



行政院環境保護署

107 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

整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯 污染土壤及地下水 期末報告（定稿）

主辦單位：  行政院環境保護署
計畫執行單位： 朝陽科技大學／環境工程與管理系
計畫主持人： 章日行 教授
計畫執行期間： 107 年 1 月 1 日起至
107 年 11 月 30 日

中 華 民 國 107 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管理會
107 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

構想書審查意見表

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	申請經費	1,499,538	NO：25
專案主持人	章日行 教授	專案主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	
服務單位	朝陽科技大學 環境工程與管理系			
專案名稱	整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水			

委員一： 1. 電解液是否回收？週期性效能？電極生命週期？干擾？土壤地質、水文條件對電極之電動法影響主要突破技術缺口？有效改善範圍評估(飽和與未飽和)。 2. 過去執行困難在未能規劃研究解決方式？在模場運用具體評估其現地操作方便性？設備架設及成本宜說明(與其他技術差異)。 3. 本計畫是以零價處理為主或電動力？兩者配合時機？ 4. 是否加入動力作為電解液流動，加速 TCE 與電動力反應？	1. 感謝委員建議。本研究之電解液會持續操作使用，操作期間僅需添加水即可。本系統陽極採用不溶性材質，陰極為不銹鋼，因此皆無須更換。土壤質地的透水性為影響效能的主要因素，未來配合不同地質條件會搭配適合之電壓。每操作單元的有效範圍約為 1.0 公尺*1.0 公尺(長*寬)。 2. 感謝委員建議。電動力技術設備簡易，適用於各種污染土壤，對於重金屬、有機污染物等污染物具良好的處理效率，同時可與 Fenton、零價金屬及生物性方法等結合，是一種複合且多功能性的處理技術。本系統可快速架設電極板及處理單元，適用於現地處理，過去以電動力試驗 40 天，處理鉛污染土壤試驗模場 100 cm *100 cm *25 cm(長*寬*深)，每 1 噸污染土壤所需要之操作費用為 2,722 元，電源供應器、電極材料、泵浦及模場設置等平均約 6,000 元，總計約為 8,722 元，相較於客排土法每 1 噸處理約費用 10,000 元而言，本處理技術具有現地污染整治的競爭力。 3. 感謝委員建議。本技術透過電動力的電場驅動通過零價金屬進行循環反應。因此，本試驗以電動力及零價金屬兩者相互搭配進行。 4. 感謝委員建議。本系統電解液驅動電滲透流移動 TCE 污染物，於零價金屬還原反應後，電動力也有降解 TCE 作用之功效。
--	--



委員二： 1. 本計畫為延續性計畫，部分設備已建構，經費編列過高。 2. 前期研究成果的實務應用性建議評估。 3. 實務應用價值建議檢討(國內適用否?相關案例?) 4. 國內已有 Fe(0)的實廠案例，但卻少見具體成效，相關限制因子本計畫是否能克服，建議評估。	1. 感謝委員建議。因部分設備已經損壞不堪使用，且本計畫系統放大模場模擬現地，故須採購新的系統設備進行。 2. 感謝委員建議。本研究團隊前期的研究成果已呈現於申請計畫書中。 3. 感謝委員建議。有關應用價值探討部份，未來計畫結束將有全面性的實務評估。 4. 感謝委員建議。有關目前 Fe(0)的實場案例，未來計畫執行過程中會同時進行評估與比較，以克服相關限制因子。
委員三： 1. 應綜整歷年計畫成果與經驗，朝實際場址進行模場試驗方向努力。	1. 感謝委員建議。有關過去執行計畫之成果，已呈現於申請計畫書中，未來執行過程中會針對相關問題克服及評估，朝整治實際場址的目標進行。
委員四： 1. 本計畫擬採用之零價金屬與電動力法，整治四氯乙烯污染之土壤及地下水，係針對土壤、抑或是同時針對土壤及地下水？由於介質特性不同，技術之應用與操作，可能有所差異；建議應予以釐清。 2. 含氯有機物之分解途徑，以及最終成效之評估，除以法規標準為依據外，宜考量毒性衰減之整體評估成效。 3. 本技術未來應用模場或現地處理之可行性為何？	1. 感謝委員建議。本計畫目標以整合電動力法及零價鐵復育技術整治四氯乙烯的污染土壤及地下水為整治的目標。由於土壤介質將影響執行效能，未來將配合不同地質條件搭配適合之電壓操作，其他影響因素未來也將納入參考。 2. 感謝委員建議。含氯有機物的分解過程與處理機制，在計畫執行過程中會進行深入探討，並檢測相關副產物的生成，全面性評估整體降解處理的可行性及安全性。 3. 感謝委員建議。本研究整合電動力法及零價鐵復育技術整治四氯乙烯的污染土壤及地下水，計畫執行中會尋求最佳操作參數及成本，建立此經濟有效率的方法，提高未來實場應用的實用性。相信透過兩種技術的結合及不斷改進，可大幅降低操作成本及處理效率，對於未來市場化將有所助益。

**本署建議：**

- | | |
|---------------------------------------|--|
| <p>1. 國內外電動力法之研究很多，請說明本研究之特異性及價值。</p> | <p>1. 感謝委員建議。本研究團隊過去執行電動力整治重金屬污染農地的成果數據中顯示，當電動力法施加於土壤時，其陰極與陽極對於處理溶液具有氧化還原作用，因此，當四氯乙烯被零價鐵還原產生的副產物，仍能夠被陰極與陽極進行降解作用。因此，本計畫整合電動力法及零價鐵復育技術整治四氯乙烯的污染土壤(含非飽和層與飽和層)，能應用於含氯有機污染的實場整治，建立此經濟有效率的方法達到污染土壤及地下水整治的目標，具有可現地處理、低成本及適用於大範圍整治等優勢，提高未來實場應用的實用性。</p> |
| <p>2. 請說明本研究之電場範圍有多廣？</p> | <p>2. 感謝委員建議。因土壤質地的透水性是影響處理效能的主要因素，未來須配合不同地質條件搭配適合之電壓，待計畫執行後方能有本研究適當之電場範圍。</p> |



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會

107 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

計畫書審查意見表

專案主持人：章日行	服務單位：朝陽科技大學環境工程與管理系	研究類 18
專案名稱：整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水		
委員一 1. 含氯污染常見於地下水，建議相關研究宜以國內土壤含氯汙染場址條件為研究。 2. 本研究過去已執行多年補助計畫建置相關研究基礎，其耗材及人事費用偏高宜建議調降。	1. 感謝委員指教。本計畫執行將以國內土壤含氯污染場址條件為優先考量。 2. 感謝委員指教。有關人事費及耗材費等費用已經修正調降。	
委員二 1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳 3. 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仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明(電動力的專案研究已執行數年，實場應用性仍不明確) 4. 本專案預估之成果績效主要為論文發表(研討會或期刊論文) 5. 本研究計畫書撰寫具體 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行 7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體) 8. 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解(以電動力處	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員指教。本計畫主要貢獻未來於成果報告中將詳細呈現與說明。 4. 感謝委員指教。本計畫主要成果績效為研討會及期刊論文發表。 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。 7. 感謝委員指教。本計畫未來實場應用性於成果報告中將詳細呈現與說明。 8. 感謝委員指教。有關電動力處理含氯污染物的相關文獻於計畫書修訂稿中已進行補充。 9. 感謝委員肯定。	



理 PCE? 建議說明) 9. 本研究專案執行期限合理 10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體 11. 本計畫應屬延續性計畫 (電動力部分已研究數年，相關的應用情境與操作流程 & 參數仍未具體闡述) 12. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表為主，對實務應用性的說明不具體 13. 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正	10. 感謝委員指教。本計畫成果之實務應用性將於未來成果報告中將呈現與說明。 11. 感謝委員肯定。過去計畫主持人主要應用電動力整治含重金屬之污染土壤，相關應用與操作條件將於本計畫中進行參考使用。 12. 感謝委員指教。未來會將本計畫研究成果及相關應用性發表於國際期刊及相關研討會，並將相關成果呈現於成果報告中。 13. 感謝委員肯定。
委員三 無意見。	1. 感謝委員肯定。
委員四 1. 本計畫所規劃設計之零價金屬與電動力整合系統，如何有效模擬土壤層之狀態，建議應予以敘明。 2. 有關含氯有機物之分解途徑及成效評估，於計畫書中應予以規劃與說明為宜。 3. 另規劃設計之整合系統，對於地下水之四氯乙烯模擬去除反應，相關操作條件與特性說明，建議亦應補充說明。	1. 感謝委員指教。計畫書修訂稿已將設計類似實際土壤地下水層的狀態予以說明。 2. 感謝委員指教。相關分解途徑及成效評估將於未來成果報告中予以說明及敘述。 3. 感謝委員指教。有關地下水之四氯乙烯去除反應將於未來成果報告中予以說明及敘述。
本署意見 1. 經費編列合理。 2. 請補上專任助理薪資對照表。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教。專任助理薪資是比照 107 年度健保最低投保薪資 22,000 元進行聘任。



