCDD (octa-chlorinateddioxin)，OCDF 佔所有組成約 34%，OCDD 佔所有組成約 61%，二者合計共佔所有組成 95%。其次戴奧辛同源物主要化物為 1,2,3,4,6,7,8 的 HpCDF (3%)與 1,2,3,4,6,7,8 的 HpCDD (3%)。

承第一年度實驗結果得知，本超臨界萃取技術確為可行之技術，在溫度 120 °C 下、CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 10%、壓力 350 bar 下 3 小時萃取時間即可達約 98% 之去除效率。為瞭解萃取過程土壤戴奧辛隨時間之變化情形，建立萃取曲線，實驗初步收集不同時間(30、60、90、120、150、180)分離槽後之甲醇，分析輔溶劑中戴奧辛濃度，作為萃取動力曲線參考。然實驗分析結果顯示，輔溶劑中戴奧辛佔原污染土壤中戴奧辛比例極低，僅約 0.001%~0.02%，加以處理後土壤中殘餘戴奧辛比例，亦僅約 1.86%，如圖 4.1 所示。結果顯示可能大部分被萃取出來的戴奧辛於分離槽析出，僅極少部份溶於輔溶劑中，因此，無法以分析輔溶劑中戴奧辛濃度，建立萃取動力曲線。

因此為瞭解萃取過程土壤戴奧辛隨時間之變化情形，建立萃取曲線，本研究測試 3 種不同流速(CO₂ 流量= 15、30、60 g/mL)，每流速 3~4 點不同時間取樣(1、2、3 or 4 小時)，以批次方式分析土壤中之戴奧辛濃度，如圖 4.2~4.4 所示。結果顯示增加流速確有增進萃取效率之效果，而隨著萃取時間之增加，亦能增加萃取效果，但於較高流速下萃取時間越長所換來之萃取效率越低，顯示質傳限制而非溶解度限制為本萃取動力主要限制因子。圖 4.5~4.7 為固定萃取時間，比較不同流速之萃取效益，結果顯示萃取時間 2 小時以上，流速即無顯著影響，顯示 1 小時內所萃取之戴奧辛屬容易萃取之類型，時間長於 1 小時以上，此時加以增加超臨界二氧化碳萃取，限於質傳阻力，僅能緩慢增加萃取效率。

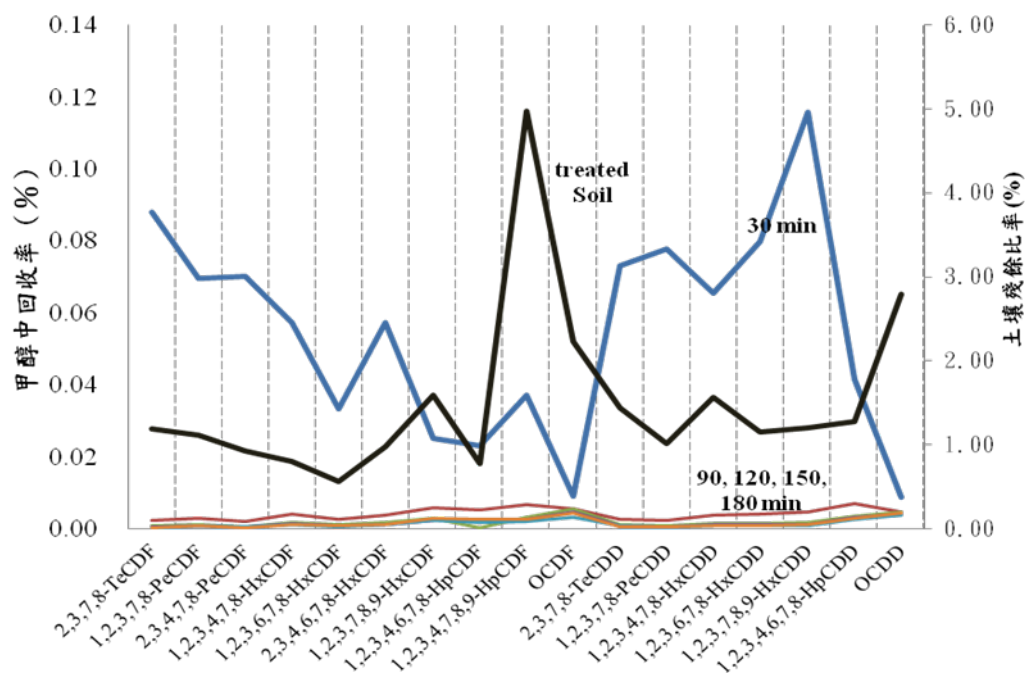


圖 4.1 輔溶劑中戴奧辛與處理後土壤中戴奧辛佔原污染戴奧辛比例
(CO₂ 30 g/mL，溫度 120℃，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

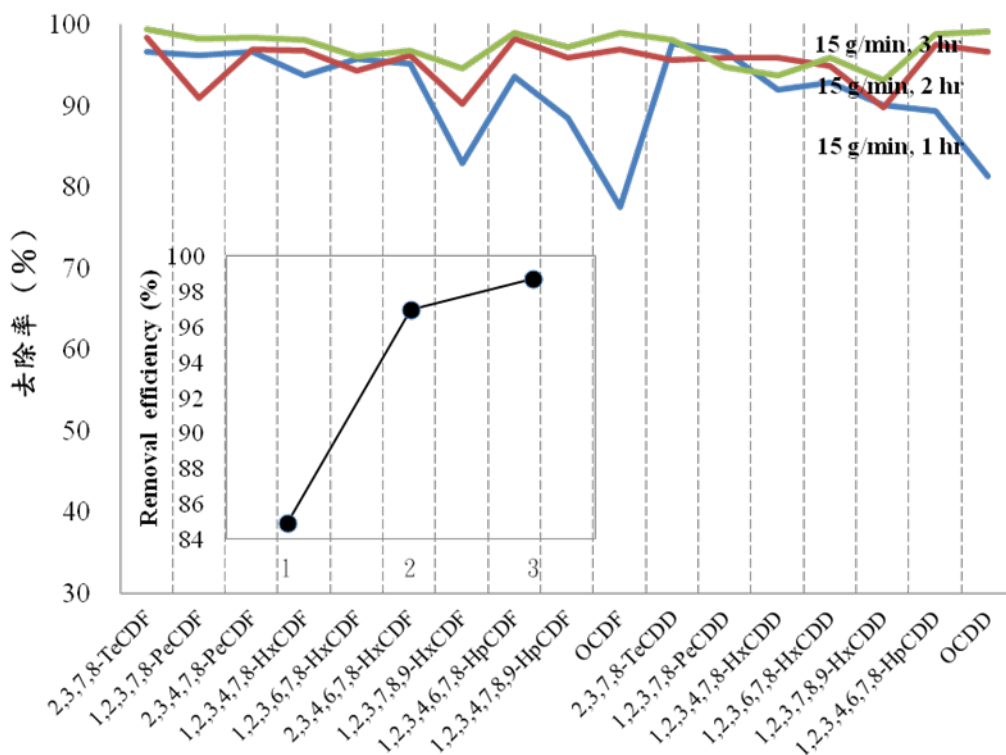


圖 4.2 CO₂ 流量= 15 g/mL 下不同萃取時間下土壤戴奧辛濃度
(溫度 120℃，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

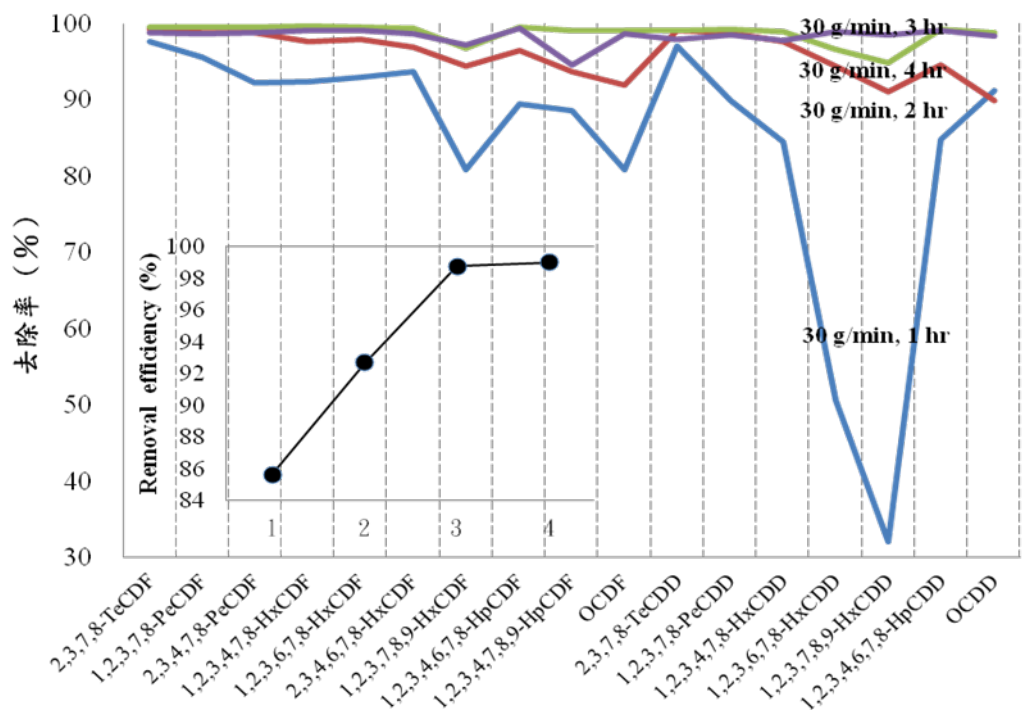


圖 4.3 CO₂ 流量= 30 g/mL 下不同萃取時間下土壤戴奧辛濃度
(溫度 120°C，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

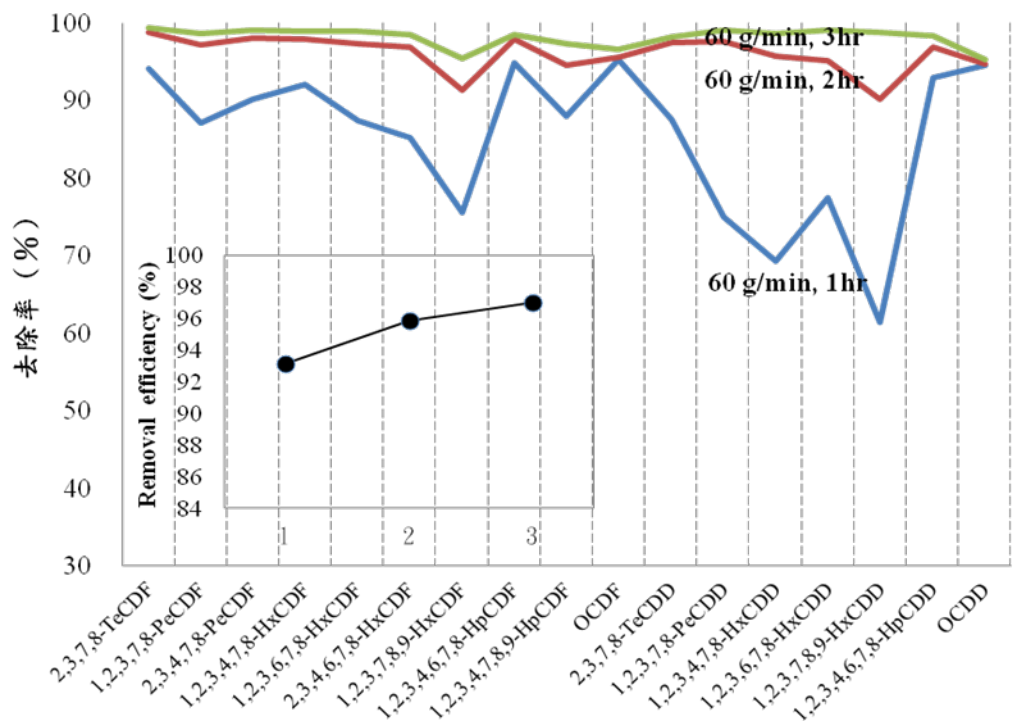


圖 4.4 CO₂ 流量= 60 g/mL 下不同萃取時間下土壤戴奧辛濃度
(溫度 120°C，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

