

廢棄物處理

超臨界氧化技術處理有害廢棄物

盧信忠* 阮國棟**

一、前　　言

目前處理有害廢棄物之技術，不外乎生物處理技術及焚化爐等，但對濃度介於兩者之間之廢水應可有其他之選擇，本文介紹一種燃燒方法－超臨界水氧化法，亦稱超臨界濕式氧化法(supercritical wet oxidation, SCWO)。

本法是將高濃度廢水於高於水之臨界壓力(218 atm)及臨界溫度(374°C)下與空氣反應，事實上本法之操作溫度及壓力經常在400~649°C，250atm之間。

本法於1980~1985年，由實驗室規模擴展至實驗工廠之規模，並已證實可行，但目前尚未商業化。

對於氧化程序而言，其效率可由破壞去除率及燃燒效率來測定，本方法在壓力為250atm，溫度為399~450°C，停留時間為5分鐘之情況下，燃燒效率為99.9%，而在溫度為600~649°C，停留時間小於1分鐘之狀況下，效率可達99.9999%，比焚化爐的效率還高。

直到目前為止，所測試之廢棄物為有機液體或溶解性固體，都有良好的成果，如果為不溶於超臨界水的固體，則需較長的反應時間。對於熱值較小(465.2~814.1 kJ/kg)之液相廢棄物，使用此法比活性碳處理或焚化爐更經濟，比濕式氧化法(WAO)更有效率，而在緊急狀況停車時，可避免排放污染物至週遭環境，而此點是焚化爐較不及之處。

二、適用性

理論上，此法可處理任何有機性廢棄物，包括有機液體、氣體及固體或液相中含懸浮有機物等廢棄物，在氧化過程中，可將有機物氧化成CO₂及H₂O，但在超臨界狀況下，鹽類並不溶解，形成高濃度之鹽水或成為固體顆粒，而重金屬則形成氧化物，惰性固體則不受影響，仍為固體。

*交通大學環境工程研究所

**行政院環保署毒管處處長

本法最初是應用在無機廢棄物，但目前主要應用在處理高鹽類濃度之廢水或腐蝕性強之廢液，熱值小於 2093.3 kJ/kg 則更為適用。事實上，廢液之性質影響廢棄物加壓、焦碳形成及固體形成等因素限制了此法的應用，分述如下：

1. 廢棄物加壓方式

如廢棄物為固體，泥漿狀或懸浮液體，通常使用泵來加壓輸送，至目前為止其固體顆粒如小於 $100\mu\text{m}$ ，則使用高壓泵輸送，才能達到輸送之目的。

2. 焦碳的形成

在反應中，如果入料有機物能快速達到超臨界水的狀況，則很快被超臨界水分解，產生低分子量之產物，假如加熱過程緩慢，則會有焦碳產生，由於焦碳並不能快速溶於超臨界水，故其反應時間會增長，但考慮到反應器之設計，停留時間超過 5分鐘，是不實際的，故需避免焦碳產生。

3. 固體之移除

如入料無機鹽類時，會在反應中產生固體，此種固體會黏於反應器壁或下游管線之管壁，並造成阻塞或熱傳效率不佳，所以必需週期性的冷卻及清洗反應器和下游管線以清除結垢，因而造成操作時數之浪費。

除了潛在性的阻塞問題外，有數種可行方案可移除自反應器出來之固體，其中一種為跟著出料流一起流出反應器之稀薄之泥漿狀鹽類流體，經後處理程序去除有毒物質後丟棄。

以上之問題皆為機械設備或材料產生之問題，鑑於此法潛在性之優點及經濟上之考量，此法對液相有害廢棄物之處理具有發展之潛力。

三、技術說明

超臨界氧化具有很高之破壞效率，而有機廢棄物在超臨界下操作具有下列優點：

1. 增加氧或空氣之溶解度，減少兩相流之發生。
2. 有機物可在極短之停留時間內，快速氧化。
3. 有機物能完全氧化，不需輔助之處理排氣設備。
4. 可將無機物以固體或鹽類之形式移除。
5. 可回收氧化所產生之熱量，以上所述之優點，皆為水在超臨界狀況下不尋常之性質所促成的。