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	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：章日行	
計畫名稱	整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 期中報告對計畫執行現況、流程及方法已具體說明。 2. 本計畫無自籌款。 3. 期中報告對本計畫後續執行工作項目已說明 (p. 48)。 4. 計畫執行進度與預定進度相符，並未落後。 5. 期中報告顯示計畫研究內容與原計畫目的相符。 6. 期中報告的初步成果顯示，依據原計畫設計與初步成果所提出之討論與建議合理。 (1) 電動力：在本計畫中主要機制是降解或是協助傳輸？或是其他機制？建議討論 (計畫目標(二)：機制)。 (2) PCE 的削減機制是物理(例如：揮發)或是化學轉化？建議討論 (尤其是陽極端與陰極端均有類似的削減成效)。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定。 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。 (1) 感謝委員指教。本計畫整合電動力法及零價金屬技術整治四氯乙烯污染土壤及地下水，係藉由電動力法產生之電滲透流使土壤層中滲透水流動，有效驅動土壤中的有機污染物(協助傳輸)，進而與零價鐵進行還原脫氯以降解土壤及地下水中之 PCE，此降解機制探討也補充於修訂稿中。 (2) 感謝委員指教。有關 PCE 的降解主要貢獻包括自然揮發、電動力移除及零價金屬還原脫氯，其所佔之比例為自然揮發約 10%，電動力移除約 20%及零價金屬約佔 70%。其最主要的降解機制為透過污染物流經一零價金屬處理區時，藉由還原作用分解有機污染物，可同時針對不飽和層及飽和層有機污染物進行處理，有效整治土壤及地下水。由於本技術循環系統的設計，陰極端之水樣將透過循環泵浦抽至陽極端，因此兩端的處理效率差異不大。	



(3) 圖 3.1 pH 變化，陽極端與陰極端 pH 均有類似的變化，建議說明。 7. 期中報告的初步成果顯示，目前的研究成果符合原計畫書所預期的成果。 8. 期中報告的初步成果顯示，本計畫已有初步研究成果，報告中說明已有一位碩士研究生助理參與試驗，培育土水整治相關人才。 9. 期中報告已有初步成果，本成果是否可獲得專利或技術轉移，尚待未來期末報告中說明。 10. 期中報告已有初步成果，本研究可提升國內土壤與地下水污染整治技術與應用，符合政策。也可提升國內土水整治事業的發展，對社會經濟發展有助益。	(3) 感謝委員指教。因本系統循環增強式電動力法(CEEK)的應用，操作液之 pH 值一開始雖有下降趨勢，但經過兩天處理後能達到穩定的狀態，且陰陽極兩端之變化十分相似。 7. 感謝委員肯定。 8. 感謝委員指教。目前有一位碩士級專任助理參與此計畫之執行，其主要協助工作包括試驗設計，樣品分析，行政工作及報告撰寫等。 9. 感謝委員肯定。期末報告將呈現小型模場及大型模場的試驗結果，若能達到快速有效且符合經濟的整治方法，未來將申請專利或技術移轉，以解決土壤及地下水污染的問題。 10. 感謝委員肯定。
委員二 1. 請補充說明 PCE 之分解途徑及相關產物分析結果，以利進一步評估 PCE 之代謝機制。 2. 建議將含氯有機物檢量線圖譜(圖 3-3~圖 3-9)放置於附錄，而應討論實際之產物分析結果。 3. 請評估說明電動力與零價鐵金屬對 PCE 之貢獻度分別為何？	1. 感謝委員指教。此期中報告主要呈現土壤及孔隙水中 PCE 降解效率，未來工作除了測試不同操作條件外，特別針對 PCE 過程中，其他副產物的生成，如三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯及乙烯等，以清楚釐清分解途徑及中間產物的生成，獲得本技術降解 PCE 的降解機制。 2. 感謝委員指教。修訂稿已將不同濃度之檢量線圖譜放置於附錄，其針對 PCE 的產物鑑定持續分析中。 3. 感謝委員指教。電動力移除及零價鐵金屬還原脫氯對於 PCE 貢獻分別為 20%及 70%。
委員三 1. 本研究主題為整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水，但表 3.1 所列之實驗土壤基本性質分析顯示土壤中含濃度不等之各種重金屬，卻未見四氯乙烯，本研究到底是要去除重金屬還是四氯乙烯？令人不解。	1. 感謝委員指教。由於本研究所收集之土壤為朝陽科技大學校內土壤，其再配製濃度為 70 mg/L 的四氯乙烯。因此，本研究在試驗之前，需將土壤基本的物化性質進行分析，以了解其土壤的背景數據，以利未來探討其土壤性質對 PCE 降解的影響，以及觀察於本系統操作下，電極板是否發生金屬釋出的可能性，因此特別進行基本特性分析。



2. 四氯乙烯經處理後之主要產物為何?是否產生乙烯?系統之礦化率及率平衡如何?宜交代之。	2. 感謝委員指教。從文獻中得知，四氯乙烯降解後可能生成之產物為三氯乙烯、二氯乙烯及氯乙烯，最後才生成乙烯最終產物。未來工作將著重於 PCE 降解產物的分析鑑定。
委員四 1. 建議宜對電動力處理重金屬污染土壤之理化性質加以分析。 2. 零價金屬與電動力去除孔隙水之 PCE 效果比土壤佳宜論述之，另宜對試驗土壤分析其 VOC 濃度，以利評估相關含氯副產物情況。	1. 感謝委員指教。感謝委員指教。本研究降解 PCE 的處理效率，除了針對 PCE 濃度分析外，也將同時觀察其他副產物的生成及重金屬濃度的變化。 2. 感謝委員指教。孔隙水中的 PCE 濃度降解效率高於土壤中，其主要原因推測為吸附於土壤上的 PCE 無法直接和零價金屬牆發生還原脫氯反應，需先脫附至孔隙水中再和零價金屬牆反應；反之，孔隙水的 PCE 於電滲透流下可直接還原脫氯，故具有較高降解效率，此部分探討已補充於修訂稿中。其他含氯副產物的生成是未來主要分析工作。
委員五 1. P.32 10 mesh 誤植為「100」。 2. 操作電壓梯度 1 及 2V/cm. PCE 在孔隙水及土壤中之降解效率應共同呈現比較並評估施加高電壓。用於污染物降解及水電解之耗能比率。 3. 應補充說明使用之石墨電極，零價鐵反應牆為市售商品或自行研發，及其成本效益。	1. 感謝委員指教。感謝委員指教。期中報告修訂稿已將 100 mesh 進行修正。 2. 感謝委員指教。期中報告修訂稿已將不同電壓梯度進行補充並討論其差異性。耗能效率的評估將於期末報告中呈現。 3. 感謝委員指教。期中報告修訂稿中已將系統所使用的電極及零價鐵來源進行補充，於期末報告會呈現較完整的操作成本分析。
委員六 1. 本案申請專案類型及計畫類別為整治類研究專案，期中報告績效自評表分項誤植，建請修正。 2. 本案學術成果展出預計於國內研討會發表論文，建議可預先提出發表規劃。 3. 研究內容有關 PCE 去除效率初步成果，所指孔隙水及土壤中移除效率，是否分別指實驗系統中模擬飽和及不飽和層土壤區域之去除效率？建請說明。	1. 感謝委員指教。期中報告修訂稿之績效自評表已將此部份進行修正。 2. 感謝委員指教。目前已經將部份成果投稿於中華民國環境工程學會 2018 土壤及地下水研討會。 3. 感謝委員指教。本研究針對孔隙水及土壤中的 PCE 濃度，是模擬飽和及不飽和層土壤區域之去除效率，已經於修訂稿中進行補充說明。



4. 建請述明實驗系統中 PCE 初始濃度，以檢視法規標準濃度範圍區間之降解能力。	4. 感謝委員指教。本研究以配製 70 mg/L 之 PCE 濃度，配製後土壤實際濃度約為 50 mg/L。此部份已於修訂稿中補充說明。
5. 實驗設計以含 PCE 溶液與土壤混合後進行降解實驗，與實際案例中洩漏、土壤可能存在純相污染物等情況，其降解效率之差異評估為何？	5. 感謝委員指教。本研究自行配製含 PCE 污染土壤進行試驗，主要將 PCE 溶液與土壤混合均勻並放置三天，達到穩定狀態後才進行測試，模擬實際土壤污染情況。