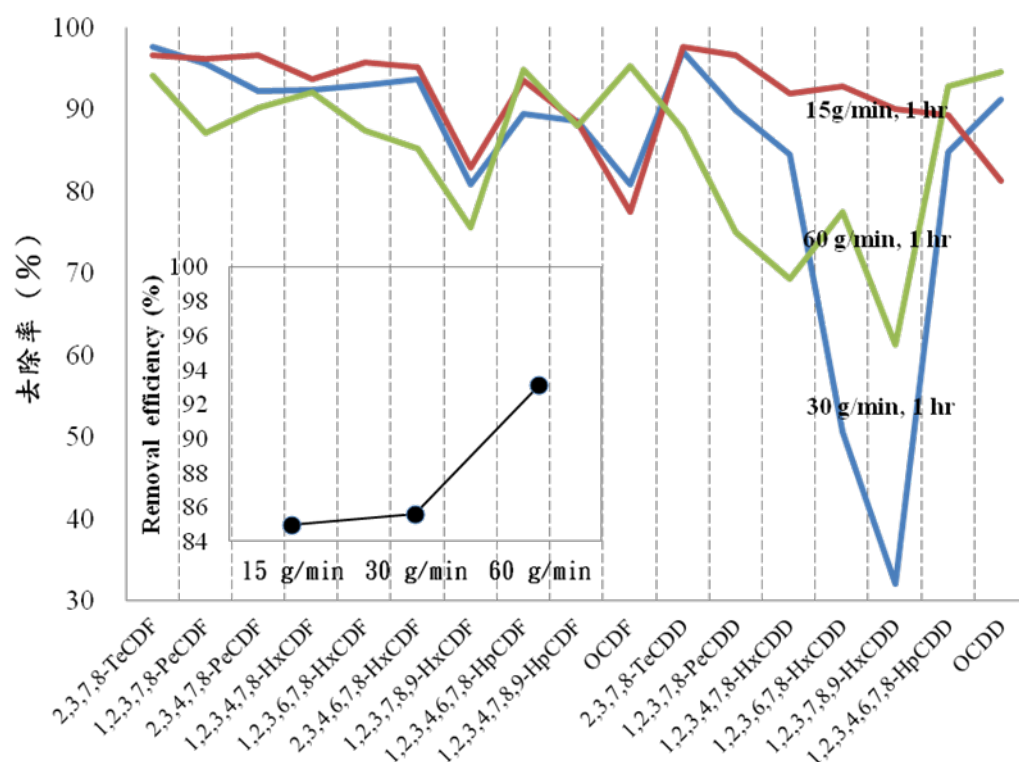


圖 4.5 1 小時萃取時間、不同流速下土壤戴奧辛濃度
(溫度 120°C，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

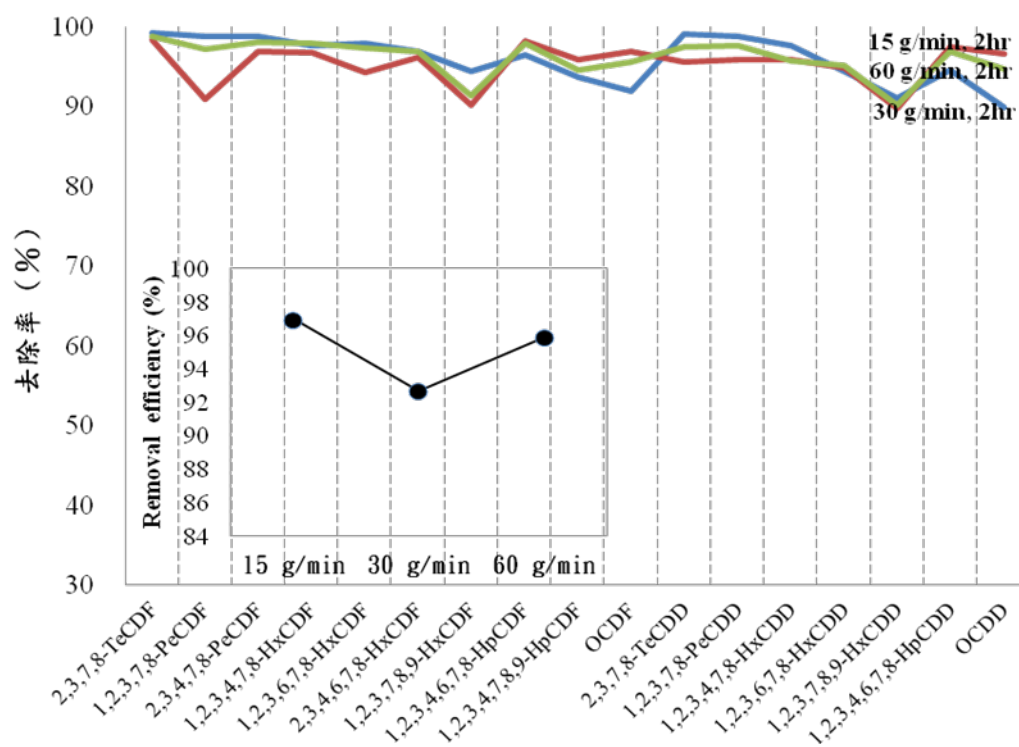


圖 4.6 2 小時萃取時間、不同流速下土壤戴奧辛濃度
(溫度 120°C，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

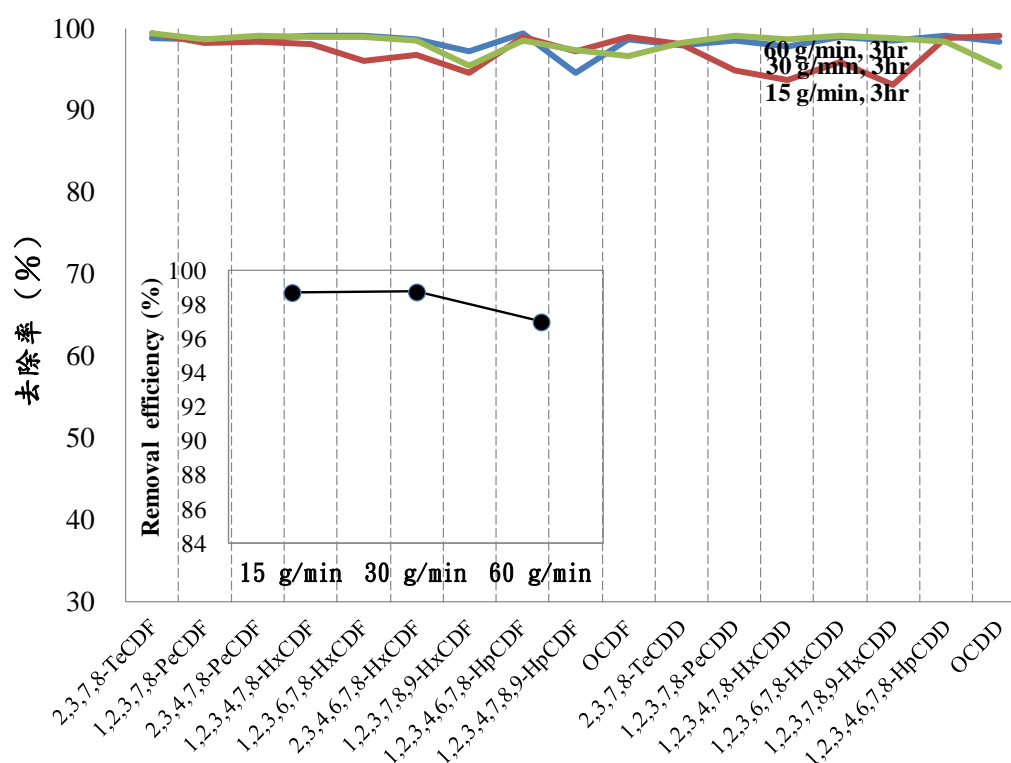


圖 4.7 3 小時萃取時間、不同流速下土壤戴奧辛濃度
(溫度 120°C，甲醇濃度 15%、壓力 350 bar)

4.2 反應動力模式建立與最佳萃取條件評估

本研究選用Sovova動力模式進行模擬(Sovova, 1994)，根據 Sovova 所作的假設，萃取過程主要可區分成三個階段：第一階段為較易萃取階段、第二階段為過渡階段、第三階段則為不易萃取的階段。表4.1為本次模擬所使用的參數，其中所有的參數的都相同，只有 $k_f a_0$ 會因為流速的不同而有所不同。所以，表4.1中三組不同流速實驗的 $k_f a_0$ 也不同。另外兩個主要參數， y_i 與 $k_s a_0$ 則不會隨著二氧化碳流速而改變。實驗結果與模擬所得到的計算結果則繪製於圖4.8中，圖4.9則為圖4.8的局部放大。圖4.8與圖4.9中的符號為實驗所得的結果，而實線、虛線、與點線則是由模擬所得到的結果。雖然本研究尚未獲得最佳化的擬合參數，但是初步的擬合結果顯示所採用的模式可以有效預測實驗結果。

由模擬所得參數顯示， x_k 與 x_0 的比值為0.18，所以本研究的土壤中大約有18%的污染物是不容易被萃取出來的。也就是說，大約18%的污染物與土壤之間有非常

強的吸附作用。因此推測，大約有82%的污染物在萃取的初期便已經被移除了。比對本研究的操作步驟(先以純二氧化碳建立系統溫度與壓力之後，再將輔溶劑泵入系統內)，推測可能有82%的污染物，在還沒有開始啟動輔溶劑進料之前，便已經被部份萃取出來了。當啟動輔溶劑的進料之後，大部份容易被萃取的污染物則在1小時之內，便完全被移除了。一小時之後的萃取，則主要在移除不容易被萃取的污染物。

本次研究所探討的操作條件，因為都是在相同的溫度、壓力、以及輔溶劑濃度之下，所以並不能提供溶解度數據的擬合。如果擬進一步利用本模式擬合出溶解度，則必須進行不同操作條件的調查，如不同溫度、壓力、或是輔溶劑濃度。或是，另外進行其它的實驗加以獲得溶解度的數據。至於 k_{sa} 則必須要有表面吸附的數據，例如以SFC進行戴奧辛在土壤表面的吸附行為之研究，才能有效估算出其在固體內的質傳係數。因為 k_{ra} 會隨著二氧化碳流速而改變，而在本研究的調查範圍之內， k_{ra} 與二氧化碳流速之間的關係如圖4.10所示。因此在相同溫度、壓力、輔溶劑濃度的操作條件之下，吾人可以有效預測出不同二氧化碳流速的萃取曲線。

表4.1 模擬實驗結果之參數

$k_f a_o : 0.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}(15 \text{ g/min});$ $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}(30 \text{ g/min});$ $5.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}(60 \text{ g/min});$ $k_s a_o : 6.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ $\rho : 691.86 \text{ kg/m}^3$ 載入重量 = 0.350 kg $\varepsilon : 0.4149$ $\rho_s : 1265 \text{ kg/m}^3$ $x_o = 3.121 \times 10^{-4}$ $x_k = 5.618 \times 10^{-5}$ $y_r = 1.414 \times 10^{-4}$
--

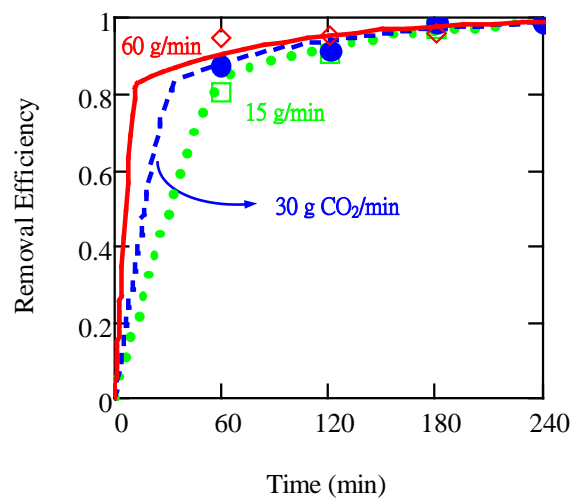


圖 4.8 實驗結果與模式擬合結果

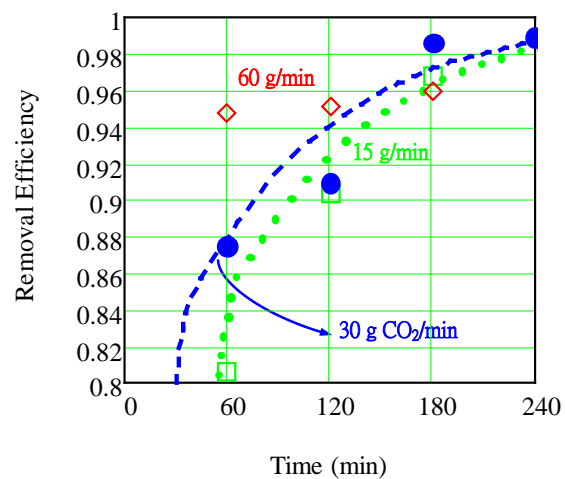


圖 4.9 高移除率的擬合計算結果

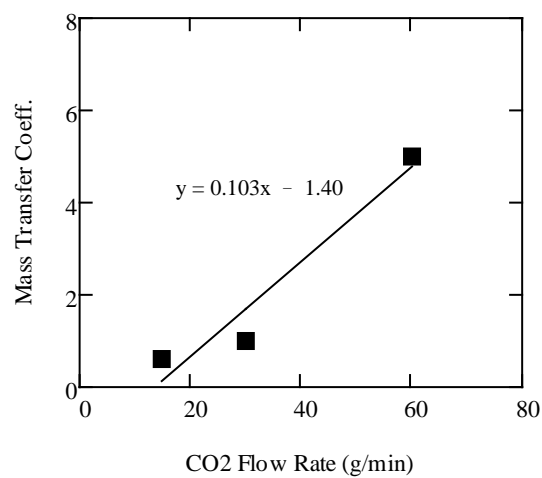


圖 4.10 二氧化碳流速與流體相之質傳係數的關聯

依據所建立的模式，吾人可以繪製不同起始濃度，50 萬、10 萬、5 萬 ng I-TEQ/Kg，的萃取曲線，如圖 4.11 所示。依據所預測的結果，吾人發現起始濃度愈低，愈容易被萃取出來，但在 10 萬奈克以下的土壤，其結果相近。如果要將三種不同汙染程度的土壤處理至法規標準(1000 ng I-TEQ/Kg)的程度，則其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min，如圖 4.12 所示。由於處理所需要的時間都在 3 小時以上，因此並不利於降低操作成本。由於萃取的主要關鍵在 x_k 與 ks_{ao} ，而這兩個參數並不容易單獨由改變操作條件加以改變。雖然增高萃取的溫度可以有效增加 ks_{ao} ，但是本實驗的溫度已經是 120 °C，如果再進一步提高溫度，則不論在能源消耗或是材料選用上都會造成困擾。如果嘗試以不同輔溶劑來改變 ks_{ao} ，則也有一定的可能。本研究先前的實驗結果指出，甲醇比異丙醇以及甲苯的效果更佳，推測輔溶劑種類的影響主要還是在固相的質傳係數。