超臨界水之性質：

在超臨界狀況下，水之性質和平常狀態之水有很大的差異，舉例而言，在超臨界狀況下，有機物幾乎完全溶於水，而鹽類幾乎完全不溶。

水之臨界點 374°C ，密度為 0.3 g/cm^3 ，水之性質在超臨界狀況下（溫度大於 374°C ），為溫度之函數，如圖 1 所示。

水之結構也會隨之改變，如圖 1 所示，水之介電常數在正常狀態下為 80，但在超臨

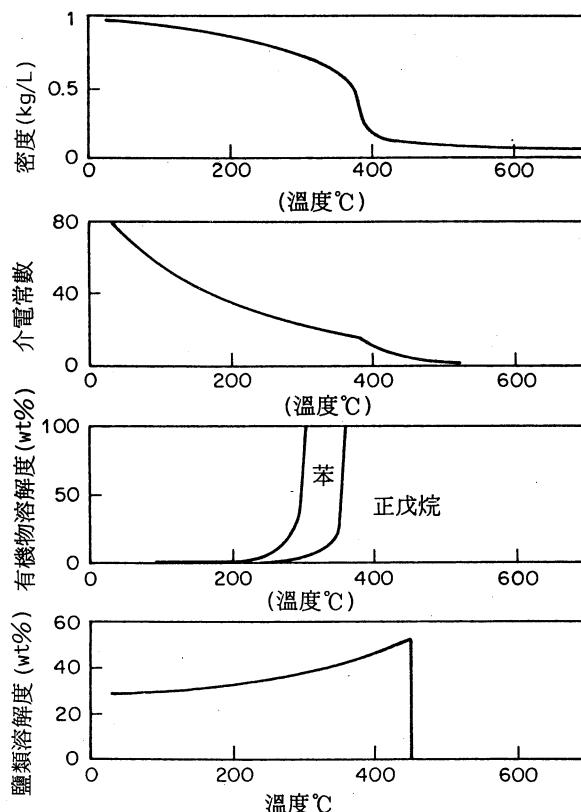


圖1 水在25.3MPa(250atm)下的性質

界狀況下，隨著溫度升高，介電常數(ϵ)劇降，那是因為隨著溫度增加，水的密度減小，而水分子間之距離增加，水之氫鍵減弱而導致介電常數減少。

有機物之溶度則隨著介電常數而變，如苯在水中之溶解度，由圖1可知，於25°C時，苯之溶解度只有0.07wt%而溫度升高至300°C後，苯幾乎完全溶解，其他有機物亦有相同之行為。而鹽類則正好相反，溫度升高後，則幾乎完全不溶。

因此在超臨界狀況下，水失去了對鹽類解離之能力，而強電解質則變為弱電解質。

另超臨界水可用來處理有機物濃度範圍很大之廢水，流程圖如圖2，此程序包含下列步驟：

1. 加壓輸送液狀或泥漿狀之廢棄物至氧化器入口，和迴流之反應器出料混合，加熱至臨界狀態。
2. 氧氣以壓縮空氣之方式供應，使入料成為由空氣、有機物和超臨界水混合之均勻相。
3. 有機物在控制下快速反應，而氧化後釋出的燃燒熱足以使本反應快速進行。
4. 氧化器之出料至旋風分離器，在進料已存在或由反應所產生之無機性鹽類，在此與流體分離。
5. 由分離器流出之流體為H₂O，N₂及CO₂混合物，部分之混合物迴流經注射器與入料混合。

，再進入反應器。

6. 剩餘之流體為高溫、高壓之流體，可用來回收能源，此流體經熱交換器，成為較低溫之流體。
 7. 流體經熱交換器後，成為一個次臨界狀態下之兩相流，再經高壓氣—液分離器，全部之N₂及大部分之CO₂隨氣相流離開，液相流則含有少量溶解之CO₂。
 8. 氣流經由渦輪，推動渦輪產生動能，部分之動能可用來壓縮入口空氣。
 9. 經由高壓分離器出來之液體，再經減壓進入低壓分離器，氣相大部份為CO₂與渦輪之出口混合，排放至大氣，而液相則為乾淨之水。

有機物之破壞率為反應器溫度和停留時間之函數。試驗結果顯示，反應器出口溫度在 $600\sim 649^{\circ}\text{C}$ ，停留時間為 5秒之情況下，破壞率可達 99.999%，而溫度愈高，則可減少有機物在反應器內之停留時間。

圖 2 所示之流程圖，顯示反應器出口之溫度為入料有機物熱值之函數，而入料需有 4070.3 kJ/kg 之熱值，才能使反應器達到 600~649°C 之溫度，而燃燒後所釋出之熱值由 圖 2 之熱交換器以蒸氣之方式回收。

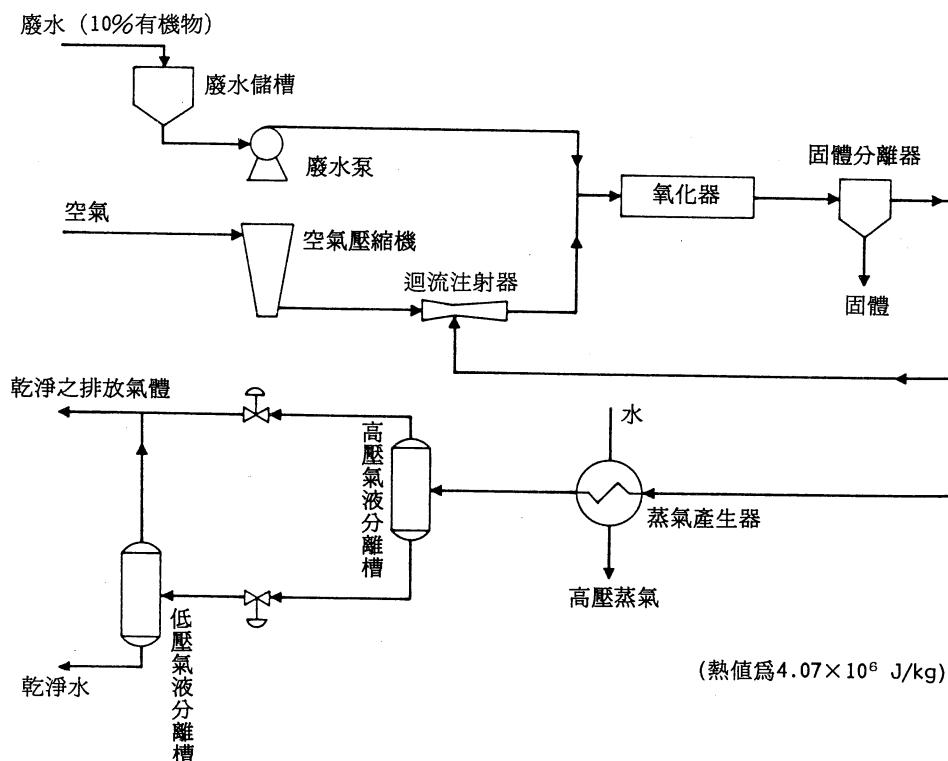


圖 2 液態有機廢棄物處理流程圖

如廢液之熱值在 4070.3 kJ/kg 以下，則需額外之燃料以達到反應所需之溫度，尤以低濃度之廢液為然，在此狀況下則使用預熱器以代替產生蒸氣之熱交換器，如圖 3，而入料之熱值只要達到 814.1 kJ/kg 即可。（此相當於含 2wt% 苯之廢水）。