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	107 年度	計畫類型	■研究計畫 模場試驗
計畫類別	調查 ■整治 其他	主持人：章日行	
計畫名稱	整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 期末報告對研究計畫的執行現況、流程及方法說明具體完整。		1. 感謝委員肯定。	
2. 計畫後續執行工作項目及內容已於報告書中 P.55 說明，並已提出相關建議。		2. 感謝委員肯定。	
3. 計畫執行進度與預定進度大致相符，計畫執行進度並無落後。		3. 感謝委員肯定。	
4. 期末報告所說明的研究內容與原計畫目的大致相符。		4. 感謝委員肯定。	
5. 根據期末報告內容所提出之討論與建議合理，但是否能具體的應用於整治工程實務上仍待進一步說明討論。類似計畫已執行多年，但對於工程實務應用的說明仍不具體，即工程實務上該如何應用本工法?操作與適用條件建議說明。本計畫試驗條件包含不同機制，不同機制間對污染物削減的貢獻能否評估 (削減%的貢獻?)。		5. 感謝委員指教。本研究電動力結合零價金屬系統設置簡單及操作容易，除了需施加適當的電壓及施作的空間外，其他應用上沒有特定條件，亦不受限污染物濃度，未來工程應用上可按照本研究目前的模場設置放大，以每單元複製的方式即可使用。由於PCE 降解貢獻於自然揮發、電動力及零價金屬三個部分，因此在試驗初期，本研究先以空白試驗(無電動力、無零價金屬)及電動力實驗(僅電動力)作為對照組進行測試，結果顯示孔隙水及土壤中之 PCE 降解，自然揮發約占 10%，電動力降解約佔 20%，零價金屬約佔 70%，其結果已補充於定稿中。	
6. 期末報告所說明的整體研究成果符合預期，但工程實務的應用性(與應用對象)仍待說明討論。		6. 感謝委員指教。由於本系統設置簡易及操作簡單，於工程實務的應用性上極具潛力，且因材料設備不受限於污染物濃度的影響，未來應用上可針對不同含氯有機污染物進行處理。	
7. 本研究計畫的學術產出及活動、人才培育符合預期。		7. 感謝委員肯定。	
8. 本計畫的研發成果在獲得專利、技術轉移...等仍待持續評估。		8. 感謝委員指教。本計畫整合處理系統可以直接整治實際現地污染場址，若能達到快速降解且低成本之成效，未來即可申請專利及技術轉移以達到實務應用的可行性。	
9. 本計畫對國內土壤地下水污染領域的發展有所助益。		9. 感謝委員肯定。	



委員二 1. P55 結論中提及本研究電動力結合零價金屬整治 PCE 污染土壤，操作 120 小時所需消耗之電力成本費用為 0.11 元，這種說法很不科學，系統多大及處理之污染土壤量及污染物濃度皆會影響耗電量，所得結論應正確明瞭，不可含混不清。又這麼低的電力消耗是否正確？如何獲得？清楚交代。 2. P54 針對電動立法操作成本之估算得出每一噸污染土壤所需之操作費用為 56 元/噸 (1,021/0.16)，但是 1,021/0.16 並不等 56，請再校核數據之正確性。又零價金屬之成本為何？是否也應列入計算？以求周延。	1. 感謝委員指教。本計畫降解 PCE 污染土壤操作電力成本之估算係按照操作 5 天所使用到之電力消耗進行評估，其處理的污染土壤量及處理效率已於期末定稿中呈現。其他設置成本需視實際現場施作情形方能估算，因此於本研究暫不進行評估。 2. 感謝委員指教。關於操作電力成本已重新計算，並把試驗所使用到之藥品費用列入呈現於定稿中。
委員三 1. 本計畫成果似乎未對 PCE 之分解途徑及其相關產物進行分析與討論，建議宜建立相關代謝或降解途徑，以供後續研究之參考。 2. 請補充說明電動力與零價鐵金屬對 PCE 降解貢獻度之實驗設計方法，以及計算結果，若依現有期末報告內容，似無法明確說明相關貢獻度分別為 20% 及 70%，請補充說明。 3. 電動力法操作成本估算之基準是否一致？另每噸污染土壤操作費用為 56 元？是否有低估之可能？亦請比較國外相關文獻後，提供較為具體的估算結果。 4. 請補充說明 PCE 的副產物分析結果。	1. 感謝委員指教。本研究降解 PCE 有機污染物約可達到 80% 的去除效率，另分析其他副產物的生成發現其濃度皆低於法規管制標準，推測原因可能為污染物於高電場操作下能快速降解及小部分的自然揮發所導致。然而，從文獻指出，PCE 降解後將生成三氯乙烯(TCE)、二氯乙烯(DCE)及氯乙烯(VC)，最後生成乙烯(ETH)，此部分之降解途徑已補充於定稿中。 2. 感謝委員指教。本研究先以空白試驗(無電動力、無零價金屬)及電動力實驗(僅電動力)作為對照組進行測試，結果顯示孔隙水及土壤中之 PCE 降解，自然揮發約占 10%，電動力降解約佔 20%，零價金屬約佔 70%，其結果已補充於定稿中。 3. 感謝委員指教。本計畫降解 PCE 污染土壤操作電力成本之估算已經重新計算，並於期末定稿中同時修正。 4. 感謝委員指教。本研究分析其他副產物的生成發現其濃度皆低於法規管制標準，另已將 PCE 降解途徑補充於期末定稿中。
委員四 1. 本研究宜強化零價金屬與電動力整體下，運用在地下水整治之優勢條件(或限用條件)之建議。	1. 感謝委員指教。本研究以電動力法結合零價金屬處理 PCE 污染土壤，可透過電動力法之電滲透驅動土壤孔隙水之移動，當 PCE 接觸零價金屬表面時將快速產生還原脫氯，降低其污染物之毒性，達到有效降



2. 零價金屬與電極是否受限污染物濃度?其電極老化效應是否受不同整治境況干擾可補述。 3. 建議對運用至實際模場電極配置、分布、密度可作相關補述說明。	解含氯有機染料之成效。整治系統設置簡單及操作容易，應用上沒有特殊限制，亦不受限污染物濃度影響。唯有須注意整治深度，以避免安裝不易及設置成本過高的情形。此部分已於期末定稿結論與建議中補充說明。 2. 感謝委員指教。因本研究所使用之電極材料為石墨電極，是一種惰性且導電性佳之材料，應用上不受限於污染物濃度，零價金屬則避免表面產生氧化物膜層，即可有效進行 PCE 還原脫氯。 3. 感謝委員指教。有關未來實際模場的應用部分，可將本研究目前所規劃的模場設置放大，並以每單元複製的方式即可使用於現場。
委員五 1. 進度符合期末報告規劃。 2. 圖 3.2 為何整體的導電度(EC)隨著操作時間的增加而不斷下降?推測系統中減少的電解值成分為何?因為若 PCE 還原會釋出氯離子、水電解也會產生氫離子，添加之碳酸鈉僅促進電泳而不參與反應。故 p.40 的提出的「本系統電動力技術回流系統的影響」應只能解釋陽極與陰極之 EC 與 pH 變化趨勢相同，而不能解釋 EC 不斷下降的原因。 3. 本方法對 PCE 的處理成效與施加的電壓梯度成正比，請說明 p.47 第二段提出「自然揮發佔 10%、電動力移除佔 20%、零價鐵還原佔 70%」是如何估計出。 4. 建議分析 PCE 降解後的主要產物成分，以評估使用本方法對 PCE 的降解途徑與礦化效率，提升實場應用性。 5. 成本分析僅計算電擊通電之電費與模槽等硬體設施費用，應同時計算電解液持續循環所需的動力費用，及評估將現場若要施做此方法，需要先開挖施做不同位置防水層之後，再將土樣回填開始操作的可行性及成本，以評估實場應用性。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教。由於水中導電性主要受到 pH 值影響，以 H^+ 與 OH^- 濃度為主要影響因子，當小型模場溶液之 pH 值初始為 11 時，由於 H^+ 濃度低，以 OH^- 影響導電性的變化，當系統 pH 值下降至 9 時，由於 OH^- 濃度的下降，因而導致導電度呈下降趨勢。有關溶液導電性的變化已於期末定稿中補充說明。 3. 感謝委員指教。關於 PCE 降解貢獻部分，本研究初期以空白試驗(無電動力、無零價金屬)及電動力實驗(僅電動力)作為對照組進行測試，結果顯示孔隙水及土壤中之 PCE 降解，自然揮發約佔 10%，電動力降解約佔 20%及零價鐵還原約佔 70%，其結果已補充於期末定稿中。 4. 感謝委員指教。本研究分析 PCE 降解副產物的生成發現其濃度皆低於法規管制標準，另已將 PCE 降解途徑補充於定稿中。 5. 感謝委員指教。本計畫降解 PCE 污染土壤之操作電力成本已經重新估算，並於期末定稿中呈現。
委員六 1. 研究顯示「整合零價金屬與電動力法」整治方式，污染移除效果顯著，改善費用之評估亦頗具技術競爭優勢。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教。本研究操作電力及藥品成本已重新估算，並於定稿中進行修正。