因為改變操作條件並不能有效縮短萃取所需要的時間，但是吾人可以利用工程設計來加以克服。例如，利用咖啡豆去咖啡因的連續進出料設備，或是採取將數個萃取槽串聯的工程設計，然後每一段時間切換進出料口位置，以模擬連續逆向萃取的工程設計。前者的工程技術難度高，僅少數歐美大廠掌握有相關技術與經驗。後者的工程較簡單，可考慮加以利用。

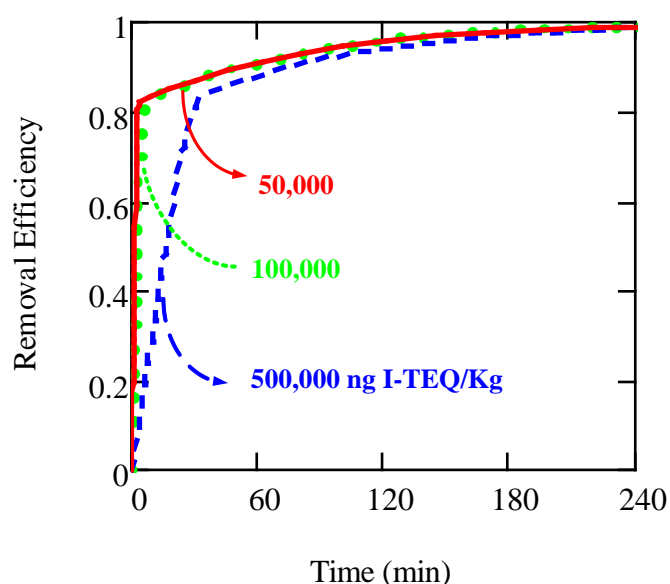


圖 4.11 不同汙染程度的預測結果

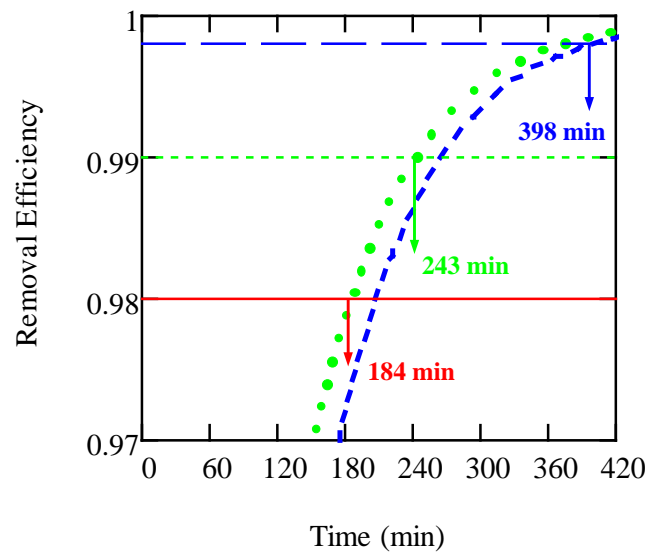


圖 4.12 不同汙染程度達到標準所需的時間

4.3 超臨界萃取設備放大設計評估

超臨界萃取放大設計通則需考量基本資料(specific basic data)、熱力條件(thermodynamic conditions)、質量轉換(mass transfer)、分離可能性(separation possibilities)、製程最佳化(process optimization)與適當元件之選擇與設計(selection and design of proper components)，其中基本資料與熱力條件兩項因子決定了萃取槽與分離槽的大小，而質量轉換因子決定了 CO_2 循環系統以及能源消耗量、熱交換器與配管系統的大小。

4.3.1 基本資料

超臨界萃取放大設計需考量之基本資料如下：

- 原料規格：包括基材與萃取物
 - ◆ 終端產品為基材(substrate)
 - ◆ 終端產品為萃取物(extract)
 - ◆ 總密度：最好 $> 0.25 \text{ g/cm}^3$
 - ◆ 粒徑：最好介於 $0.4\sim 0.8 \text{ mm}$ 之間
 - ◆ 水分含量
- 終端產品規格

- 工廠規模
 - ◆ 產量
 - ◆ 週期時間/批量：包括萃取處理時間和上下料時間
- 設廠地點與當地法規：建築、土地、環保、水電等等法令。

超臨界流體萃取設備成本與萃取槽容積有關，在同樣的容積下，分成三個槽體比使用一個槽體有較低的成本。由經驗歸納出以下的公式：

設備成本 = $C \times \ln VT - A$ ，其中 A 和 C 為設備常數，VT 為總萃取槽容積

最終產品規格會影響到製程參數條件如壓力、溫度、材料前處理等，而且可能需用到分餾分離或進一步的濃縮、純化、乾燥等處理。

工廠設置地點亦對機械結構有決定性影響，如地震頻繁地區；此外當地氣候條件亦對冷卻系統及電動機設計有極大影響。

4.3.2 熱力條件

超臨界萃取放大設計需考量之熱力條件如下：

- 相平衡(phase equilibria)計算
 - ◆ Peng-Robinson eq.：用於雙成份系統(binary system)。
 - ◆ Bender eq.：用於 CO₂ 密度之計算
 - ◆ Berechnung Kritischer data：用於 Cp(臨界點)之計算
- 溶解度(solubility)計算
 - ◆ Chrastil eq.：用於雙成份系統(binary system)。

至目前為止沒有任何溶劑萃取製程像 CO₂ 萃取一般極端地受到選擇性、相平衡、溶解度的影響，但是與其他對萃取物質具有絕對性溶解度的溶劑相比，CO₂ 的溶解度相當低。因此溶解度與溶劑比例之決定對於製程的經濟性相當重要。

熱力條件之模型已有許多文獻可參考，熟知的模型建構在三種方程式系統上：經驗狀態方程式(empirical equations of state)、半經驗狀態方程式及從組成成分熵值(entropy)導出的公式。半經驗狀態方程式用來套出雙成分系統，但須

先從實驗獲得溶質與溶劑的熱力學資料；但雙成分以上的系統其數學運算相當困難。Peng-Robinson 狀態方程式極適於用來描述單純的雙成分系統，且用於較大的壓力與溫度範圍。

當溶質的熱力學性質未知時，從聯合定律(association laws)導出的公式可用來修正實驗結果，Chrastil 方程式為最有代表性的。Chrastil 方程式在描述天然物質於稠相氣體中之溶解度平衡方面相當有用。

4.3.3 質量轉換

G. Brunner[1]提出針對固體原料萃取之質量轉換公式：

$$E = K_s \times A_s \times V_t \times \Delta C_m \quad (\text{kg/hr, 萃取量})$$

$$K_s = (2 + 1.1 \times Sc^{1/3} \times Re^{0.6}) \times D_{12} / d \quad (\text{m/sec})$$

$$Sc: \text{Schmidt 數} = \nu / D$$

$$Re: \text{Reynolds 數} = v \times d' / \nu \quad (\text{for } 3 < Re < 3000)$$

$$\nu: \text{CO}_2 \text{ 運動粘度} (\text{m}^2/\text{sec})$$

$$D_{12}, D: \text{擴散係數} (\text{m}^2/\text{sec})$$

$$d: \text{粒徑大小}$$

$$d': \text{萃取槽直徑}$$

$$A_s: \text{比接觸面積} (\text{m}^2/\text{m}^3) \text{ (specific interfacial area)}$$

$$V_t: \text{流體床體積(網籃體積)}$$

$$\Delta C_m: \text{平均濃度梯度} (\text{kg}/\text{cm}^3) (\text{mean concentration gradient}; \text{被萃取物在原料中和在 CO}_2 \text{ 中之濃度差異})$$

欲提高質量轉換率，提高擴散係數和降低粒徑大小為較經濟作法：減小粒徑可縮短擴散距離因而提高擴散係數，同時又能增加比接觸面積 A_s 。然而粒徑不能太小否則會造成開流道(channeling)問題，即 CO_2 流體從顆粒旁通過卻不進入顆粒內，無法達到萃取作用。

作質量轉換率計算的主要目的為找出最佳的溶劑質量流量(mass flow rate)以獲得最高的萃取效率，換言之，在最短的萃取時間內以最少的能源獲得最大產出。

4.3.4 分離可能性

- 分離條件：壓力、溫度或密度
- 萃取物收集方法
 - ◆ 吸附法(adsorption)
 - ◆ 吸收法(absorption)

經過萃取的溶質在分離槽(separator)中與流體分離，可採用等溫減壓法以降低流體密度從而降低其溶解度，萃取的溶質即析出在分離槽底部，如圖 4.13 之流程圖所示。經分離後的流體經過回收系統循環再使用。

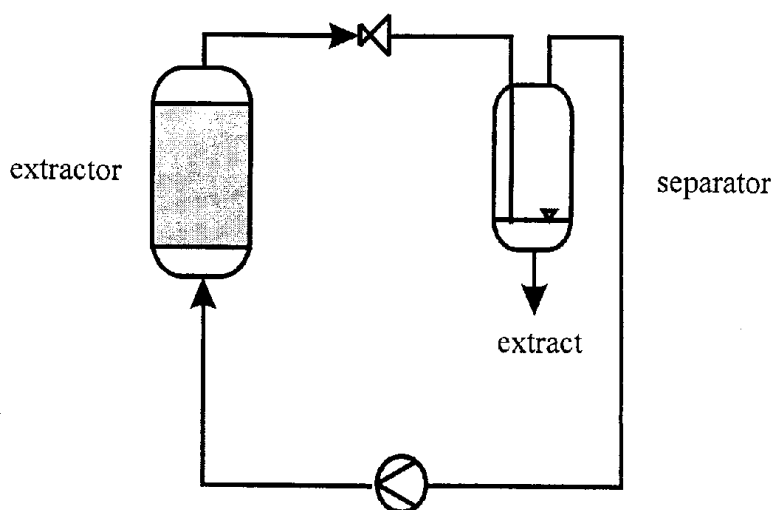


圖 4.13 等溫減壓法

4.3.5 製程最佳化

- 幫浦製程
- 壓縮機製程
- 能源消耗量：由 T-S 圖計算得知

在 T-S(溫度-熵)圖上畫製程循環其實有相當多的可能性，目前已有軟體用來計算製程能源與成本，只要輸入萃取與分離的條件即可，藉此輔助可找出最佳化的製程。總括而言，製程循環(process cycle)其實只有幫浦(pump)製程及壓

縮機(compressor)製程兩種。

4.3.6 適當元件之選擇與設計

- 萃取槽(extractor)、分離槽(separator)、CO₂ 貯存槽(storage tank)
- 高壓幫浦(high pressure pump)
- CO₂ 壓縮機(compressor)
- 閥類(valves)、接頭(fittings)、管件(pipes)
- 過濾器(filter)
- 自動控制元件