超臨界氧化法的優點有：本方法的優點為可在密閉系統下操作、控制，此對環境保護有正面之意義，並在實驗室證明，有毒及有害之廢棄物可在此方法下完全燃燒，且經由能源回收，此法並不需額外之能源。

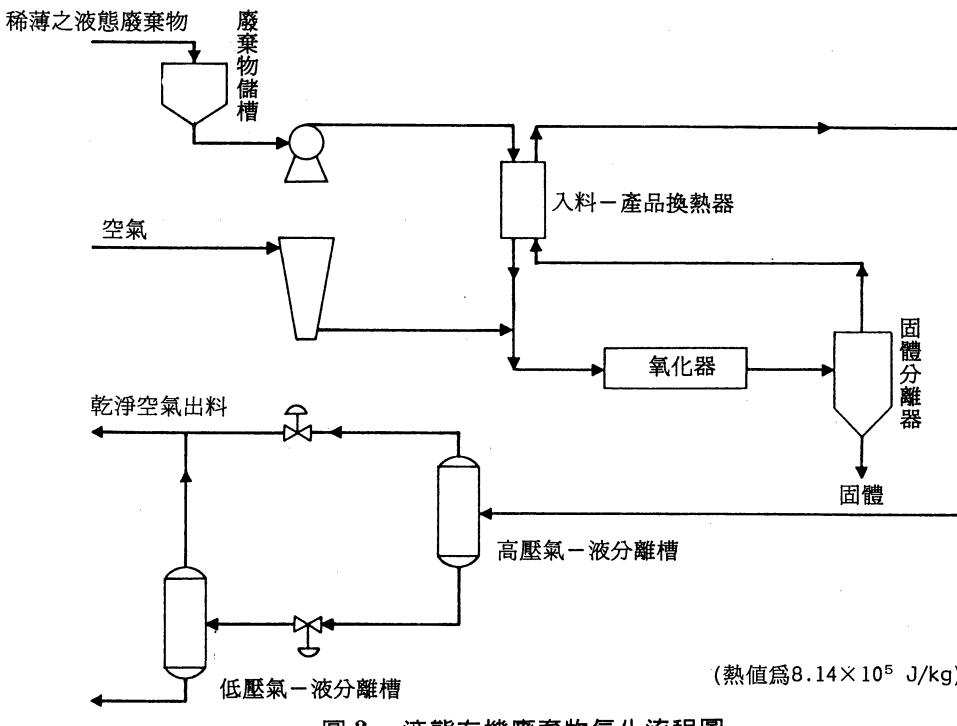


圖 3 液態有機廢棄物氧化流程圖

四、設計考慮

反應器和熱交換器為此方法最重要之設備，其設計需考慮停留時間、溫度及材質。而反應器之材質影響操作時可允許之溫度及反應器之價格。

4.1 材質的選定

反應器之材質以 Hastelloy C-276 及 Inconel 625 為最佳，此兩種高鎳之合金具有優秀之抗蝕性，而在高溫下具有優秀之抗張強度，可用來製造壓力容器。MODAR 公司曾對 Hastelloy C-276 及 Cabot Alloy 625 在 SCWO 之情形下，做加速腐蝕之測試。結果顯示，此兩種合金在操作情況，具有良好之抗蝕性。

以上結果顯示本法比濕式氧化法更不具腐蝕性，事實上在濕式氧化法的條件下，雖然溫度較低，但卻有更多之離子產生而造成腐蝕。

4.2 反應器設計

如圖 2、3 所示，超臨界氧化法之操作溫度在 400~649°C 之間，而 400°C 之限制是由於如溫度較低，則需較大之反應器給予足夠的停留時間以達到 99.9% 之破壞率，因而增加了固定成本。而 649°C 之限制則是因為反應器材質強度的關係。是故 649°C 為操作溫度之高限。

為了維持反應器溫度在上述範圍內，如入料之熱值太低需增加額外之燃料，如熱值太高，則在入料時需以迴流或加水稀釋。

4.3 熱交換器之設計

本法之熱交換器是用來產生蒸氣，回收能源，或在入料熱值偏低時，用來預熱入料。設計時應儘量減少熱傳面積以節省成本，是故熱交換器之入料溫度應較高，以提高溫度差，而在處理低濃度廢水時，需較大之熱交換器，因而提高了成本。

熱交換器結垢之問題，為限制本法所能處理之鹽類廢棄物之主要因素。因為鹽類在超臨界狀況下，其溶解度和溫度升高成反比，如在前面之分離程序未能完全分離，則在換熱器內產生結垢，影響熱傳效率，而結垢可藉週期性使用熱水或稀硝酸來清洗、清除。但如此會影響工廠之操作時數。