2. 本計畫操作成本之估算，是否應計算藥品及廢水處理等廢用？ 3. 本整治技術降解 PCE 之過程，是否有其他副產物之產生？ 4. 本整治技術如何應用於實場，因污染規模(範圍大小及深度等)倍於實驗規劃，其費用之評估及操作可行性之評估為何？是否有進一步研究亟待釐清之議題？	3. 感謝委員指教。本研究分析 PCE 降解副產物的生成發現其濃度皆低於法規管制標準。 4. 感謝委員指教。本團隊先前已於實驗室小型模場進行測試，其土壤及孔隙水中之 PCE 處理效率可達到約 90%，因此本年度計畫放大處理模場 5 倍模擬實際現地場址應用的處理情形，其操作電力及藥品成本的計算僅依照本處理模場規模進行估算。未來實際應用上可將模場設置放大，並以每單元複製的方式進行處理，並找尋適當之操作電壓，一併整治含氯有機物污染土壤及地下水。未來可進一步建立本整合技術對實場含氯有機物的分解情形，以掌握降解途徑與礦化效率。
--	---



專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
研究主題		☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他						
申請機構系所		朝陽科技大學環境工程與管理系						
機構地址		台中市霧峰區吉峰東路 168 號						
專案主持人		章日行		職等／職稱		教授		
協同主持人		沈善鎰		職等／職稱		助理教授		
專案名稱	中文	整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水						
	英文	Integration of zero-valent metal and electrokinetics to remediate perchloroethylene contaminated soil and groundwater						
	關鍵字	零價金屬、電動力法、四氯乙烯、土壤、地下水						
執行期程		自民國 107 年 1 月 1 日 起 至民國 107 年 11 月 30 日 止						
專案主持人		姓名：章日行		E-mail：changjh@cyut.edu.tw		專線：04-23323000#4210 手機：0919-968026		
專任助理		姓名：魏豐城		E-mail：joeabs6116@gmail.com		專線： 手機：0931-667237		
經費分析表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
		1.	人事費用		348,018		(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		3,200		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		323,852		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		7,200		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜項費用		17,730		(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費		70,000		(1~5 項相加之 10%為限)	
		專案計畫申請總金額		770,000				

專案主持人：

日期：107/12/4



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

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：107 年 12 月 4 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	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他			
申請機構系所	朝陽科技大學		計畫主持人	章日行
專案名稱	整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水			
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。(僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數)

(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	1	1	100	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100	
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	1	0	1	100	
	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 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1	100	
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨國團隊					
		(3)跨機構團隊					
		(4)形成研究中心					
		(5)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)							
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					
4.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）

根據 105 年度執行「整合電動力與植生復育技術整治重金屬污染農地」的成果數據，驗證電動力法能有效驅動土壤飽和層與非飽和層中孔隙水的移動，其結合零價鐵還原機制應可有效降解土壤及地下水中四氯乙烯。此外，透過研究計畫之相關結果，如操作參數選擇及系統改良之成效，再參照過去專案主持人整治現地所累積之模場試驗的具體經驗及處理成效，短時間的電動力法的處理成本應有市場競爭力。

由於 105 年度執行「整合電動力與植生復育技術整治重金屬污染農地」的成果數據中顯示，當電動力法施加於土壤時，其陰極與陽極對於處理溶液具有氧化還原作用，因此，當四氯乙烯被零價鐵還原產生的副產物，仍能夠被陰極與陽極進行降解作用。有鑑於以上說明，本計畫整合電動力法及零價鐵復育技術整治四氯乙烯的污染土壤(含非飽和層與飽和層)，尋求最佳操作參數及成本，使此技術能應用於含氯有機污染的實場整治，建立此經濟有效率的方法達到污染土壤及地下水整治的目標，具有可現地處理、低成本及適用於大範圍整治等優勢，提高未來實場應用的實用性。相信透過兩種技術的結合及不斷改進，可大幅降低操作成本及處理效率，對於未來市場化將有所助益。





研究成果中文摘要

本計畫整合電動力法及零價金屬技術整治四氯乙烯污染土壤及地下水，藉由電動力法使土壤層中滲透水流動，有效驅動土壤中的有機污染物，將污染物流經一零價金屬處理區時，藉由還原作用分解有機污染物，可同時針對不飽和層及飽和層有機污染物進行處理，有效整治土壤及地下水。本年度研究計畫擬放大試驗模場，模擬未來實際應用於現地整治的處理情形，建立快速、有效且達到高經濟效益的含氯有機化合物處理技術，相信可作為未來土壤及地下水處理技術的重要參考。透過一系列試驗後，可有效釐清試驗模場放大規模後，電動力法與零價金屬處理四氯乙烯污染土壤及地下水的處理效率及操作參數問題，最後探討在此技術下的整治效果及本技術所需的整治費用。

本計畫實驗按照計畫書執行內容進行，計畫符合預定期程，已完成污染土壤的基本物化特性分析、小型及大型模場試驗裝置、孔隙水及土壤中四氯乙烯的去除效率及大型模場模擬大範圍現地整治成效，試驗結果可以歸納如下：

- 本試驗經由電動力結合零價鐵金屬處理系統分解四氯乙烯，系統之 pH 值能維持穩定狀態，而導電度有下降趨勢。
- 土壤孔隙水中之 PCE 濃度於處理 24 小時後濃度顯著下降，可達到 97% 的去除效率，且可符合法規標準。
- 土壤中之 PCE 濃度於處理 120 小時下，電壓梯度 4 V cm^{-1} 能達到約 92% 的去除效率，有效降低土壤中的 PCE 濃度。
- 透過大型模場模擬現地 PCE 污染土壤之整治已完成，孔隙水之 PCE 去除效率為 82%，土壤中 PCE 濃度之去除效率可達 80%。
- 本研究電動力結合零價鐵金屬整治 PCE 污染土壤，操作 120 小時所需消耗之電力成本費用為 9 元。
- 本研究經實驗結果證明，電動力系統結合零價鐵金屬技術是一項有潛力的現地 PCE 污染整治技術。



研究成果英文摘要

In this study, Integration of zero-valent metal and electrokinetics to remediate perchloroethylene contaminated soil and groundwater. By the electroosmosis effectively drive water flows and organic pollutants in the soil. The decomposed of pollutants by reduction reaction while pollutants through zero metal treated area. The organic pollutants could be treated simultaneously in the unsaturated layer and the saturated layer, it effectively remediate the soil and groundwater. In this study, our model was enlarged to simulate the situation of actual treatment in the future and to establish a chlorine-containing organic compound treatment technique. The integration technique could reach fast, effective and achievable with high economic benefits. After a series of tests, the efficiency and operation parameter of electrokinetics and zero-valent metal treatment of perchloroethylene contaminated soil and groundwater could be clarify. Finally, the treatment efficiency and costs of this technique was evaluated.

The execution of experimental program according to the previous plans, the analysis of physical-chemical characterization of contaminated soil, the small and large-scale mode experimental equipment, removal efficiency of perchloroethylene and the large-scale model for subsequent in-situ regulation have been obtained. Several conclusions and suggestions can be drawn:

- In this test, perchloroethylene was decomposed via electrokinetics combined with zero-valent iron metal processing system. The pH of the system could maintain a stable state and the conductivity had a decreasing trend.
- After 24 hours of treatment, the PCE concentration in pore liquid decreases significantly and to meet regulatory standards. The removal efficiency of PCE could be achieved to 97%.
- The removal efficiency of PCE contaminated soil about 92% under 4 V cm^{-1} of voltage gradient at 120 hrs of treatment, can effectively reducing the PCE concentration in the soil.
- The remediation of in-situ PCE contaminated soil by large-scale model has been completed. The treatment efficiency of PCE in pore water and soil is 82% and 80%, respectively.
- In this study, the cost of electricity about 9 NTD by combined with electrokinetics and zero-valent iron metal for remediating PCE contaminated soil at 120 hrs treatment time.
- The experimental results can proved that the electrokinetics combined with zero-valent iron metal is a potential in-situ PCE pollution remediation technique.