一般而言，有上述的萃取曲線，就可以預測萃取行為。放大設計可以表面速度(superficial velocity)、萃取劑對土壤重量、質傳動力參數來等似放大，Alonso 等人(2002)曾建議之放大設計流程如圖 4.14 所示。一般該預測之曲線不會隨萃取槽的大小而有所改變。但該曲線可能會隨著土壤不同而有所不同，所以土壤如何分類很重要。del Valle 等人(2004)發現放大後出現萃取槽內不均勻流動導致萃取槽與分離槽間之流體延散性增加，造成分離效果降低，原因可能來自溶劑黏滯性、孔隙大小與大粒徑填充物顆粒（顆粒粒徑/萃取槽內徑<10）所造成。一般放大設計上遭遇之問題有(a)隨著放大之後，可能因萃取槽之設計造成短流等流體不穩定現象，動力性質改變。Berna 等人(2000)發現利用矽藻土與進流處可使進流更加均勻。(b)放大後熱傳效率不佳;

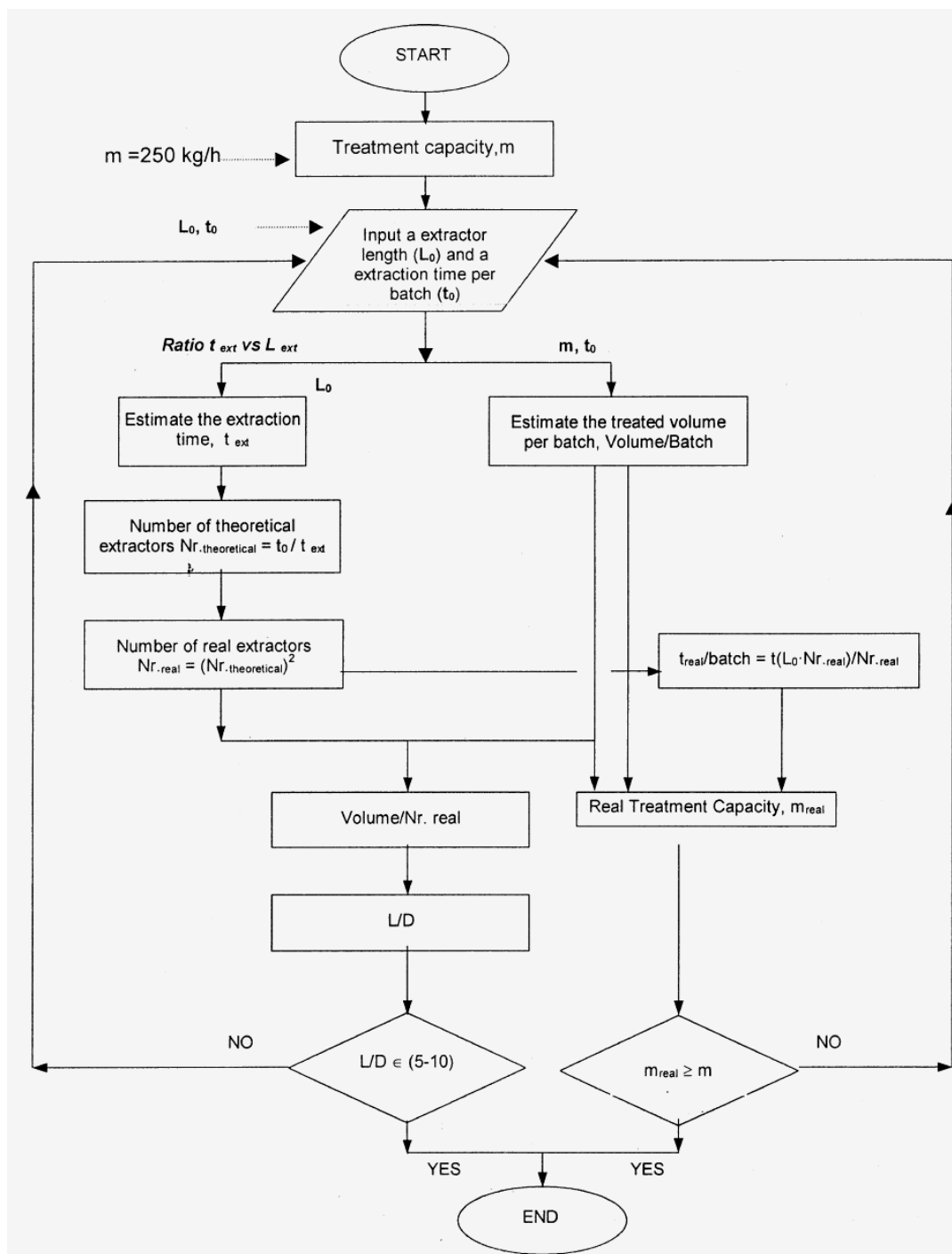


圖 4.14 超臨界萃取放大設計流程圖(Alonso 等人，2002)

4.4 超臨界萃取操作限制因子

使用超臨界流體作為萃取介質的基本原理為物質在壓縮氣體中的溶解度與相平衡。首先被萃取物必須能溶解在超臨界流體中，再利用改變壓力與溫度而獲得廣範圍的溶解度與相平衡變化。除了溶解度外，質量轉換亦扮演重要的角色，圖 4.15 顯示典型的萃取量與萃取時間的關係圖。剛開始時萃取效率取決於溶解度，因此較高的壓力有較大的密度，也就有較高的溶解度；同時提高溫度也能獲得較高的溶解度，因為在高壓下提高被溶解物的蒸氣壓比起密度的降低有更大的效益。第二階段的萃取來自於擴散作用，而此作用需要相當長的萃取時間。因此在某一萃取量要求下，在溶解度範圍內找出適當的萃取溫度以符合萃取時間的要求，為設計前必須先獲得的資訊，而類似圖 4.15 之曲線通常透過實驗數據而繪製出來。

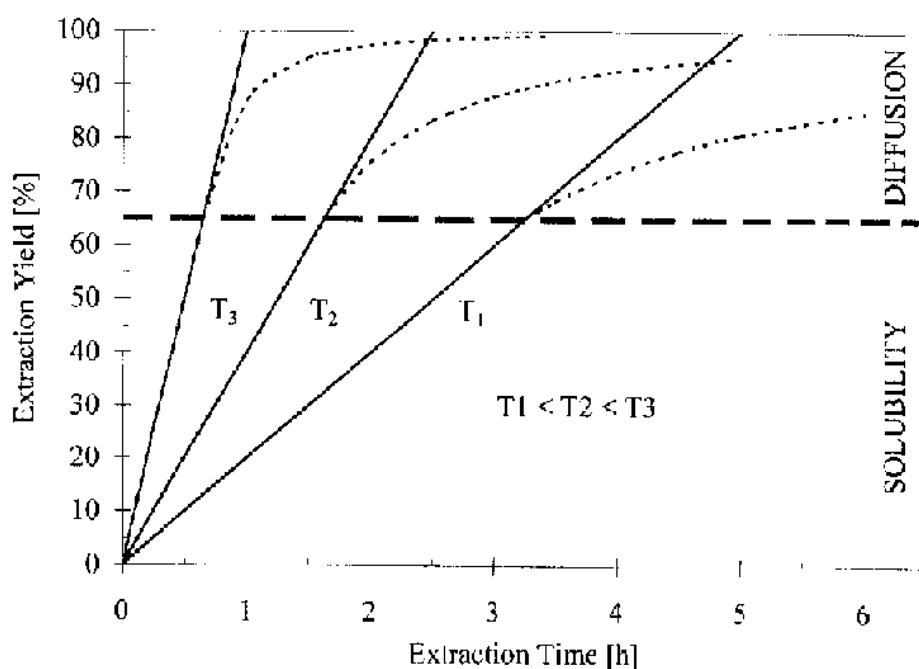


圖 4.15 萃取線趨勢圖

當超臨界溶劑(如 SCCO_2)的溶解度太低時就須考慮使用輔溶劑(co-solvent; 亦稱修飾劑 modifier; entrainer 等)，添加微量的輔溶劑可促進萃取效率並縮短萃取時間。通常萃取製程可用的輔溶劑為對人體無害的乙醇或水，一方面由於輔溶劑改

變了流體的極性(polarity)因而大幅提高對極性溶質的溶解度，比提高壓力來得有效；另一方面所謂的基材修飾劑(matrix modifier)用來影響存在於固體基材中化合物之可萃取性，典型的例子為咖啡豆中咖啡因之萃取，咖啡因雖可溶解在 SCCO_2 中，但因咖啡因與咖啡豆中基材之結合強固而不易萃取，此時需採用水飽和的 CO_2 ，水扮演著基材修飾劑的角色。

總括而言，影響超臨界流體萃取之限制因子包括溶解度(萃取標的物的極性、分子量大小、細胞破壁、溫度、壓力等)、 CO_2 流量/kg 原料、添加輔溶劑比例等。

4.5 超臨界流體萃取實務操作之限制條件

4.5.1 批量密度

在高壓製程中大萃取槽容積意味著高成本，因此宜儘可能限制容積大小。其中原材料的批量密度(bulk density)為主要影響因素。表 4.2 列出不同原材料的批量密度比較：

表 4.2 不同原材料的批量密度比較表

材料別	批量密度 (kg/m^3)	材料別	批量密度 (kg/m^3)
Pepper(胡椒), ground	470	Camomile(甘菊)	175
Paprika(紅辣椒), ground	450	Laurel(月桂), ground	130
Caraway(香菜), ground	400	Vanilla(香草), ground	350
Coriander(胡荽), ground	400	Mace(肉荳蔻皮), ground	450
Clove(丁香), ground	450	Nutmeg(肉荳蔻仁), ground	470
Juniper(檜木), ground	400	Ginger(薑), ground	450
Cardamom(荳蔻), ground	370	Rice(米)	820
Rosemary(迷迭香), ground	360		

經研磨過的原材料其平均粒徑最好在 0.4~0.8 之間。小粒徑者雖有利於質量轉換、降低流體床速度，但會阻塞過濾器而且有開流道(channeling)現象。批量密度在 $200\sim 250\text{kg/m}^3$ 者最好壓成塊狀，因其會破壞細胞組織而減少質量轉換的阻力。例如啤酒花的批量密度在壓製成塊狀後從 150 提升到 500 kg/m^3 ，因而提

高產量。

4.5.2 含水率

另一影響萃取結果的因素為水分含量。以香辛料、藥用植物等而言，水分含量以 8~15% 為宜；水分太高則少量的水及/或極性物質會一起被萃取出來。水分含量太低則造成細胞結構乾扁，阻礙擴散減少產量。最佳的水分含量乃透過萃取實驗得知，例如紅茶的最佳水分含量為 20~27%，生咖啡豆為 35~45%，稻米(去除農藥)為 15~20%。紅辣椒萃取則水分含量越低越好，因為水分太多會聚集在 CO₂ 出口端而阻塞過濾器。迷迭香的萃取，若其水分含量高則獲得固態結晶狀的萃取物；若含有高含量的揮發性植物油(essential-oil)則可獲得黏稠狀、褐色的均質產物，在此揮發性植物油扮演運輸者(entrainer)的角色。

4.5.3 進料方式

進料方式視標的物(處理後之原料 vs. 萃取物)、原料特性、自動化需求等而有所差異。一般乾式進料為間接式，待處理原料先置入內槽中，再將內槽置入萃取槽作萃取。完成萃取作業後再將內槽取出，清除內槽中處理後之原料，再放入新原料。通常標的物為萃取物者以此方式設計，待處理原料可進行各種前處理(破壞組織結構)以獲得最佳萃取產率。

當標的物為處理後之原料時，不希望對原料進行任何外觀上的破壞，原料多為直接置入萃取槽中，亦可先置入內槽再放入萃取槽，端視原料特性(粒度、孔隙度、可堆疊性等)而定。國外已量產工廠如去除咖啡因的紅茶或咖啡、添加防腐劑之木材、去除 TCA 之軟木塞，以及國內去除農藥之淨米廠等，均為捨棄內槽直接進料方式。

在自動化需求上，間接式進料的內槽必須從上方進出萃取槽，而直接式進料大多設計成上方進料、下方出料。直接式進料的設計難度較高，因為原料直接與萃取槽壁、底蓋接觸，底蓋承受壓力與重量以及增加對密封圈的磨耗風險，各廠均有獨特的設計 know-how。

4.6 放大設備萃取效益評估

為進一步探討由實驗室規模放大後之差異，並確認所發展模式之應用性，本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗(放大之萃取槽設備如圖 4.16)。6 升萃取槽設備流程圖如圖 4.17 所示。系統主要設備為 CO₂ 增壓裝置、萃取槽、加溫設備、氣液分離槽與高壓泵，設備規格如表 4.3 所示。