4.4 氧化劑之選擇

氧或空氣在本法中都是可行之氧化劑。其選擇是以經濟因素為考量，通常都是壓縮空氣較為便宜。

五、環境衝擊

本法之產物為液體或固體，固體如同焚化爐之爐灰需最後處置，而液體出料為不含有機物之水($TOC < 1ppm$)但可能包含鹽類、酸或惰性顆粒。而氣體出料則為氮氣、二氧化碳、氧及少量一氧化碳之混合氣體，故並不需氣體後處理設備，可直接排至大氣。

對於其他之氧化程序而言，成功之操作可避免異常之發生，如此才能避免反應不完全而排出含污染物之出料。如同焚化爐一樣，本法在氣體出口裝有一氧化碳之濃度偵測器，以偵測異常現象。但本法在緊急停車時，並不將受污染之出料排至大氣，而是暫存於容器內，稍後再與入料混合，重新反應，如此則可避免污染。

六、測試結果

大部份破壞效率測試報告，都是以純有機混合物為測試對象，Timberlake 及 MODAR 公司都有實驗室規模的測試報告，他們使用 $0.06m^3/d$ 之流量含 $0.003m^3/d$ 之有機物做為

對象，操作情形為在250atm下溫度400~700°C，停留時間由反應器及入料流量控制，反應後，出料減壓至1atm，再經氣-液分離器，對氣-液分離器之氣-液出料做化學分析，以求得破壞效率。

MODAR公司曾建造一座移動式實驗工廠，用來實地處理真實之廢棄物，以便驗證此法。此在實例部分會有更清楚之說明。

表 1 實驗室測試之結果

成 分	溫度 (°C)	時間(min)	破壞率 (%)
<u>脂肪族碳氫化合物</u>			
環己烷	445	7.0	99.98
<u>芳香烴</u>			
聯苯	450	7.0	99.97
鄰二甲苯	495	3.6	99.93
<u>鹵化脂肪族化合物</u>			
1,1,1-三氯乙烷	495	3.6	99.99
1,2-二氯乙烷	495	3.6	99.99
1,2-二氯乙烷	495		
1,2,2,2,-四氯乙烯	495	3.6	99.99
六氯環己烷			
<u>鹵化芳香族</u>			
鄰-氯甲苯	495	3.6	99.99
六氯環戊二烯	488	3.5	99.99
1,2,4三氯苯	495	3.6	99.99
DDT	505	3.7	99.997
PCB 1234	510	3.7	99.99
PCB 1254	510	3.7	99.99
<u>氧化化合物</u>			
丁酮	460	3.2	99.96
丁酮	505	3.7	99.993
葡萄糖	440	7.0	99.6
<u>有機氮化合物</u>			
2-4-二硝基甲苯	457	0.5	99.7
2-4-二硝基甲苯	513	0.5	99.992
2-4-二硝基甲苯	574	0.5	99.9998

七、目前研究的方向

於 $600\sim649^{\circ}\text{C}$ 時，超過臨界氧化法之破壞效率比焚化爐高，而溫度卻遠低於焚化爐之火焰溫度($900\sim1200^{\circ}\text{C}$)，雖然超臨界氧化法之反應機制尚未完全了解，但較低之反應溫度可用較長之停留時間以達到所需之破壞率，由於在超臨界水中，分子之平均自由徑較短，可避免自由基和管壁碰撞而消失，故比熱氧化法更有效率。超臨界水氧化法之基本機制才剛開始研究，故尙未能完全明瞭。

八、經濟評估

到目前為止，只有MODAR公司對超臨界氧化法做出經濟評估，由於尚未有商業運作之實例，因此這些價格僅能當作估價而已。

超臨界氧化法之價格隨著廢棄物所含之熱量而變，而文獻所記載的，只有兩種情況，熱值在 $4.07 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$ 及 $8.14 \times 10^2 \text{ kJ/kg}$ ，前者是參考10wt%之有機廢液，因為10%之苯溶液之熱值為 $4.07 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$ ，而後者則相當於2wt%之苯溶液，視同為稀薄之廢水。

8.1 10%之有機物情形

對熱值為 $4.07 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$ 之廢棄物，處理流程如圖2，廢液不經預熱直接送入氧化反應器，部份之出料則經注射器與入料混合，以便加熱入料，如此則可使出料之溫度保持在 $600\sim649^{\circ}\text{C}$ 之間，經熱交換器冷卻。

表2為MODAR公司之經濟評估，其處理容量為 $9,070 \text{ kg/d}$ 之廢水，其有機物濃度為10wt%，此評估包含了固定成本及操作成本，而其他處理容量之成本如表3。表3則是假設固定成本之增加率為60%而得。

如與有相同熱值之焚化法比較，超臨界氧化法之成本則比焚化法低很多，如入料有機物高於 $9,070\sim18,140 \text{ kg/d}$ ，整廠之成本甚至比焚化爐的燃料費還低。

表3為處理廢水為 $90,700 \text{ kg/d}$ (100 tons/d)能力之成本，但能量回收系統是以渦輪代替蒸氣產生器而得到之估算成本，但渦輪機械還在發展中，故我們不能期望在不久的未來能使用到此一設備，但使用渦輪為能量回收工具之超臨界氧化法在經濟上是非常具有吸引力的，在處理高濃度之有機廢水時，在價格上和現行的深井注入法相差不多。