目次

第一章、計畫緣起與目的.....	1
1.1 電動力原理及處理機制.....	3
1.2 電動力法研究成果及可行性.....	6
1.3 模場規模電動力法整治鉛污染農地的試驗成果.....	8
1.4 近實場電動力法 CEEK 整治鉛污染農地的試驗成果.....	12
1.5 實驗室規模電動力法整治鎘及鉛污染土壤試驗成果.....	16
1.6 零價金屬技術整治受污染之土壤.....	20
1.7 計畫目的.....	26
第二章、研究方法及過程.....	28
2.1 電動力結合零價金屬之系統模組-小型模場.....	29
2.2 電動力結合零價金屬之系統模組-大型模場.....	30
2.3 電動力結合零價金屬整治四氯乙烯試驗方法.....	32
2.4 計畫進度與檢核說明.....	36
第三章、結果與討論.....	38
3.1 污染土壤物化特性及重金屬污染濃度.....	38
3.2 電動力結合零價鐵金屬整治四氯乙烯試驗成果.....	39
3.3 結論與建議.....	56
第四章、參考文獻.....	58
附錄	



圖次

圖 1.1 電動力法操作示意圖	3
圖 1.2 電動力法(CEEK)現場不透水夾層施工圖(左)側視圖(右).....	8
圖 1.3 電動力法整治重金屬污染土壤採樣位置示意圖.....	8
圖 1.4 電動力法(CEEK)現場不透水夾層安裝示意圖.....	9
圖 1.5 污染土壤 pH 值及導電度隨操作時間變化	10
圖 1.6 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖	10
圖 1.7 電動力法操作液的鉛濃度變化圖	11
圖 1.8 電動力法系統的電壓及電流變化圖	12
圖 1.9 電動力法系統中操作液溫度變化圖	12
圖 1.10 CEEK 整治鉛污染農地現場安裝示意圖	14
圖 1.11 電動力整治鉛污染農地現場系統圖	15
圖 1.12 污染土壤 pH 及導電度隨操作時間變化圖	16
圖 1.13 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖	16
圖 1.14 污染土壤之實驗模場	17
圖 1.15 電動力技術之實驗裝置	17
圖 1.16 污染土壤 pH 值隨操作時間變化圖	18
圖 1.17 污染土壤導電度值隨操作時間變化圖	18
圖 1.18 電動力法整治現地土壤之鎘濃度變化圖	19
圖 1.19 電動力法整治現地土壤之鉛濃度變化圖	19
圖 2.1 整合技術去除PCE 污染土壤及地下水之研究架構」研究流程圖	28
圖 2.2 零價金屬與電動力整合系統裝置圖-小型模場	29
圖 2.3 零價金屬與電動力整合系統裝置示意圖-大型模場	30
圖 2.4 土壤粒徑對照圖	34
圖 3.1 電解液之pH 值變化圖	40
圖 3.2 電解液之導電度變化圖	40
圖 3.3 孔隙水中 PCE 之 C/C_0 變化圖	42
圖 3.4 孔隙水中 PCE 去除效率圖	42
圖 3.5 電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖	43
圖 3.6 電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖	43
圖 3.7 電壓梯度 2 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖	44
圖 3.8 電壓梯度 2 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖	44
圖 3.9 電壓梯度 3 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖	45
圖 3.10 電壓梯度 3 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖	45
圖 3.11 電壓梯度 4 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖	46
圖 3.12 電壓梯度 4 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖	46
圖 3.13 不同處理機制對 PCE 降解之 C/C_0 變化圖	47
圖 3.14 零價金屬與電動力整合系統模場圖-大型模場	48



圖 3.15 電解液之pH 值變化圖	50
圖 3.16 電解液之導電度變化圖	50
圖 3.17 大型模場孔隙水中 PCE 之 C/C_0 變化圖	51
圖 3.18 大型模場孔隙水中 PCE 去除效率圖	51
圖 3.19 大型模場土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖	52
圖 3.20 大型模場土壤中 PCE 去除效率圖	52
圖 3.21 PCE 還原脫氯代謝途徑	53
圖 3.22 大型模場電解液 PCE 之 C/C_0 變化圖	54
圖 3.23 大型模場電解液 PCE 去除效率圖	54





表次

表 1.1 不同金屬與 EDTA 之錯合穩定常數.....	5
表 2.1 氣相層析儀規格及操作條件.....	35
表 2.2 計畫進度與檢核表	36
表 3.1 土壤基本性質分析	38





第一章、計畫緣起與目的

在環境污染日漸受重視的今日，土壤污染在近幾年受到高度的關注，而其所遭受污染的種類相當繁多，包含重金屬、有機溶劑及油品污染等，這些污染物會沉積、累積在土壤中而不易去除。此外，由於土壤具有複雜之物理特性及非均勻性，一旦遭受外來污染，則復育不易且所費不低。過去，環保署針對台灣地區加油站進行洩漏測試，發現許多疑似油槽洩漏事件其中，突顯土壤與地下水遭受污染的嚴重性；而重金屬及有機溶劑污染，大多因工業廢水隨意排放。因不肖業者隨意棄置毒性有機溶劑亦導致土壤污染，其中，有機溶劑中以四氯乙烯（Perchloroethylene，PCE）及三氯乙烯（Trichloroethylene，TCE）所造成的污染最普遍，著名的桃園RCA事件，即是因三氯乙烯被任意棄置而污染地下水之案例。含氯有機化合物的特性為低黏滯性、高揮發性、比重大於1，因此，當其被釋放到地層下，會形成可移動之DNAPL（Dense Non-Aqueous Phase Liquid）污染團，並不斷溶解於地下水中，因此對於地下水資源造成極大的衝擊。

含氯有機化合物具有高溶解力、低可燃或可爆性、高密度蒸氣、化學安定性、低沸點及高蒸氣壓等特殊性質，廣泛地應用於許多工業，典型的用途包括乾洗、脫脂、金屬零件與電子元件清洗、塗料等，以及做為醫藥、紡織等製程的產品原料或中間原料[1]。當含氯有機化合物的不當處理、不完善的處置技術或意外的滲漏等，皆會造成土壤及地下水受此類污染物所污染，因此面對受含氯有機化合物污染場址整治工作必要性及急迫性的。土壤與地下水的污染問題經常相伴產生且互有因果關係，應一併考慮且同時解決，因此，整合土壤與地下水技術應是未來的趨勢，一高去除效率、低設置成本且低操作成本的污染整治技術為研究主要之目標。當四氯乙烯自污染源釋出並侵入地下後，需先穿過所謂之通氣層土壤，此層土壤中水份不飽和，亦即土壤空隙中有水也有空氣。四氯乙烯滲流經過通氣層時一部份揮發成氣相，一部份微溶於水中，其餘的則受重力影響向下沈陷。碰到地下水位面後，因其比水重，則會穿透地下水位面進入飽和含水層，繼續向下沈陷。在飽和層中土壤空隙為水所充滿沒有空氣存在，所以四氯乙烯無法揮發成氣相。當四氯乙烯向下沈陷時，若碰到顆粒較細的土壤時，可能會無法穿透這些細質土層，而堆積其上形成停滯的污染團[2,3]，由上述四氯乙烯的特性可知，四氯乙烯在地層下的分佈相當複雜，且移動行為不易預測及模擬。



土壤與地下水的污染問題經常相伴產生且互有因果關係，應一併考慮且同時解決，因此，整合土壤與地下水技術應是未來的趨勢，一高去除效率、低設置成本且低操作成本的污染整治技術為研究開始之目標。在眾多復育技術中，現地（In-Situ）污染整治技術為具有非破壞性、低設置成本的優點，尤其在環保相關規定日趨嚴格、技術成本不斷提高的情況下，現地處理技術更顯出其優點，而成為目前具有潛力的技術之一。在現地處理技術中，電動力法(Electrokinetics, EK)為一新穎且具有潛力的技術，其主要是利用電場所造成離子遷移及電滲透流等作用，將土壤中離子性物質或溶解態物質移除，該技術亦獲美國環保署列為整治地下層 DNAPLs 污染黏質土壤場址之可行技術之一[4]。

然而，此法僅將污染物自土相中移除並未降解，故需配合後續處理程序方可完全處理，故後續發展將電動力技術結合其他整治技術如氧化法及生物分解法等，企圖達到更完全之現地處理。其中，零價金屬（Zero-Valent metal）處理技術在商業上也已有應用經驗，其具現地處理、簡單、經濟等優點。當地下水中有機污染物通過零價金屬處理區時，藉由還原或吸附機制以分解或穩定污染物，並使之產生副產物無害化，已成為目前整治地下水之新穎技術。電動力技術優點包括設備簡易、操作費用低、適用於各種污染土壤（細質砂土、淤泥或黏土等低滲透性之土壤），甚至適用於重金屬、有機污染物、輻射核種及具毒性陰離子等污染物處理，同時具有可與其他整治方法結合之特性，如結合 Fenton、零價鐵金屬及生物性方法等[5-7]，是一種複合且多功能性的處理技術。

本計畫研究團隊於 100~105 年期間獲得環保署經費補助以電動力法整治受鉛污染之農地及受鉛及鎘污染的現地土壤。在 100~102 年獲得環保署補助「以模場規模之電動力法及植生技術復育現地鉛污染土壤之研究」計畫及「以近實場規模之現地電動力技術整治鉛污染農地之研究」相關計畫，計畫成果中，本團隊使用循環加強式電動力(CEEK)處理 1.0mL x 1.0mW x 0.2mD 鉛污染農地土壤，經過 2 個月處理，平均土壤鉛濃度可從 7,190 mg kg⁻¹ 降至約 2,050 mg kg⁻¹；若將試驗規模放大至 5.0mL x 1.0mW x 0.2mD 鉛污染農地土壤，經由 2 個月處理，平均土壤鉛濃度可從 7,246 mg kg⁻¹ 降至約 2,612 mg kg⁻¹。在 104 年計畫成果中，利用 CEEK 對於鉛及鎘污染的現地土壤的整治效率皆達到 90%以上，能符合土壤監測標準及低於食用作物農地之監測基準值的要求。在 105 年計畫成果中發現，利用電動力法搭配植生復育技術整