圖 4.16 6 升萃取槽照片

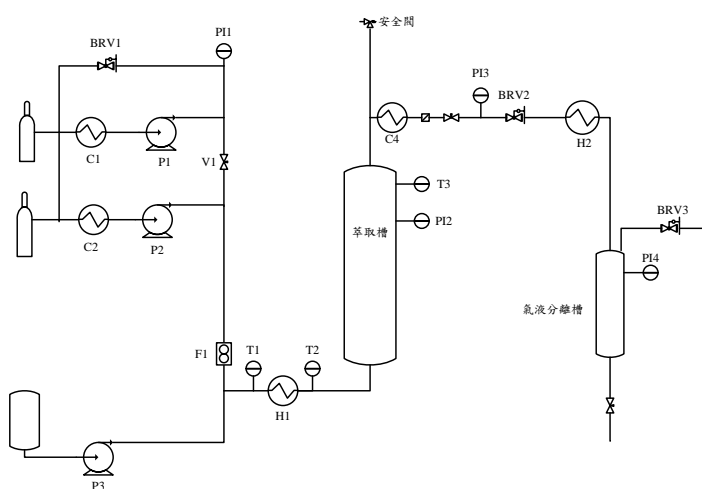


圖 4.17 6 升萃取槽設備流程圖

表 4.3 設備規格表

設備組件名稱	規格及廠牌	數量	說明
CO ₂ 增壓裝置	自組設備 最大操作壓力 5000PSI 最大流速 3L/hr	1	提供系統 CO ₂ 來源以及增壓
萃取槽	容量 6L 117 mm ID X 558 mm L 最大操作壓力 6000 PSI 最大操作溫度 120 °C	1	放置萃取樣品
高溫爐	育輝電熱 7700W	1	預熱萃取流體
冷卻水循環系統	自組設備	1	冷卻萃取後之流體
熱水循環系統	自組設備 550W	1	加熱降壓後之萃取流體
背壓閥	TESCON 6000PSI	1	調整系統壓力
流量計	EXPERT 6000PSI	1	提供 CO ₂ 流速讀值
氣液分離槽	800 mL 5000 PSI	1	萃取後流體進行降壓，CO ₂ 氣化與萃出之戴奧辛/共萃取劑分離，分離槽底部進行萃餘液取樣。
高壓定量泵	HITACHI 最大操作壓力 5960PSI 最大流量 9.999mL / min Constant pressure:290~5600PSI at 0~5mL / min	3	系統輔溶劑進料用。

萃取槽體積為 6 升，約可放置 5 公斤之土壤。實驗時，可能由於現地土壤之異質性高，所取的土壤樣品戴奧辛濃度為 271 萬 ng I-TEQ/kg 與先前取樣戴奧辛濃度 51 萬 ng I-TEQ/kg 差異頗大，實驗結果如表 4.4 所示，整體去除率約 70%。超臨界二氧化碳萃取戴奧辛土壤實驗過程中，期間發生 2 次萃取槽出口的過濾器堵塞，以及 1 次的背壓閥堵塞，可見土壤樣品處理過程中，前置過濾裝置之重要性。將 1 升與 6 升萃取槽實驗結果比較，如圖 4.18 所示，可見萃取效率降低不少。為探討放大後整體去除率下降之原因是否因萃取槽內的土壤發生 channeling 的現象，因此導致萃取不完全，或是質傳因素限制，遂進行後續分析。

因放大後之二氧化碳流速不同，為探討質傳因素，重新繪製質傳係數的校正曲線(圖 4.10)，改成對 superficial velocity(體積流速除以空管截面積)作圖得以下校正方程式，如圖 4.19 所示。因為放大實驗的體積流速為 $3.214 \times 10^{-6} \text{ (m}^3\text{/s)}$ ，所以 superficial velocity 為 $3.007 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 。帶入校正公式得質傳係數為 1.447×10^{-6} 。因為土壤的戴奧辛濃度改變，所以 x_0 改變。本次的土壤，其戴奧辛濃度為前次的 4.71

倍左右。所以 x_0 更改為 1.470×10^{-3} 。其餘參數不變(如表 4.1)，繪製新的萃取曲線。為了方便表達與比較，將的時間橫軸改成 q (每公斤土壤所流經過的二氧化碳重量)，可得到實驗模式擬合結果圖 4.20。由圖 4.20 可知，實驗模式擬合結果偏差不大，可證明放大後，本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。

表 4.4 放大實驗處理前後戴奧辛分析結果

		原始土壤	放大實驗
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	ng I-TEQ/ g	2710000	807000
2,3,7,8-TeCDF	ng/g	32929	633
1,2,3,7,8-PeCDF	ng/g	12439	384
2,3,4,7,8-PeCDF	ng/g	31866	952
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ng/g	294613	26370
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ng/g	223074	8220
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ng/g	219001	13616
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ng/g	7827	493
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ng/g	73723135	9885014
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ng/g	1700176	259344
OCDF	ng/g	421675745	183975186
2,3,7,8-TeCDD	ng/g	5647	232
1,2,3,7,8-PeCDD	ng/g	80718	2263
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ng/g	104682	6758
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ng/g	1175406	51592
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ng/g	243455	14344
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ng/g	69456822	13787818
OCDD	ng/g	548600899	369216607

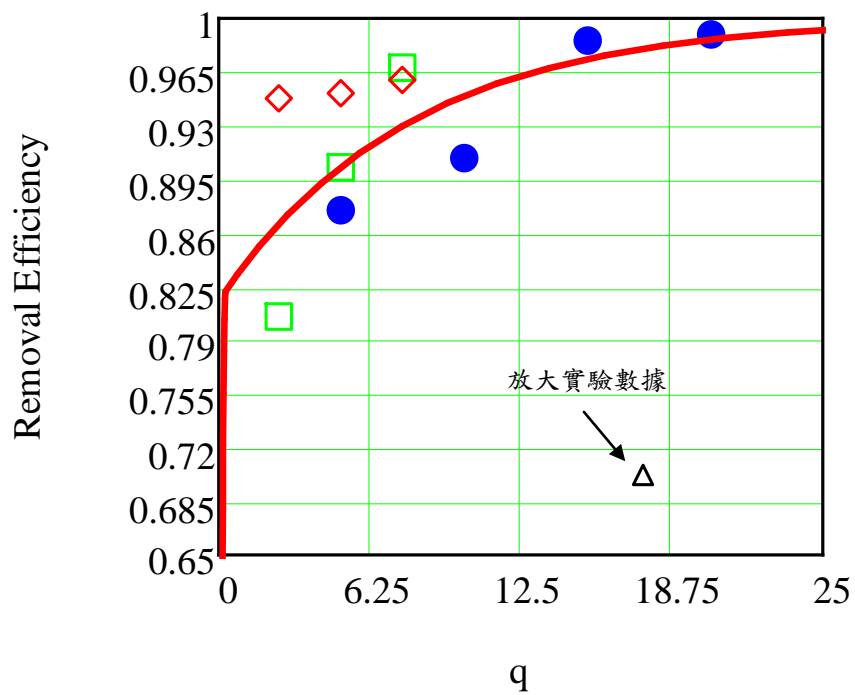


圖 4.18 1 升與 6 升萃取槽實驗結果

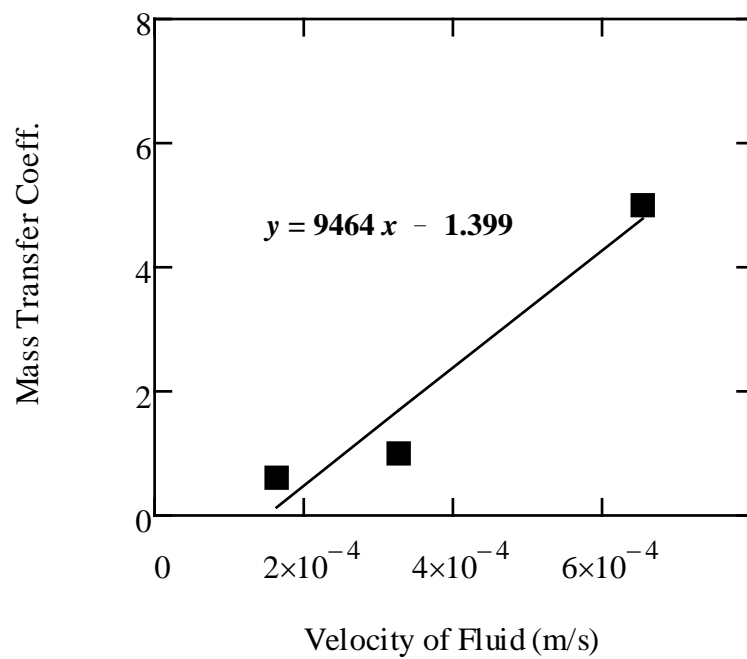


圖 4.19 流速與流體相之質傳係數的關聯

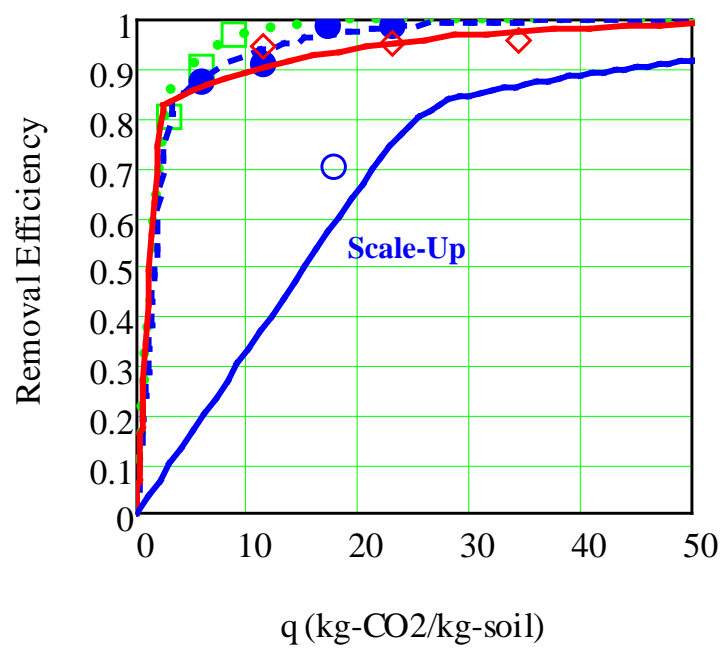


圖 4.20 1 升與 6 升萃取槽實驗模式擬合結果

4.7 實場萃取單元系統設計

本計畫設計完成萃取單元的 PFD(process flow diagram)以及 PID(piping and instrument diagram)規劃，如圖 4.21 及圖 4.22 所示。主要零組件如下，設備規格見表 4.5。超臨界流體萃取裝置主要包括流體來源、高壓幫浦、萃取槽、控溫設備、壓力調控裝置、分離收集裝置等六部分。經由高壓幫浦加壓流體至臨界壓力之上，再經由加熱器將流體升溫到臨界溫度之上，並將流體導入萃取槽中，控溫裝置控制萃取時的溫度(臨界溫度以上)，限流器(或背壓閥)於收集萃取物時能維持系統的壓力、分離收集裝置收集萃取物並回收二氧化碳。本計畫所設計的超臨界流體清除設備，其一般操作步驟如下：

1. 將受污染物載入清除槽中；
2. 由工作儲槽流出的二氧化碳經過預冷、加壓、加熱，並選擇性地與界面活性劑或萃取劑混合後進入第一清除槽中；
3. 溶有輔溶劑的超臨界流體首先將吸附在土壤表面的有機物溶解；
4. 被超臨界流體所清除出來的污染物，經過超臨界流體的洩壓降低溶質溶解度後沉澱收集在分離槽之中；
5. 從分離槽中氣化回收的二氧化碳經過簡單過濾後，經冷凝再次液化回到工作儲槽中回收使用，並於分離槽中收集少量含有輔溶劑的污染物；
6. 當第一清除槽將土壤的污染物清洗完畢並降壓到常壓後，開啟第二清洗槽進建壓並行清洗土壤，當第二槽清洗完畢後再以第三清洗槽清洗土壤。
7. 清除完畢後的固體粉粒則以吊掛方式或真空攜帶方式離開清洗槽，再加以適當處理。

系統測試

完成系統組裝與試運轉後；系統試運轉條件如下：

1. 系統耐壓測試:
系統壓力 350bar，持壓 2hrs，壓力變化在 $\pm 3\%$ 內
2. 系統升溫試運轉測試

系統壓力 310bar，CO₂ 流量為 10000L/hr，加熱器度設定 150℃，反應器溫度設定 200℃，30mins 後反應器內溫度達 167℃。

本研究之規劃年處理量 10,000 m³ 的超臨界二氧化碳設備，預計每天操作 24 小時，每年操作 330 天，每天可以處理 30.3 m³ 的污染土壤。若以目前最佳推估之操作條件下(350bar, 15%MeOH, 120℃)初估平均處理成本約每方 4,000~5,000 新台幣。其成本與焚化處理動輒上萬之處理成本極具競爭潛力。