8.2 稀薄廢液的情形

MODAR公司建議使用如圖3之設備處理有機物質含量低之廢液，在此情況下，使用一再生熱交換器(預熱器)來加熱反應器入料，並冷卻其出料，入料之熱值供給熱交換器所需之溫度差，入料熱值愈低，熱交換器之溫度差愈小，而所需之熱傳面積也就愈大。

在MODAR早期之報告，使用含2wt%之有機廢水當做不需額外燃料之最小濃度入料，但最近的報告指出，如果使用氧氣當為氧化劑，則有機物之入料濃度可降低1wt%。

表 2 10 tons/d總量有機物之計畫成本

固 定 成 本	儲槽，泵，注射器 熱交換器，反應器及儀器 分離器，減壓裝置 空氣壓縮機 意外事件
總 值	\$5,320,000
操 作 成 本	化學品及公用設施 操作人工費 維修 (5%固定成本) 副產品：蒸氣(\$13.2/10 ⁶ kg)
總 值	\$2,143,000

[註] 1.年處理量： $10 \text{ tons/d} \times 330 \text{ d/yr}$

$$= 3,300 \text{ tons/yr}$$

2.操作費用：每升有機物=\$0.63，
含10%有機物之每升廢水=\$0.069

表 3 SCWO處理含10%有機物廢水之成本估算

總 量		固定成本估算	操作 成 本 (\$/L)	
有機物(tons/d)	廢水(L/min)	百萬美元(\$)	25%固定成本	12%固定成本
2	11.4	2.0	0.43	0.27
4	26.5	3.1	0.35	0.22
8	53.0	4.7	0.28	0.19
10	64.3	5.3	0.26	0.18
12	79.5	5.9	0.25	0.17
20	132.4	8.1	0.21	0.15
50	329.3	14	0.17	0.12
100	658.6	21	0.14	0.11
100	658.6	15*	0.004*	0.02*

*：為使用渦輪當做能量回收工具時的成本

比較10wt%及2wt%有機物含量廢水，考慮10wt%有機物含量為10tons/d之廢水，其廢水量為17gpm，而2wt%有機物含量為10tons/d之廢水，其廢水量為87gpm，兩者有機物總量相等而廢水流量不同，兩者所需之壓縮空氣設備應相同，因為所需空氣量只和有機物含量有關，雖然2wt%之廢水流量為10wt%的5倍，但在停留時間小於1小時的情況，反應器所佔的成本並不高，超臨界水氧化法的成本，主要是在於氧化劑之壓縮，因此兩者之成本在比較之下，除了稀薄廢水需額外之熱交換器外，在單位有機物量下成本相差不多。而依照Tomason及Modell指出10wt%有機物含量之廢水處理操作成本為0.069美金／公升，而2wt%有機物含量之廢水之處理操作成本為0.045美元／公升。

8.3 其他有機物含量之濃度

超臨界氧化法所能處理之入料熱值為 4.07×10^3 kJ/kg，如熱值太高則需以較低熱值的廢水或水加以稀釋，如欲估算高濃度廢水之成本，可由表3的有機物總量之單位成本，再乘上表3第二行廢水總量對真實廢水量之比例，即可求出單位之廢水量之操作成本。舉例而言，20wt%之廢水如含10tons/d之有機物量，由表3查出其操作成本(25%之固定成本)為\$0.26。真實廢水量為8.5gpm。

$$0.26 \times (17/8.5) = 0.137 \text{ 美元／每公升的廢水}$$

對於有機物含量介於2wt%至10wt%之間廢水處理成本，可用上述方法求得操作成本。

如果入料之熱值小於 8.14×10^2 kJ/kg，則需增加額外之燃料以達上述之熱值，而另一極端之狀況則是入料完全不含熱值，則每一加侖之廢水需添加0.0053公升之燃料，成本則需加上燃料之成本。

九、實例

本實例為1985年，MODAR所建造之實驗工廠，用來破壞含有害性有機廢棄物。其設計基準為處理能力為每天190公升之有機物，其對象除一般有機物外，尚包含PCBs。

9.1 設計基準及原理

對象：含有機物之廢水

處理能力：190 L/day

操作溫度：647K

操作壓力：250atm

破壞率：PCBs達99.995%

原理主要在水之超臨界狀況下(647K, 25atm)，藉著氧化程序破壞有機物，使之形成CO₂及H₂O，成功之關鍵在於使入料之氧，有機物能在超臨界狀況下完全溶於水，形成一個均勻流，使反應完全。

而此法之特點為在密閉之系統下操作，可避免環境污染，並將有害廢棄物轉變成二
氧化碳及水，無機物則以鹽類固體之型式分離，可安全之棄置，而反應產生之水，有機
物含量少，可回收。而反應所產生之熱量尚可以蒸氣型式回收。

9.2 程序說明

9.2.1 步驟

MODAR 公司發展之流程圖如圖 4，此程序包含下列步驟：

1. 含有機物之廢液在大氣壓下，由泵加壓送至反應槽。
2. 以泵加壓液態氧，使至儲存槽，並送至蒸發器蒸發，另一種選擇為使用壓縮空氣，直
接送至反應槽。
3. 程序入料熱值須控制在 4.2MJ/kg 以下，如太高則需添加稀釋劑。
4. 如入料熱值低於 4.2MJ/kg ，在冷入料之情況下，須加燃料，以達此熱值。
5. 另一選擇方法，是以反應器出料經換熱器預熱入料，如此可避免增加額外之燃料。
6. 當有機物入料含異原子時，可能會產生礦酸，此時於入料部分需加入 NaOH 以中和之。
7. 反應後之出料，需有一部份迴流至入口處與入料混合，提升入料之溫度，以確保
反應能快速且完全。