治鉛重金屬，重金屬濃度有明顯下降趨勢，且重金屬鍵結型態亦發生變化。研究結果顯示，循環加強式電動力法(CEEK)處理重金屬污染農地土壤不僅具有相當的整治效率，對於同時含有兩種重金屬污染的現地土壤也有很好的處理成效，相信未來於現地處理污染土壤將具有實際的可行性。

過去本團隊以電動力法技術整治含單一污染物種鉛金屬污染農田現地處理，也有於實驗室處理同時含有兩種重金屬鉛與鎘的現地土壤，其結果顯示有其良好之處理效率與成效，本技術對於污染土壤整治已有相當成效，為使本技術廣泛應用於不同污染場址，提升處理效率及減少操作時間有其必要性。由於不同污染場址土壤性質各地差異甚大，造成整治實場污染土壤及地下水之去除效率受到影響，除耗損系統能量，亦間接增加操作成本，因此，電動力法於實務應用上可透過不同處理技術的結合來進行突破。

1.1 電動力原理及處理機制

在早期的時候，電動力技術大都運用電滲透現象去除黏土顆粒的水分，因為電滲透作用在大部分的狀況下，會使土壤顆粒中的孔隙水往陰極方向移動，因此可快速地將土壤中水分去除並將土壤壓密。爾後，將電動力學原理應於土壤及地下水污染防治方面至今發展也將近 20 年[8,9]，研究主要是探討電滲透程序中所發生的電化學反應及污染物在土壤顆粒的吸附/脫附現象。目前電動力法(Electrokinetic Method)被視為一經濟且有效之現地土壤/地下水整治技術，在美國環保署也已被列為整治地下黏質土壤受 DNAPLs(Dense Non Aqueous-Phase Liquids)相污染之可行技術之一。圖 1.1 為電動力法操作的示意圖，電動力處理技術的施作方式為在受污染的土壤區域插入正負電極，施加直流電後，藉由正負電極之間所產生的電場，使帶正電荷之離子往陰極移動；同時，帶負電荷之離子往陽極移動。此外，藉由電滲透之傳輸，引導土壤中電解質溶液流動，將污染物去除或濃縮至有限的範圍，以方便後續之處理，達到去除污染物的目的[10]。

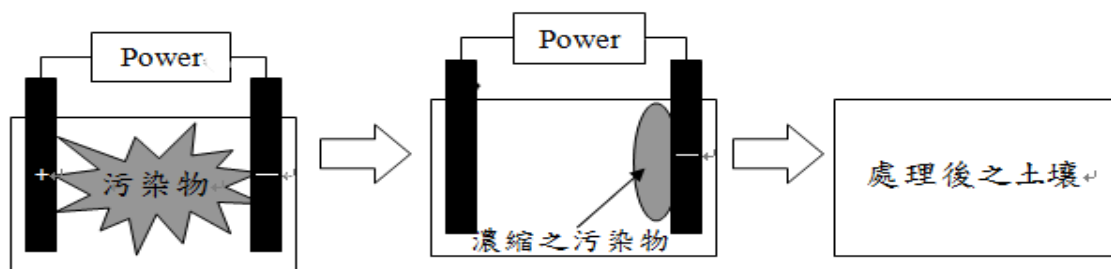


圖 1.1 電動力法操作示意圖



土壤是一種多孔性介質，土壤孔隙造成的每一條路徑都可以假設為一根毛細管。由於土壤的表面大多帶負電荷，故當施加一直流電壓，產生之電場將引導土壤孔隙電解質溶液之移動，因而移除土壤間之污染物或濃縮至有限之範圍以利處理，其去除土壤中污染物之機制包括：電滲透流（Electroosmosis）、電雙層（Electric double layer）、離子遷移（Ion migration）及水的電解（Electrolysis），其中，對電動力而言，去除污染物最主要機制為電滲透流及離子遷移。電滲透流是在電場作用下，電解質溶液相對於靜止的帶電固體表面之運動現象稱為電滲透流，意即土壤層中滲透之流動；離子遷移為電動力系統中帶電離子在電場作用下，會依據自己本身所帶的電性，與相反電性之陰陽電極相互吸引，其污染物於污泥的孔隙中遷移的現象就稱為離子遷移，藉由以上機制去除土壤中的重金屬污染物。國內外也有許多研究團隊將有機螯合劑導入系統中，例如本系統所添加之 EDTA 螯合劑，能與土壤中重金屬產生錯合作用形成穩定的錯合物，再經由電滲透流或離子遷移機制攜出而達到高去除效率[11,12]，其研究成果相當符合預期成效。利用電動力法整治污染物其研究成果相當符合預期效益，然而，電動力法進行時，除了電滲透流以及離子遷移之外，電極端也會伴隨水的電解反應，陽極氧化產生氫離子及氧氣，陰極還原產生氫氧根離子及氫氣，陽極室操作液因陽極電解水反應而產生酸液，酸經由滲透流進入土壤造成土壤酸化情形。

有鑑於此，為有效改善土壤酸化的現象，計畫主持人已經研發一組可控制 pH 於中性環境操作的電動力處理系統-循環改良式電動力法 (Circulation-Enhanced Electrokinetics, CEEK)，且透過不同操作參數的測試下釐清對電滲透流量之影響[13,14]。為有效使電動力系統於整治復育應用上發揮最大效果，掌握此技術在操作過程中可能影響之因子必須的，其影響因子包括受污染土壤之物化特性及其污染物種類、操作液之特性、電場強度、電極種類、溫度及操作時間等。

1. 受污染土壤物化特性

通常電動力法幾乎適用於各類的土壤，尤其是針對低滲透性的黏質土壤，比較其他整治技術有較佳的去除成果；土壤的物化特性對電動力操作有其影響，當系統通電後在土壤中產生電場，而土壤會因電場作用產生吸附/脫附及氧化/還原等反應。文獻指出，土壤中碳酸鹽含量高於 35%時，將阻礙酸鋒之形成，導致電動力處理效率降低；當土壤中石灰質之含量大於 12%



第一章、計畫緣起與目的

時，金屬與石灰質所產生的沉澱物於 pH 值較高的情形下容易被分解，使處理效率提升[15]；當土壤中的緩衝能力或陽離子交換能力愈大時，將使處理效率受到影響[16]；腐植質及含水矽酸鹽含量較多之土壤，其緩衝能力較強，因此對於金屬離子有較強的鍵結能力，較不易打斷，使系統處理效率降低[17]。

2. 操作液特性

一般而言，系統使用之操作液常被用來作為土壤的清洗溶液，對土壤中的污染物進行沖洗之程序。當所使用的操作液為有機螯合試劑時(如 EDTA)，螯合劑會與土壤顆粒上的金屬接觸，有機螯合試劑會與鍵結力較弱或少量鍵結力較強之金屬錯和；或者溶解含有部分微量金屬之礦物並與游離的金屬錯合；亦或與土壤溶液中之金屬錯合[18]。當系統加入有機螯合試劑處理重金屬時，其複合物之穩定常數愈大，即愈容易形成複合物，如表 1.1 所示。本計畫之污染物種鉛為 18.04，容易與 EDTA 形成錯合物。

表 1.1 不同金屬與 EDTA 之錯合穩定常數

金屬離子	穩定常數 (logK)	金屬離子	穩定常數 (logK)
Ag ⁺	7.32	Cd ²⁺	16.46
Ba ²⁺	7.76	Zn ²⁺	16.50
Sr ²⁺	8.63	Pb ²⁺	18.04
Mg ²⁺	8.69	Ni ²⁺	18.62
Ca ²⁺	10.70	Cu ²⁺	18.80
Mn ²⁺	13.79	Hg ²⁺	21.80
Fe ²⁺	14.33	Th ⁴⁺	23.2
Al ³⁺	16.13	Fe ³⁺	25.1
Co ²⁺	16.31	V ³⁺	25.9

*穩定常數測定條件為 20°C、離子強度 0.1 M

3. 電場強度

文獻指出，當所操作之電場強度愈大其電流密度愈大，則電滲透流流率相對提高，而電滲透流的流速也相對越快[19]，同時可減少酸鋒由陽極至陰極的時間。由於操作電場越大，系統產生之酸鋒與鹼鋒會合而產生中和反應



時間與電導度降低時間也會越短，表示有效的操作時間也因此縮短；處理每單位體積土壤所需的能量，不會因為電流密度的增加而增加，因此決定操作電場強度時，必須同時考慮到操作時間、去除效率及能量消耗，才能找出較適合的操作參數[20]。

4. 處理時間

一般電動力法操作所需要的時間受到許多因子的影響，例如：受污染物的種類特性，如重金屬或有機物、解離常數、與土壤之分配係數等，以及待處理場址或受污染土壤之特性，如土壤含水率、粒徑分布、pH 值與有機質含量等影響。由於考慮因素相當多，因此，目前無法準確推估整治所需之操作時間。根據經驗與文獻，通常在實驗室小型模場以電動力法操作須 3 至 15 日，即能得到顯著的效果[21]；若於實場整治時，則可能需要數個月至一年的處理時間[22]。