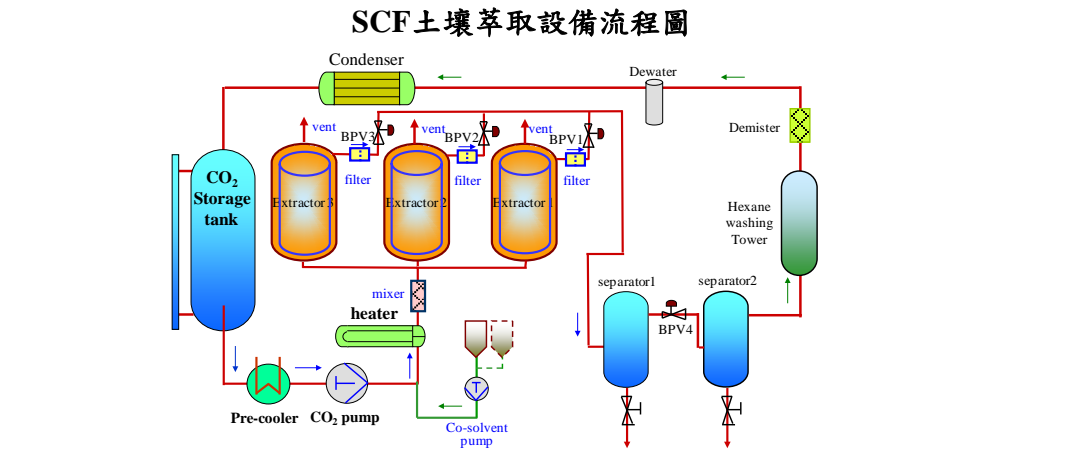


圖 4.21 超臨界二氧化碳萃取 PFD 圖

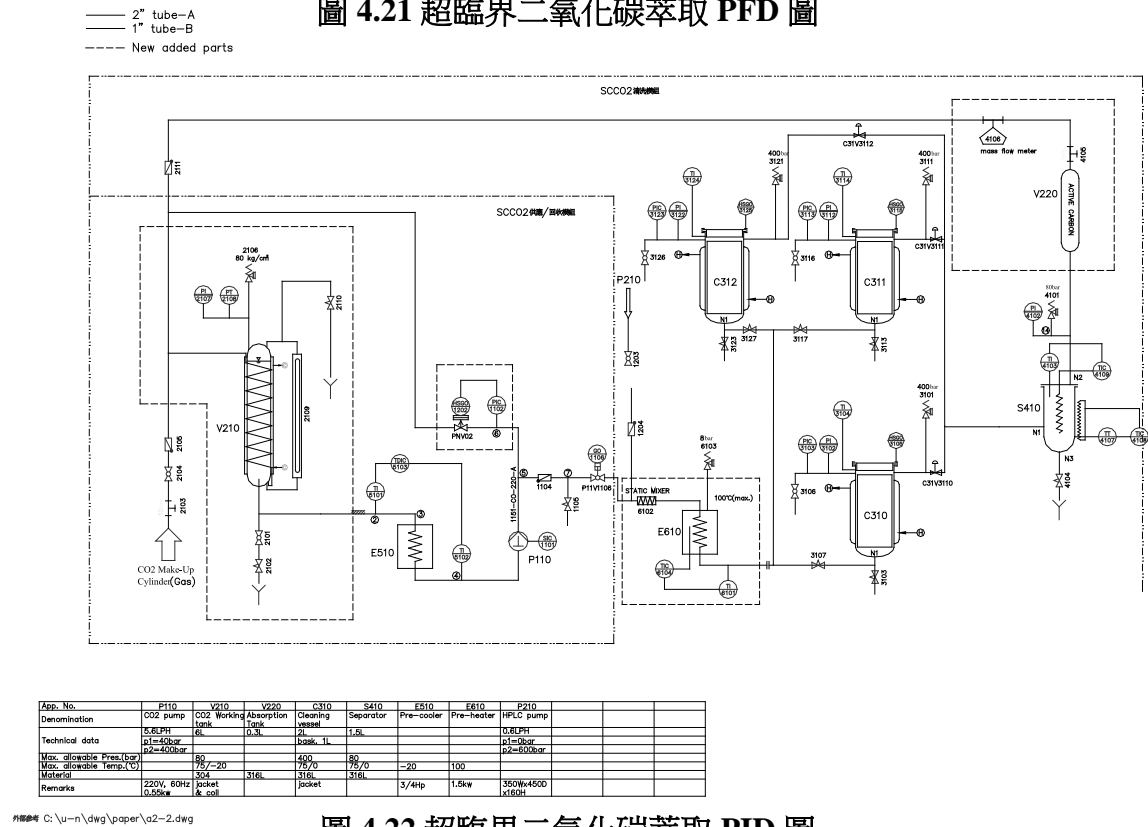


圖 4.22 超臨界二氧化碳萃取 PID 圖

表 4.5 放大實驗超臨界設備規格

最高設計壓力 P_d	400bar 水壓測試 600bar
最高操作壓力 P_o	360bar
最高設計溫度 T_d	175°C , >100°C 熱媒油; <100°C 熱水
最高操作溫度 T_o	150°C
CO ₂ 最大流量	10000 LPH , 變頻器調控範圍 25~100%
萃取內槽容積	500L , 附 5 μ m 過濾網
操作條件設定	P, T, Q, t , 各槽體 P, T 可設定
過濾器	2 μ m
背壓閥	耐壓 450bar
感測元件	壓力、溫度、質量流量計、位置
顯示器	壓力錶、螢幕
控制系統	PLC+彩色觸控螢幕
排氣系統	集中排放(銜接工廠廢氣處理設備)
控制閥	6000psi 氣動球閥; 閥體 316SS
管配件	6000psi; 316SS
機架	方形管烤漆
機械式安全裝置	安全閥+(爆破片); 壓力傳感器
電子式安全裝置	Interlock system+warning system
週邊設備	冰水機、熱水機、熱媒油機、CO ₂ make-up system
工安檢查	含槽體設計製造所有檢查、竣工檢查

4.8 萃取後土壤再利用能力評估

為探討萃取後土壤再利用能力，於四不同萃取條件下進行土壤二氧化碳超臨界萃取後，分別進行土壤中戴奧辛濃度與土壤肥力之分析。試驗污染場址土壤條件及戴奧辛去除率如表 4.6 所示。由表可知四不同操作條件下，戴奧辛去除率由 92.5~98.8%，去除效率甚高。然四不同操作條件下之 pH、導電度及陽離子交換能力(CEC)與處理前之變異度如圖 4.23(a)所示。其中 pH 萃取後皆呈現降低趨勢，最大差異度可降低約原來土壤之 15%。導電度及 CEC 則維持在 10% 差異之內。總體而言，土壤之 pH、導電度及 CEC 差異不若戴奧辛變化大。

土壤中之有效磷、有效鉀、有效鈣與有效鎂為土壤肥力重要指標。四不同操作條件下之有效磷、有效鎂與戴奧辛呈現一致之趨勢，顯示隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，如圖 4.23(b)所示。其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。有效鉀、有效鈣則呈現在 15% 差異度之內，總體而言，有效鉀、有效鈣無顯著變化。

土壤中八大重金屬(其中 Cr、Cd 濃度低於偵測極限，故未呈現)濃度之趨勢如圖 4.23(c)所示。除汞元素外，其他趨勢較無一致變化，原因可能為其濃度皆接近偵測極限，故有一點差異即有顯著變異。土壤中汞濃度與法規標準(20 mg/L)最為接近，其他皆遠低於法規標準。土壤中汞濃度與戴奧辛變異，除了第 4 條件外，有較為一致之趨勢，顯示溫度造成土壤中汞濃度之影響較大。

表 4.6 試驗污染場址土壤條件及戴奧辛去除率

CO ₂ 流量：30g/min; 壓力：350 bar			
	80℃	100℃	120℃
甲醇 10%	條件 3 (95.9%)	條件 2 (96.4%)	-
甲醇 15%	條件 4 (92.5%)	-	條件 1 (98.8%)

*四批次之試驗(條件 1~4)，批號後之刮號為戴奧辛 I-TEQ 為基準去除率

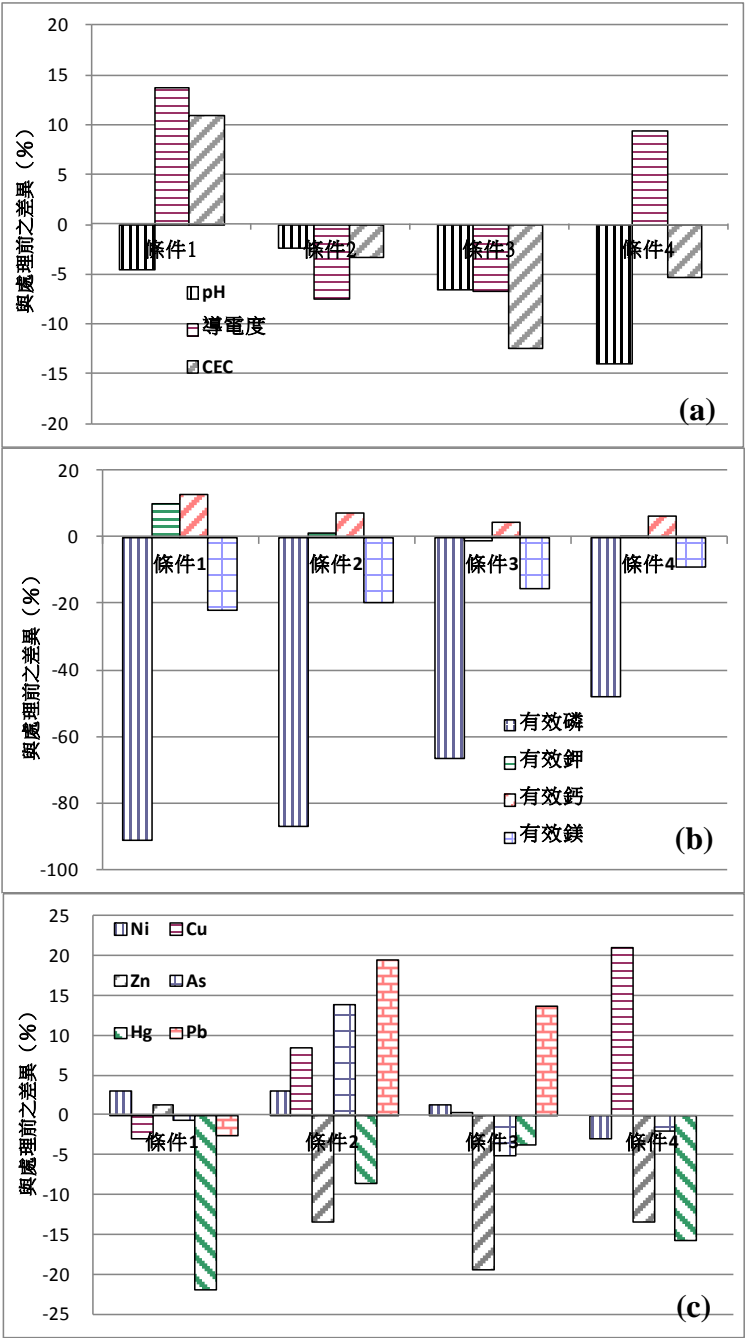


圖 4.23 超臨界二氧化碳萃取前後土壤性質變異度

4.9 飛灰戴奧辛萃取評估

2010 年度 24 座大型都市垃圾焚化廠共計焚化處理廢棄物達 623.5 萬公噸，產生底渣 99.3 萬公噸及飛灰處理衍生物 30.2 萬公噸，其中飛灰處理衍生物產量約佔焚化垃圾量之 4.8%，因焚化飛灰性質較具危害性，且現階段推動再利用條件尚未臻成熟，故現均依法予以固化穩定化處理至符合溶出標準規定後送至掩埋場處置。雖同樣受戴奧辛污染之介質，在萃取條件相同下，可能受不同介質之顆粒粒徑、有機質含量、甚至是不同有機質成分之影響，而有不同之萃取動力。為探討不同基質之影響，本研究擬以焚化飛灰探討其萃取效益之異同。之異同。

本研究飛灰處理前戴奧辛分析結果如表 4.7 所示。原始飛灰戴奧辛濃度高達 6.49 ng I-TEQ/g，約為法規標準之 6~7 倍 (1 ng I-TEQ/g)。本超臨界二氧化碳萃取飛灰之操作條件初設為、CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 5%、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，探討不同溫度(40、80、120℃)對於戴奧辛萃取效率之影響。實驗結果如圖 4.24 所示，可達約 70~85%之去除效率，顯示超臨界二氧化碳萃取技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術，且溫度為影響超臨界二氧化碳萃取飛灰中戴奧辛之關鍵因子。另比較 CO₂ 流量 30g/mL、溫度 80℃、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，探討甲醇濃度(5、15%)對於戴奧辛萃取效率之影響。實驗結果如圖 4.25 所示，可達約 80~83%之去除效率，顯示輔溶劑甲醇濃度非為超臨界二氧化碳萃取之關鍵因子。