9.2.2 反應及鹽類分離

1. 因為水是在超臨界之狀況下，因此氧化劑(O_2 or Air) 可完全溶於水，形成均勻相，
且反應在絕熱的狀況下進行，因此釋出之熱量足以使有機物反應快速進行。
2. 由於鹽類在超臨界水之狀況下，溶解度非常小，可自反應之均勻流中以固體形式分離
，並由分離器之底部移出。
3. 反應之氣態產品隨著超臨界水由反應器頂端流出，部份產物則由高溫、高壓泵送至反
應器入口與入料混合。
4. 剩下之反應器出料，包含水及二氣化碳，經冷卻及減壓後，釋出二氣化碳至大氣。

9.2.3 冷卻及熱回收

1. 反應器出料之熱量，大部份用來產生蒸氣，並將多餘之蒸氣供給別廠。
2. 剩餘之熱量，可供給低溫設備加熱所需，或排放。

9.2.4 減壓分離

1. 出料經氣液分離後，氣相含二氣化碳，多餘之氧及氮（以空氣當作氧化劑所產生）。
2. 氣液分離程序經常分數個階段完成，以避免閥的沖蝕及較適合達成氣液平衡。
3. 自固體分離器，分離出之固體，不是乾燥就是丟棄，端視操作所需。

9.2.5 程序優點

MODAR 公司之程序優點如下所述：

1. 對穩定性高之有害廢棄物（如 PCB），具有很高之破壞效率。
2. 只有液態有機物濃度大於 2wt\% ，則程序產生之能量能自給自足，不需額外之燃料。

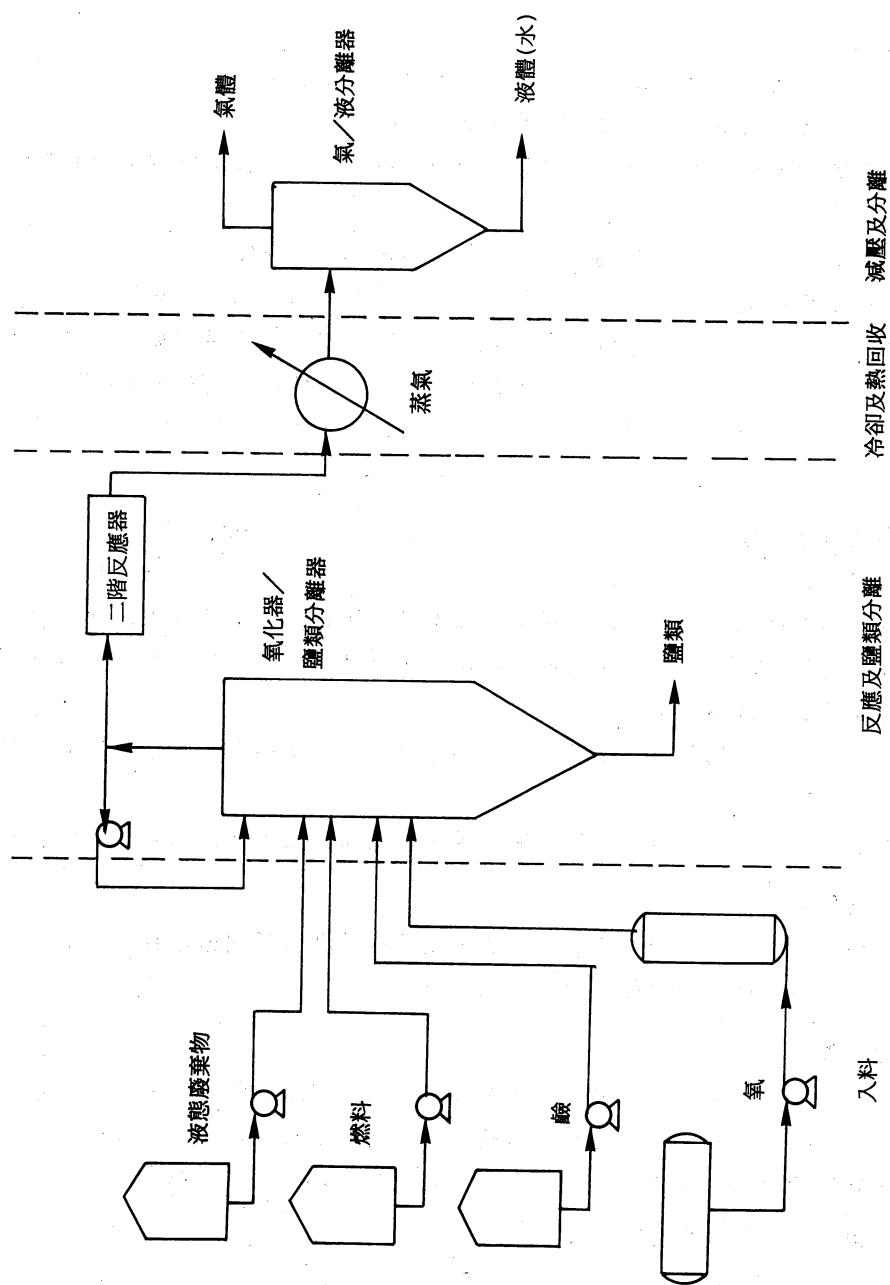


圖4 MODAR公司的氧化程序流程圖

3. 鹽類和金屬自污染物中分離，可達到體積減量之目的，並可自其中回收有價值之成分
4. 操作溫度在NO_x形成之溫度之下，故不會有NO_x產生之問題。
5. 反應產生多餘之熱量可以蒸氣型式回收能源。
6. 整個程序都是在密閉系統下操作，沒有污染物會漏出，而無污染環境之虞。