5. 溫度

相較於實驗室，溫度對於現地處理影響較大，因其所提供電流能量較大。在現地處理時，溫度影響可分內部溫度的變化，其為離子傳輸過程中將損失的能量轉換成焦耳熱能，造成溫度上升，其二為外部溫度的影響，如日照等。文獻指出，於恆定 pH 值條件下，探討在 20°C 及 40°C 條件下溫度對離子傳輸之影響，結果顯示溫度升高可使離子遷移速度增加。

1.2 電動力法研究成果及可行性

電動力復育技術在近年來單獨應用在土壤污染的整治工作上，也可結合其他技術來復育受污染的土壤。以往的研究裡，常利用此技術來復育重金屬污染土壤，電動力技術在現地復育上具有下列優點：

- 1.適用於各種污染土壤；除了細質砂土外，在低滲水性的淤泥、黏土等介質該技術亦十分有效。
- 2.復育種類廣，除了一般污染重金屬外，輻射核種、有機污染物及毒性陰離子亦可適用。
- 3.能同時應用於飽和及非飽和土壤。
- 4.所耗用經費較傳統技術為低。



近來電動力法技術也應用在有機物、含氯有機物及苯環有機物污染土壤上，證實其電動力法整治的可行性，Bruell et al.研究證實在電動力作用下，苯（Benzene）、甲苯（Toluene）、乙烯（Ethylene）、二甲苯（Xylene）及 TCE 等有機物能在高嶺土介質中受電場作用向陰極移動，並且可有效的去除 [23]。楊和劉探討電動力-Fenton 法現地處理三氯乙烯及 4-氯酚污染土壤之最佳操作條件，從結果可得知，添加鐵粉的型態及劑量會影響總破壞去除率及處理機制 [24]。Rabbi et al.利用電動力法探討以傳輸碳源進行代謝作用，以增進生物分解 TCE，其實驗結果證明了此方法的可行性，尤其是對於低滲透性土壤介質而言 [25]。Yang and Liu 利用廢鐵粉作為電動力-Fenton 法的催化劑，其結果發現當鐵粉顆粒愈大及用量增加時，破壞率也會隨之增加，但是整體的處理效率會降低 [26]。袁菁教授以複合界面活性劑（SDS/PANNOX110）為操作流質時，PCE 去除率隨電壓梯度的增加而提高，可達 58.1%-86.3%；在電位梯度 2 V cm^{-1} 時，去除率為以地下水為操作流質時的 4.8-5.7 倍，而電力損耗僅為其 0.8-1.9 倍 [27]。翁誌煌教授探討串聯式電動力技術復育受三氯乙烯污染黏質的移除效率，從實驗結果可得知，以 2 V cm^{-1} 電壓經三天處理後，去除率可達 91% [28]。Chang and Cheng 結合電動力和零價金屬整治四氯乙烯（PCE）污染土壤，經由 0.01 M 碳酸鈉及 1.0 V cm^{-1} 操作下，操作溶液的 pH 值可維持於中性範圍避免土壤酸化的現象，並穩定系統之電力消耗，經由 10 天的處理後，孔隙水和土壤中的 PCE 可分別達到 99%和 90%的去除效率 [29]。

電動力技術直接整治於本計畫受含氯有機物污染之土壤時，除可獲得不同質地環境污染土壤之整治效率外，也可同時觀察污染土壤變化和電動力技術處理效率間之影響，以釐清電動力技術處理含氯有機物的主要優勢，其探討之參數及影響因子皆可對本技術實場應用有參考的價值。由以上國內外學者研究成果及改良式電動力法的突破，證實電動力法處理技術對於含氯有機物污染之土壤整治具有實務應用之潛力。同時，本計畫主持人已經建置創新的電動力法並了解電化學反應機制及不同污染土壤整治復育等許多研究，累積及提供豐碩的研究成果，並獲得中國民國電動力專利的認證 [30]，其結果顯示本技術具有高應用之潛力及價值，成果於下節詳細呈現。



1.3 模場規模電動力法整治鉛污染農地的試驗成果

應用循環加強式電動力法處理受污染之土壤有良好之成效，以下將介紹研究之相關成果。圖 1.2 為 CEEK 模場組裝的上視圖及側視圖，依據設計圖挖掘一環繞區域(1 公尺 x 1 公尺之正方形)的現況，並於溝渠內鋪設不透水布，目標污染物土壤上共計 9 個採樣口(圖 1.3)，於處理一段時間後採樣土壤並進行分析。於此模場設備當中，本團隊特別設計一不透水夾層，如圖 1.4 所呈現。利用一 PP 材質製成的板框，以棉布包覆透水性低的土壤(陶土+農地土壤)，主要功能除了可降低透水性以維持電動力系統長時間操作外，另一方面也能促使電滲透流順利穿過土樣區，同時讓土樣區的電場分佈均勻。



圖 1.2 電動力法(CEEK)現場不透水夾層施工圖(左)側視圖(右)

陰 極 板	7	4	1	陽 極 板
	8	5	2	
	9	6	3	

圖 1.3 電動力法整治重金屬污染土壤採樣位置示意圖

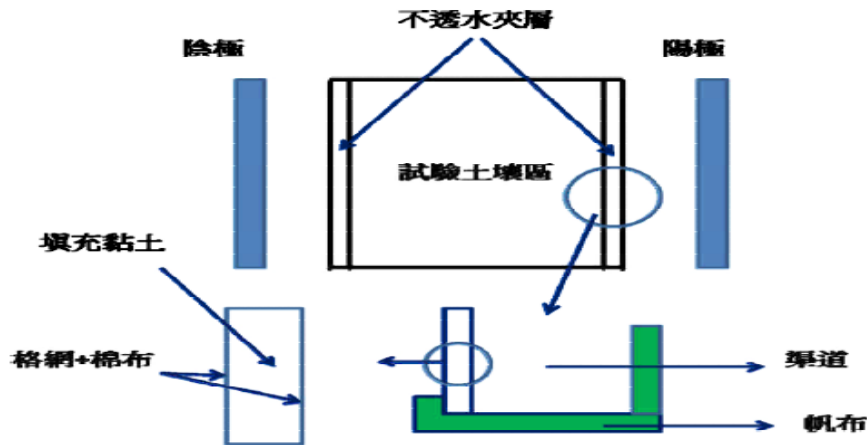


圖 1.4 電動力法(CEEK)現場不透水夾層安裝示意圖

模場電動力法(CEEK)整治鉛污染農地成果

圖 1.5 為鉛污染土壤於模場電動力法整治下，pH 值及導電度隨操作時間之變化圖，本試驗處理時間為 56 天，採集待處理重金屬污染土壤共 9 個點的土壤進行分析。由圖可清楚得知，運用電動力法 CEEK 處理可保持土壤之 pH 值介於 6~7，於中性範圍內，並未有土壤酸化的情形發生。pH 值能保持穩定的主要原因為本試驗之操作液的高 pH 緩衝能力，以及設計的循環系統所貢獻的結果，以至於即使放大至模場規模下，亦能保有 pH 值穩定的情況。由於系統操作液主要為 0.01 M 碳酸鈉溶液所配製，少量的酸或鹼的加入對系統整體 pH 值影響不大；加上在電動力法之電解水反應下，雖然陽極端和陰極端分別會產生大量的酸及鹼，但本系統 CEEK 藉由陽極和陰極儲槽的連通，並透過循環輸送泵將其中和。因此，於本系統設計下能使 pH 值穩定保持於中性範圍。至於導電度的變化則呈現穩定的狀態，其主要因有穩定的 pH 值即有穩定的導電度。