利用線性迴歸將上述實驗條件繪成圖 4.26，可知隨著溫度增加，飛灰中戴奧辛萃取效率可顯著提升，然輔溶劑之增加雖亦可增進飛灰中戴奧辛萃取效率，但其效率有限。比較土壤中戴奧辛與飛灰中戴奧辛之萃取條件，土壤中戴奧辛萃取時萃取效率隨著輔溶劑與溫度之增加而大幅增加，但溫度高於 80℃ 以上，輔溶劑增加並無法大幅增進萃取效率。飛灰中戴奧辛萃取與輔溶劑之濃度則無顯著差異，僅隨溫度之增加而大幅增加。可能因為土壤中有機質偏多，超臨界二氧化碳無法與土壤中戴奧辛有較好親和力，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，超臨界二氧化碳可直接與土壤中戴奧辛接觸所致。

表 4.7 飛灰處理前戴奧辛分析結果

		原始飛灰
Total TEQ(PCDDs/PCDFs)	ng I-TEQ/ g	6.49
2,3,7,8-TeCDF	ng/g	2.140
1,2,3,7,8-PeCDF	ng/g	4.952
2,3,4,7,8-PeCDF	ng/g	4.593
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ng/g	5.824
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ng/g	6.732
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ng/g	5.652
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ng/g	0.461
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ng/g	19.313
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ng/g	2.091
OCDF	ng/g	8.671
2,3,7,8-TeCDD	ng/g	0.559
1,2,3,7,8-PeCDD	ng/g	1.397
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ng/g	0.788
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ng/g	0.995
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ng/g	1.129
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ng/g	7.276
OCDD	ng/g	24.076

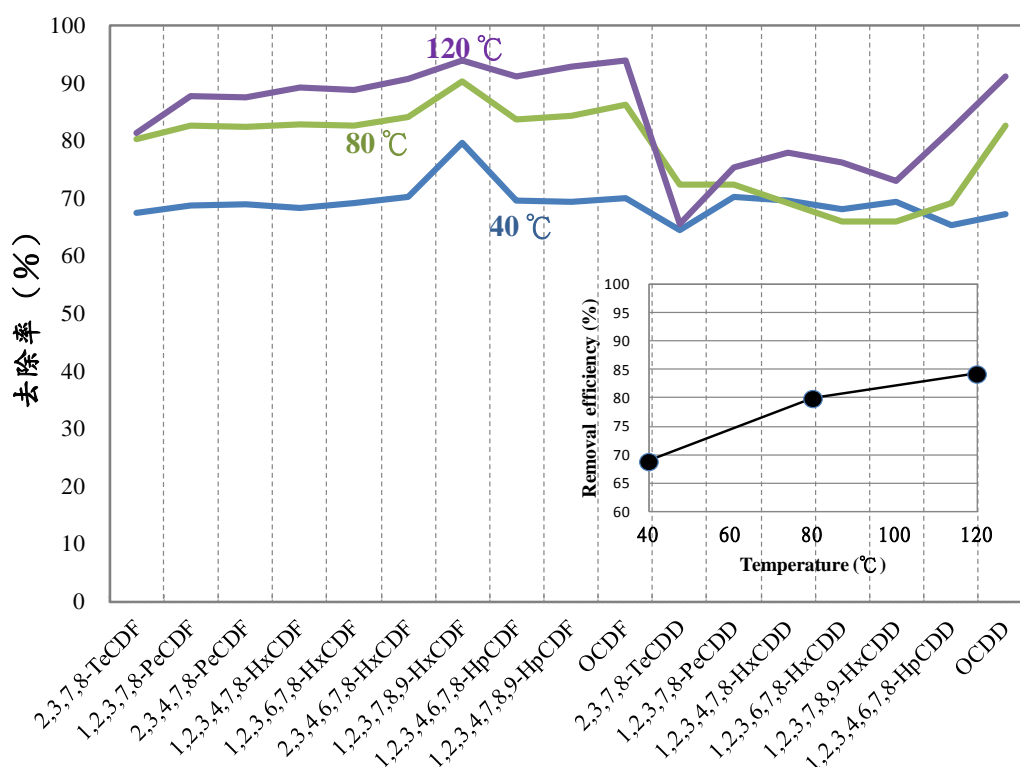


圖 4.24 不同溫度下超臨界二氧化碳萃取飛灰之結果

(CO₂ 30 g/mL，甲醇濃度 5%，壓力 350 bar，6 小時萃取時間)

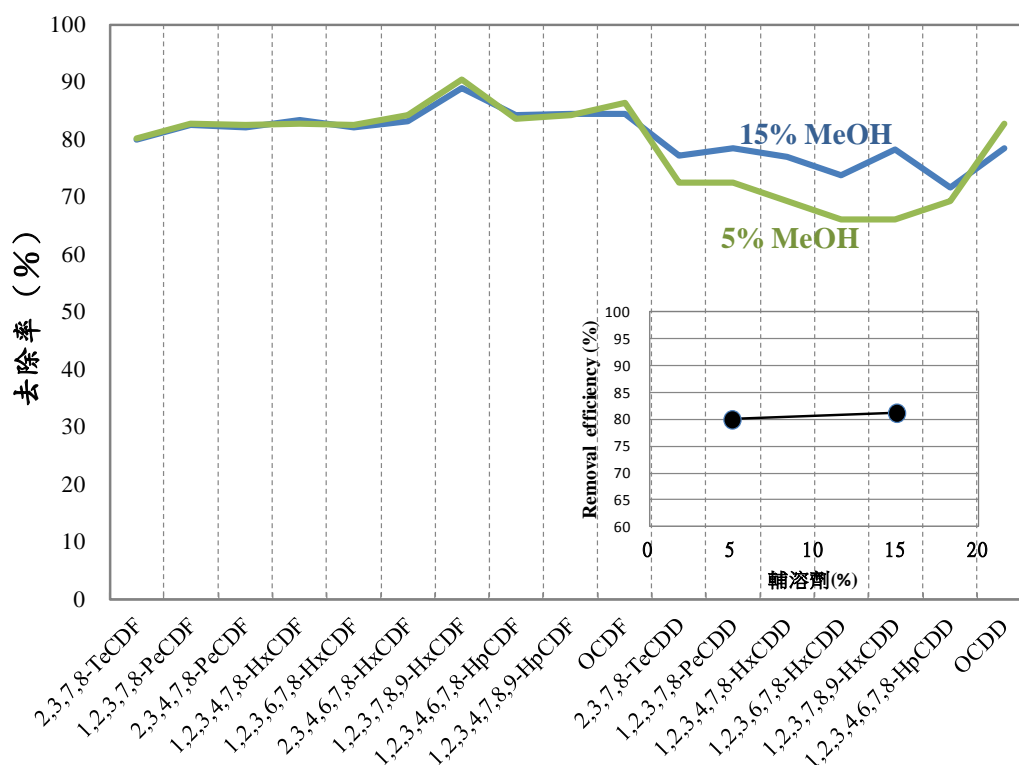


圖 4.25 不同輔溶劑下超臨界二氧化碳萃取飛灰之結果
(CO₂ 30 g/mL，溫度 80°C，壓力 350 bar，6 小時萃取時間)

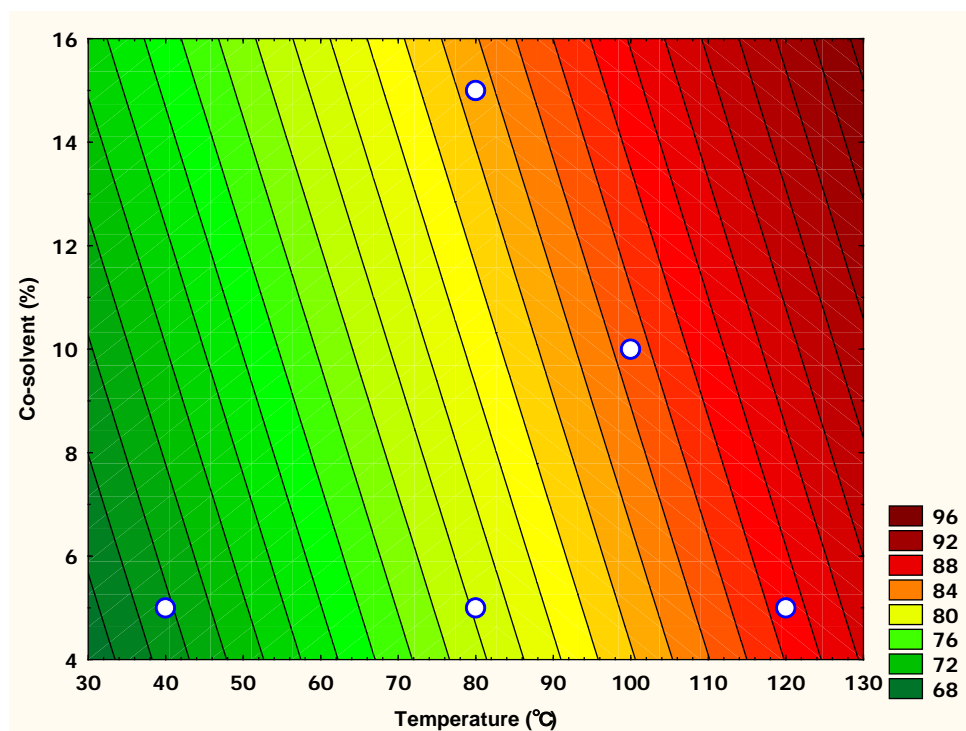


圖 4.26 不同溫度與輔溶劑比重下萃取飛灰戴奧辛效率分析

第五章 目前成果與結論

章節摘要

本研究已初步建立萃取曲線，結果顯示增加流速確有增進萃取效率之效果，而隨著萃取時間之增加，亦能增加萃取效果，但於較高流速下萃取時間越長所換來之萃取效率越低，顯示質傳限制而非溶解度限制為本萃取動力主要限制因子。本研究亦已完成 Sovova 動力模式模擬，推估大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用，即大部份容易被萃取的污染物則在 1 小時之內，便完全被移除了。利用已建立之 Sovova 動力模式，預測 50 萬、10 萬、5 萬 ng I-TEQ/Kg 不同起始濃度污染土壤處理至法規標準(1000 ng I-TEQ/Kg)的程度，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。

為進一步探討由實驗室規模放大後之差異，本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗。實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。

就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。

本研究以焚化飛灰探討其超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之可行性。實驗顯示，操作條件為 CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 5%、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，40~120℃ 下超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。相較於土壤之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，超臨界二氧化碳無法與土壤中戴奧辛有較好親和力，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，超臨界二氧化碳可直接與土壤中戴奧辛接觸所致。

本團隊 2010 年即承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，在溫度 120°C 下，甲醇濃度 5%即可達 93%以上之去除效率。進一步分析 17 種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時高氯數之戴奧辛同源物有較低之去除率，但在 120°C 時不同氯數間則無顯著差異，且水分高低對去除效率並無顯著影響。

回顧國內相關整治技術之研發與應用，往往著重於較基礎之反應與去除效率探討，對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，然也唯有在本計畫已建立之良好基礎上，針對技術關鍵問題持續深入探討，方得使本技術具實際應用於受污土壤之整治。有鑒於此，本計畫結合環工、化學、機械等專業人員組成研發團隊，針對後續關鍵議題，進行超臨界二氧化碳萃取技術研發。本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

目前成果結論如下：

1. 實驗分析結果顯示，輔溶劑中戴奧辛佔原污染土壤中戴奧辛比例極低，僅約 0.001%~0.02%，加以處理後土壤中殘餘戴奧辛比例，亦僅約 1.86%，顯示可能大部分被萃取出來的戴奧辛於分離槽析出，僅極少部份溶於輔溶劑中。
2. 本研究已初步建立萃取曲線，結果顯示增加流速確有增進萃取效率之效果，而隨著萃取時間之增加，亦能增加萃取效果，但於較高流速下萃取時間越長所換來之萃取效率越低，顯示質傳限制而非溶解度限制為本萃取動力主要限制因子

3. 比較不同流速之萃取效益，結果顯示 1 小時內所萃取之戴奧辛屬容易萃取之類型，若時間長於 1 小時以上，此時限於質傳阻力，僅能緩慢增加萃取效率。
4. 本研究已完成 Sovova 動力模式模擬，推估得土壤中大約有 18% 的污染物是不容易被萃取出來的。也就是說，大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用，即大部份容易被萃取的污染物則在 1 小時之內，便完全被移除了。
5. 利用已建立 Sovova 動力模式，已可有效預測出不同二氧化碳流速在相同溫度、壓力、輔溶劑濃度的萃取曲線。以不同起始濃度，50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 為例，將三種不同污染程度的土壤處理至法規標準(1000 ng I-Teq/Kg)的程度，則其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。
6. 本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗。實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。
7. 就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。
8. 本研究以焚化飛灰探討其超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之可行性。實驗顯示，操作條件為 CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 5%、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，40~120℃ 下超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。
9. 相較於土壤與飛灰之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，超臨界二氧化碳無法與土壤中戴奧辛有較好親和力，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，超臨界二氧化碳可直接與土壤中戴奧辛接觸所致。
10. 本研究已彙整超臨界萃取放大設計通則，並已由 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，研究成果可做為未來相關處理放大模槽設計參考。