9.3 程序操作記錄

此程序由數個基本單位所組成，如圖5所示，此系統可用來處理190 L/d之有機物或950 L/d之廢水（含10wt%之有機物）。

測試及檢查

隨著各單元設置完成後，NYSDEC檢查後，證明所有設備都合乎安全，並對所有系統的試壓做了見證。

MODAR公司並對異丙醇做了一短程之破壞實驗，所有之儀器設備如溫度、壓力、流量、液位計等都做了檢查並校正。

9.3.1 液態廢棄物的破壞試驗

本程序測試之對象為稀薄之異丙醇(ZPA)溶液，並加上少量之污染物，有三種有機物加入異丙醇溶液中，以便增加有機物之含量及計算破壞率，此三種有機物為：1,1,2-三氯乙烷，二氯酚，及Nitrobenzene，表4列出所有有機物之含量。

表4 稀薄液態廢棄物的化學組成

成 分	濃度 ($\mu\text{g/L}$)
氯酚	1,200,000
硝基苯	1,100,000
1,1,2-三氯乙烷	190,000
氯仿	1,000
四氯化碳	590
總有機碳	10,300,000

由於廢棄物之總有機碳(TOC)僅1%，其熱值不足以供應反應所需之熱量，因此可用異丙醇做為燃料使用，跟有機物一起加入反應器，在穩態操作時，操作溫度範圍在888~908K間，操作時間約145操作小時，處理之總量約3,400L之廢棄物。

9.3.2 有機廢棄物破壞試驗

本單元之有機廢棄物破壞試驗之對象為非導電性之流體，其中包含PCBs，其濃度為1,600mg/L，此為計算破壞效率之基準。

在測試稀釋之液態廢棄物時，本單元是由加熱製程空氣及水開始，當開始氧化乾淨之礦物油時，加入適量之稀釋水，以達適當之操作溫度，此時含PCBs之污染油即加入開

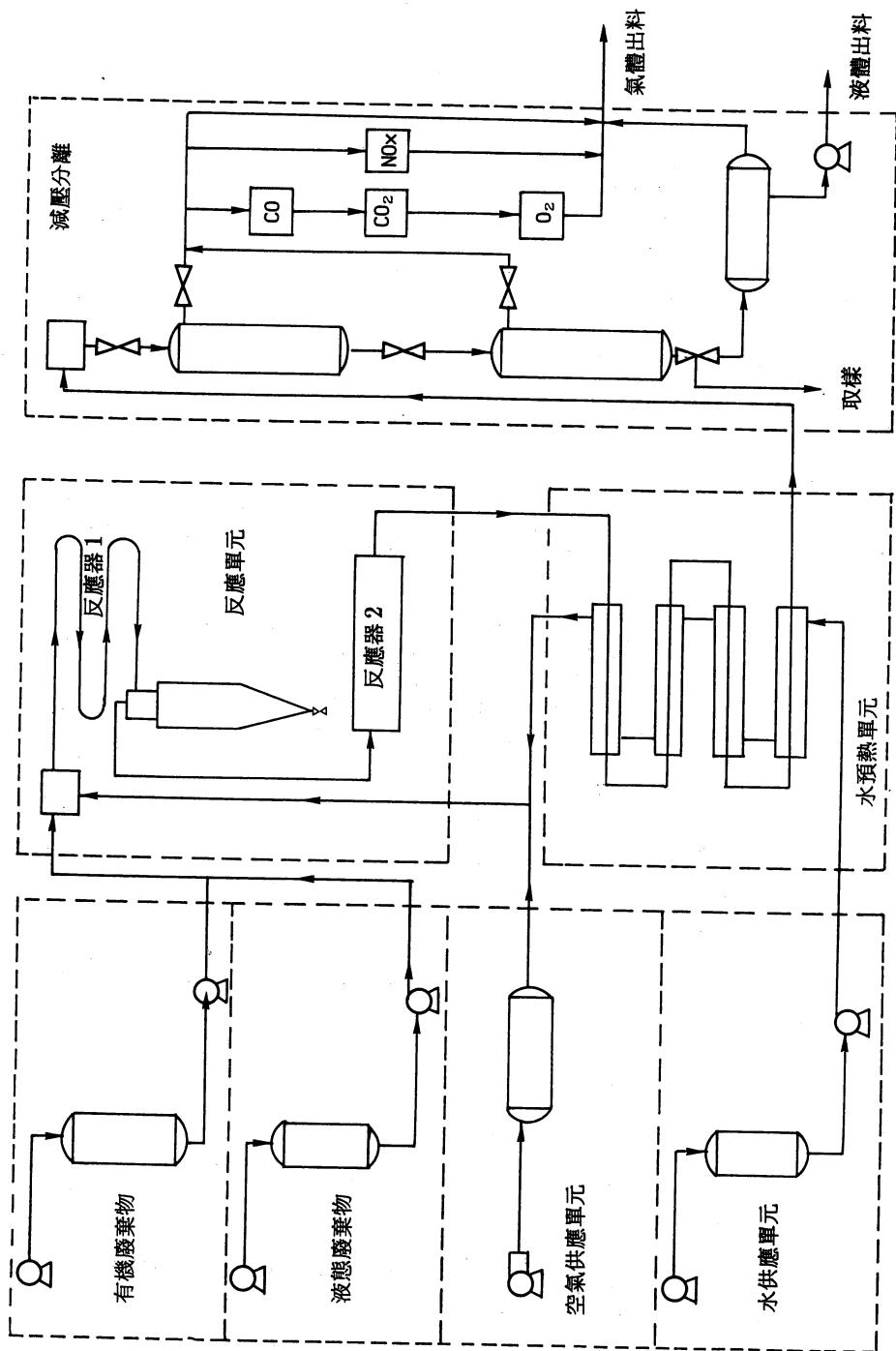


圖 5 實驗工廠的單元安排

始氧化反應，在穩態操作時，溫度在873~897 K間。

由於超臨界水及壓縮氧化劑混合時會吸熱，因此反應器入口處之溫度比適當之操作溫度低，因此需減少稀釋水之量至原先之50%，以達操作所需之溫度。

此一過程持續95小時，加上稀薄液態有機物之試驗共240小時之操作小時，有機廢棄物之處理量為330L。

9.4 實驗結果及討論

液態廢棄物之測試結果

在穩態操作之狀況下，由操作員所測得之重要參數如下：

1. 出料氣體之CO濃度：其值小於10ppm，低CO濃度表示有很高之廢棄物氧化效率。
2. 液體出料之總有機碳 (TOC)：液體出料有兩組取樣點，一在此程序之液體出料處，一在出料液體儲槽，兩者測出之TOC皆小於1 mg/L。
3. 液體出料之氯含量：有機物如含氯，則在氧化過程中會轉化成無機氯，並溶於水中，可用氯離子電極測得。

廢棄物之破壞效率是由存在於液態廢棄物中之個別有害成份計算而得，表5總結了這些計算。

$$\text{破壞效率之定義為: } e_d = \frac{M_{fi} - (M_{gi} + M_{ei})}{M_{fi}} \times 100\%$$

e_d : 破壞效率

M_{fi} : 每一成份之入料率; g/min

M_{gi} : 每一成份i之氣體出料率, g/min

M_{ei} : 每一成份i之液體出料率, g/min

表5 以MODAR公司實證試驗的破壞率

污染物	入料率 (g/min×10 ³)	液體出料率 (g/min×10 ⁶)	氣體出料率 (g/min×10 ⁶)	破壞率 (%)
<u>液態廢棄物試驗</u>				
氯酚	490	<9.7	<4.9	>99.997
硝基苯	440	<5.6	<2.8	>99.998
1,1,2-三氯乙烷	77	<15	*	>99.981
氯仿	0.40	<47	*	>99.83
四氯化碳	0.24	< 8.3	*	>96.53
<u>有機廢棄物試驗</u>				
PCB	91	< 0.31	<4.4	>99.9949

* : 使用氣體吸收管，不能測得其濃度

廢棄物主要成份計算出的破壞效率由99.997~99.998%，但這並不是最大可能之破壞率，這是由於分析方法之限制的關係，事實上在氣相及液相出料中，分析儀器測不到有機物之存在，而對次要成份而言，由於入料濃度太低，出料更測不到。

每一種元素之質量平衡如表6所示。

表6 元素質量平衡的總結

試項 驗目	元 素	入 料 量 (g/min)	出 料 量 (g/min)
稀 薄 廢 棄 物 試 驗	碳	44.4	42.8
	氧	296	298
	氯	0.196	0.200
有 機 廢 棄 物 試 驗	碳	49	48
	氧	251	278
	氯	0.055	0.071

9.5 結論

MODAR公司之氧化法的實證中，操作及結果顯示出：

1. 由實驗室之規模擴展至實驗工廠之規模下，超臨界氧化法之破壞效率並沒有因此而減低。
2. 此程序可在密閉系統下操作，可避免有毒物質釋至大氣中，因而污染環境。
3. 假如入料之品質能維持一定，則可使實驗工廠的操作能順利進行。
4. 此程序氧化後之有機物濃度，可達到檢測不到之水準。
5. 同樣的，如PCBs之穩定性物質，其破壞亦可達到上述水準。

十、結語

超臨界氧化法為較新穎之有害廢棄物處理方法，其特性為在水之超臨界狀態下氧化

有機物，其破壞率可達99.999%，其成本比濕式氧化法或焚化法便宜，但因技術較為新穎，且在高溫、高壓下操作，需複雜之設備及程序控制，目前僅有 MODAR一家公司發展至實驗工廠的規模，並未有正式之商業運轉，但由於破壞率高，成本較便宜，是一種值得發展之有害廢棄物處理技術。

十一、參考文獻

1. Michael Model, Supercritical - water oxidation , in Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, section 8.11, edited by H.M.Freeman ,Mcgraw-Hill Book Company, 1988.
2. C.N.Staszak,K.C.Malinowski, and W.R. Killilea, The pilot-scale demonstration of the MODAR oxidation process for the destruction of hazardous organic waste materials, Environmental Progress, 6(1):39-43 1987.
3. A. J. Asphahani, Overview of advanced material technology Chem. Eng. Prog. 82:(6) 33, 1986.
4. 阮國棟，有害廢棄物處理技術講義，交通大學環境工程研究所，1992。
5. 劉希平，超流體簡介及其在環境科學上之應用工業污染防治，40:153-162, 1991.