第六章 後續執行建議

章節摘要

本計畫重點在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。由目前研究結果顯示，萃取的主要關鍵在質傳與不容易被萃取之污染物，而這兩個參數並不容易單獨由改變操作條件加以改變，可以利用工程設計來加以克服，例如，利用的連續進出料設備，或是採取將數個萃取槽串聯的工程設計。另外，超臨界流體技術國內金屬工業發展中心與相關設備廠商已多所投入，超臨界流體技術研究與工業化應用上並不落後於開發國家，一旦國內完成應用於污染整治之範例，將可大大降低初設與操作成本。後續執行建議可持續投入相關研發經費，並針對其他許多親油性且極難去除之污染物質。

其他後續執行建議包括：

1. 本研究已承接環保署兩年之補助，已完成針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，後續盼在環保署與相關業者協助下，幫助相關污染場址提出實場應用計畫。
2. 本次研究所探討的操作條件，因為都是在相同的溫度、壓力、以及輔溶劑濃度之下，所以並不能提供溶解度數據的擬合。如果擬進一步利用本模式擬合出溶解度，則必須進行不同操作條件的調查，如不同溫度、壓力、或是輔溶劑濃度。
3. Sovova 動力模式中之 $k_s a_o$ 則必須要有表面吸附的數據，例如以 SFC 進行戴奧辛在土壤表面的吸附行為之研究，才能有效估算出其在固體內的質傳係數。
4. 由於處理達 98% 以上所需要的時間都在 3 小時以上，因此並不利於降低操作成本。而萃取的主要關鍵在質傳與不容易被萃取之污染物，而這兩個參數並不容易單獨由改變操作條件加以改變，可以利用工程設計來加以克服，例如，利用的連續進出料設備，或是採取將數個萃取槽串聯的工程設計。
5. 超臨界流體技術國內金屬工業發展中心與相關設備廠商以多所投入，超臨界流體技術研究與工業化應用上並不落後於開發國家，一旦國內完成應用於污染整治之範例，將可大大降低初設與操作成本。
6. 超臨界二氧化碳萃取系統模場除針對本計畫之戴奧辛污染土壤外，尚可針對其他許多親油性且極難去除之污染物質，如高碳數柴油、PAHs、PCBs、Hg、鎳/銅系元素等重金屬，建議可持續投入相關研發經費。

參考文獻

- Alcock, R. E.; Gemmill, R.; Jones, K. C. "Improvements to the UK PCDD/F and PCB Atmospheric Emission Inventory following An Emissions Measurement Programme" *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 759-770, 1999.
- Alonso, E., Cantero, F.J., García, J., Cocero, M.J., "Scale-up for a process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 24, 123-135, 2002.
- Biberger, M. A., "Photoresist and Photoresist Residue Removal with Supercritical CO₂ –A Novel Approach to Cleaning Wafers," *Semiconductor Fabtech-12th Edition*, pp. 239-243, (2000)
- Berna, A., Tarrega, A., Blasco, M., Subirats, S., "Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed". *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.18, 227 – 237, 2000.
- del Valle, J.M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L., Daghero, J., Flores, A., "Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics". *The Journal of Supercritical Fluids* Vol. 31, 159-174, 2004.
- Edward, B., Dieter, K., Schumacher, K.S., "Supercritical Fluids for Single Wafer Cleaning", *Solid State Technology*, pp. 117-120, June (1992).
- Haglund, P., "Methods for treating soils contaminated with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and other polychlorinated aromatic compounds," *A Journal of the Human Environment*, Vol. 32, 467-474, 2007.
- Hawthorne, S.B., Krieger, M.S. and Miller, D.J. "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Polychlorinated Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Heteroatom-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and n-Alkenes from Polyurethane Foam Sorbents," *Analytical Chemistry*, Vol. 61, No. 7, pp. 736-740, 1989.
- Hawthorne, S.B. and Miller, D.J. "Quantitative extraction of linear alkylbenzene sulfonal using supercritical carbon dioxide and a simple device for adding modifiers," *J. Chromatography.*, Vol. 541, pp. 185-194(1991).
- Hayduk, E., "Characterization of Supercritical CO₂ Developable Photoresists for Non-wetting Surfaces," *National Nanofabrication Users Network*, pp. 11-12
<http://www.jst.go/pr/report/report347>
- Japan Ministry of the Environment, The Environmental Monitoring Report on the Persistent Organic Pollutants (POPs) in Japan. 2002.
- Korzenski, M.B., "Chemical Additive Formulations for Silicon Surface Cleaning in Supercritical Carbon Dioxide," 2003 *Electrochemical Society, Abs. 792*, 2004th Meeting, (2003)
- Laitinen, A., Michauz, A., and Aaltonen, O., "Soil Cleaning by carbon dioxide extraction: A Review", *Environ. Technol.*, 15, 715-727, 1994.
- Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J., and Pawliszt, J., "Kinetic Study of Supercritical Fluid Extraction of Organic Contaminants from Heterogeneous Environmental Samples with Carbon Dioxide and Elevated temperatures", *Anal. Chem.*, 67, 1727-1736, 1995.

- Liang, M.T., Wu, W.H., Chen, C.H., Tseng, T.T., Yan, C.Y., Liao, J.Y., "Supercritical Fluid Extraction of Semen Ziziphi Spinosa," *4th international symposium on high pressure technology and chemical engineering*, Accepted, 2002.
- Lucas, S., Calvo, M.P., García-Serna, J., Palencia, C., Cocero, M.J., "Two-parameter model for mass transfer processes between solid matrixes and supercritical fluids: Analytical solution", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 41, 257-266, 2007.
- Maitin, B.K. "Supercritical fluid extraction - a novel separation process," *Food Laboratory News*, Vol. 7, No. 3, pp. 41-45(1991).
- Mannila, M., Koistiene, J., and Vartiainen, T., "Development of Supercritical Fluid Extraction with a Solid-phase Trapping for Fast Estimation of Toxic Load of Polychlorinated Dibenzo-p-dibenzofurans in Sawmill Soil", *J. Chromatogr. A.*, 975, 189-198, 2002.
- McClain, J. B., "Design of Nonionic Surfactants for Supercritical Carbon Dioxide", *SCIENCE*, Vol. 274, pp. 2049-2052, (1996)
- Miyawaki, T., Kawashima, A., and Honda, K., "Influence of Moisture Content on Supercritical Fluid and Soxhlet Extraction of Dioxins from Soil", *Bunseki Kagaku*, 52, 989-995, 2003.
- Mukhopadhyay, M., *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press., 2000.
- Ober, C. K., "Using Supercritical CO₂ as an Environmental Benign Processing Solvent in Nanolithography," 2003 *NNUN REU Program at Cornell NanoScale Facility*, pp. 36-37, (2003)
- Ober, C. K., "Environmentally Friendly Resist Development using Supercritical CO₂," *NNUN Abstracts 2002, Materials, Physics, Processes & Characterization*, pp. 58, (2002)
- Ober, C. K., "Fluoropolymer Resists for 157-nm Lithography · Supercritical CO₂ Developable Photoresist System," *CNF Project#386-90, National Nanofabrication Users Network*, pp. 284~287, (2003)
- Oliveira, E.L.G., Silvestre, A.J.D., Silva, C.M., "Review of kinetic models for supercritical fluid extraction", *Chemical Engineering research and design*, Vol. 89, 1104-1117.
- Project: "Solvent Waste Minimization by Supercritical CO₂ Cleaning", Craig Taylor, Los Alamos National Laboratory, duration: (9/90-9/96)
- Quaß, U.; Fermann, M. W.; Bröker, G. "Steps Towards A European Dioxin Emission Inventory" *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 1125-1129, 2000.
- Reverchon, E., "Mathematical modelling of supercritical extraction of sage oil," *AIChE Journal*, Vol. 42, No. 6, pp. 1765-1771, 1996.
- Saldaña, M.D.A., Nagpal, V., Guigard, S.E., "Remediation of Contaminated Soils using Supercritical Fluid Extraction: A Review (1994-2004)", *Environmental Technology*, Vol.26, pp1013-1032, 2005.
- Smart, N.G., "Solubility of chelating agent and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide," *Talanta*, 44, pp. 137-150, (1997)
- Sovova, H., "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - I. Modelling of extraction curves," *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 3, pp. 409-414, 1994.

- Sovova, H., Jucera, J., and Jez, J., "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - II. Extraction of grape oil," *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 3, pp. 415-420, 1994.
- Stastova, J., Jez, J., Bartlova, M., and Sovova, H., "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - III. Extraction from sea buckthorn," *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 18, pp. 4347-4352, 1996.
- Sunarso, J., Ismadji, S., "Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquid using supercritical fluids extraction: A review", *Journal of hazardous Material*, Vol.161, 1-20, 2009.
- Tavlarides, L.L., Zhou, W., Anitescu, G., "Supercritical Fluid Technology for Remediation of PCB/PAH-Contaminated Soils/Sediments", *Proceeding of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*.
- Traian, S., Thomas, S., and Eric, I. B., "Non-fluorous polymer with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressures," *NATURE*, Vol. 405, pp. 165-168, (2000)
- Wai, C.M., "Evaluation of dithiocarbamates and β -diketones as chelating agents in supercritical fluid extraction of Cd, Pb, and Hg from solid samples," *Talanta*, 43, pp. 2083-2091, (1996)
- Wang, J.S., Chiu, K.H., "Destruction of Pentachlorobiphenyl in Soil by Supercritical CO₂ Extraction Couple with Polymer-stabilized Palladium Nanoparticles", *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.01.018.
- Waiter-Protas, I., van Bavel, B., and Parczewski, A., "Rapid Extraction and Clean-up of PCNs and PCDFs from Soil samples using SFE-LC with Solid Phase Carbon Trap: Comparison with Other Methods", *Chem. Anal.*, 47, 659-667, 2002.
- Nei, H.Z.N., Fatemi, S., Mehrnia, M.R., Salimi, A., "Mathematical modeling and study of mass transfer parameters in supercritical fluid extraction of fatty acids from Trout powder", *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 40, 72-78, 2008.
- Zhou, W., Anitescu, G., Rice, P.A., and Tavlarides, L.L., "Supercritical Fluid Extraction-Oxidation Technology to Remediate PCB-Contaminated Soils/Sediments: An Economic Analysis", *Environmental Progress*, Vol.23, No.3, 222-231.
- 王少芬、魏建謨與瞿港華，「超臨界流體技術研究之發展」，*化學*，第五十七卷，第2期，第131-142頁，1999。
- 中國石油化學工業開發股份有限公司（中石化），*台南市中國石油化學工業開發股份有限公司前台城安順廠及二等九號道路東側草叢區土壤污染整治場址污染整治計畫書*，2009。
- 日本工業新聞，"It is a washing solvent about dry cleaning and the supercritical CO₂," 2002.09.26, (2002) http://www.itec-es.co.jp/Ehp3/p_drycleaning.htm
- 行政院環保署，<http://www.epa.gov.tw/>。
- 行政院環保署，*固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查與健康風險評估計畫*，中興工程顧問股份有限公司，2010。
- 梁明在、陳俊豪，*以超臨界二氧化碳萃取花生中的花生油*，*義守大學學報*，4(1997)299-310
- 桂椿雄，「超臨界流體萃取法之簡介」，*化學*，第五十六卷，第4期，第303-309頁，1998。

超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之
最佳化與放大技術研究

劉敏信、羅煌木、蘇益民、劉家福，結合超臨界萃取及Fenton法去除土壤與地下水之五氯酚，國科會計畫期末報告，NSC96-2221-E-324-012。

郭子禎，”超臨界流體精密洗淨技術簡介”，經濟部技術處，超臨界二氧化碳洗淨設備技術引進成果發表會暨2003年超臨界流體技術聯誼會，高雄市，2003。

詹育智，”利用超臨界流體萃取配合放射性示蹤技術進行矽晶圓表面超潔淨清洗效率之探討，” 清華大學原子科學研究所，碩士論文(1998)

吳柏偉，”矽晶圓微量金屬超潔淨研究”，清華大學材料科學研究所，碩士論文(1999)

廖俊雄、姜元昇，”利用超臨界流體清洗半導體晶片的方法與其設備”，中華民國專利，專利公告號451337號，(2000).

經濟部工業局，重金屬-土壤及地下水污染預防與整治技術手冊，2006。

環境資訊中心，<http://e-info.org.tw/>。

- *「本報告僅係受託單位或個人之研究意見，僅供環保署施政之參考」
- *「本報告之著作財產權屬環保署所有，非經環保署同意，任何人均不得重製、仿製或為其他之侵害」