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

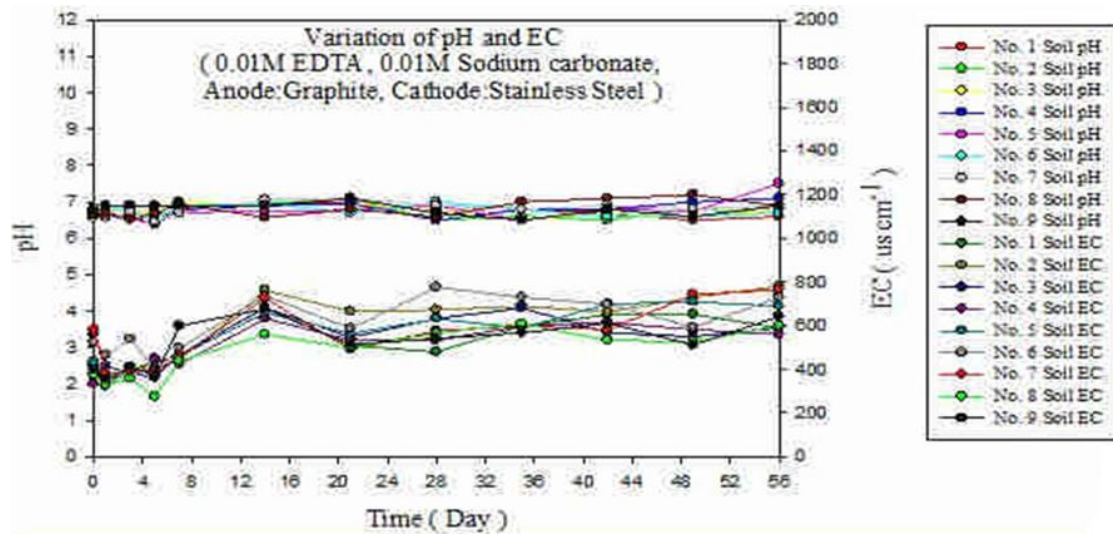


圖 1.5 污染土壤 pH 值及導電度隨操作時間變化

圖 1.6 為電動力法整治鉛污染土壤濃度變化趨勢圖。從圖觀察到，污染土壤中鉛濃度隨著處理時間增加而快速降低，於 56 天處理時間下，9 個點的土壤鉛濃度平均去除效率約可達 72%。較特別的地方是在處理 1 天後，編號 7、8 及 9 區域的土壤鉛濃度平均去除效率可達 25%，但隨著處理時間的增加，去除效率卻呈現逐漸下降的趨勢。靠近陽極的土壤鉛濃度大致較靠近陰極的土壤鉛濃度高，其原因可能因操作液不斷地循環，從土壤中移除鉛的部分再迴流至陽極區所導致的結果。同時經圖 1.7 顯示，操作液中鉛濃度於處理時間 14 天即上升至 42 mg L^{-1} ，其結果顯示土壤中的鉛金屬確實已經移除至 EDTA 操作液中，而後再經電鍍於陰極上或迴流至系統中降低其濃度。

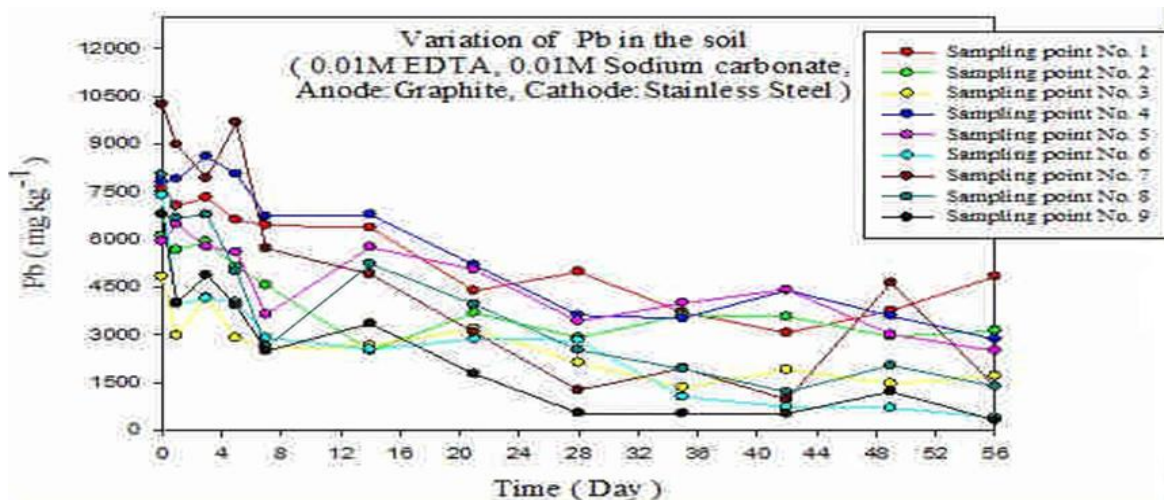


圖 1.6 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖

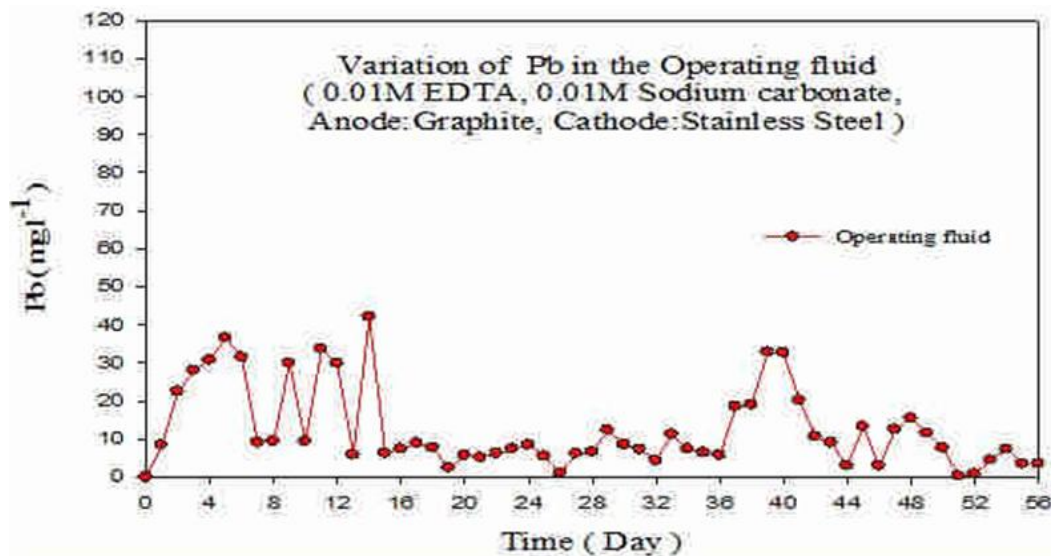


圖 1.7 電動力法操作液的鉛濃度變化圖

圖 1.8 為電動力法處理土壤之系統電壓電流變化趨勢，由圖可見，本試驗電動力系統初始以固定電壓 80 V 進行操作，而隨著操作天數增加，電壓有逐漸增加趨勢，約達至 100 V 左右。電壓上升顯示系統之電阻有增加趨勢，導致電阻提升可能原因為操作液流失、電極板導電性降低或其他原因。

電流隨著操作時間至第 7 天降至約 0.7 A，將試驗 56 天的用電量進行估算：操作之平均電壓約為 90 V，平均電流約為 1.5 A，電功率 $90 \times 1.5 = 135$ W，56 天用電量為 $135 \times 56 \times 24 \times 10^{-3} = 181.44$ KW-Hr(仟瓦小時)，1 度電為 1.0 KW-Hr，1 度電以 3.5 元計算，56 天操作下電費為 $181.44 \times 3.5 = 635.04$ 元。處理 56 天鉛去除率約為 72%，此結果意謂著本系統對於 1.0 平方公尺的鉛污染土壤每去除 1%所需的操作電費約為 8.82 元($635.04/72=8.82$ 元)。至於電動力操作下溫度變化從圖 1.9 顯示，可觀察到系統中操作液的溫度約介於 29-37°C 之間，溫度也是影響電流的因素之一。當電動力系統放大規模後，其溫度變化可能因電流放大而產生過高的情形，甚至導致危險發生。本系統 56 天中操作液溫度與氣溫相當，可顯示本 CEEK 系統操作的穩定性。



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

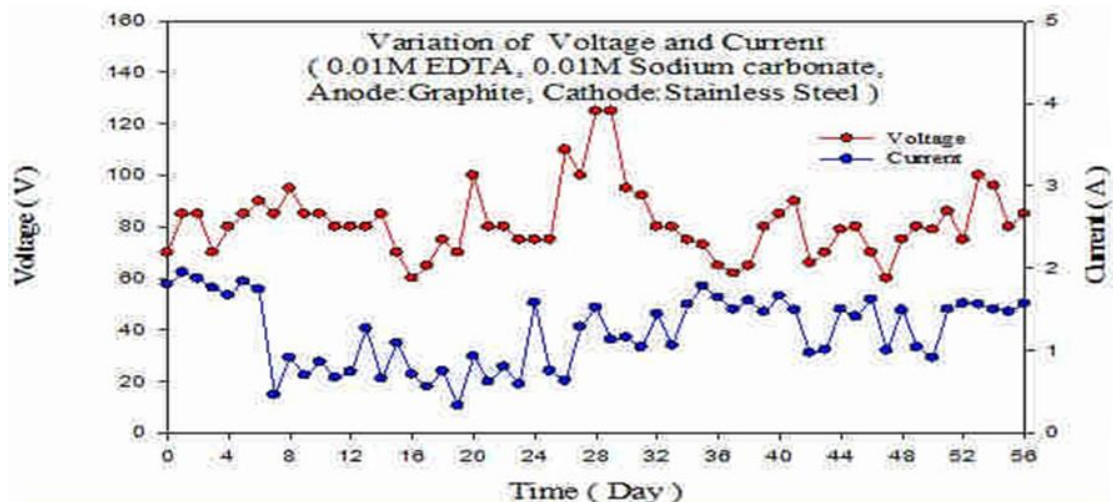


圖 1.8 電動力法系統的電壓及電流變化圖

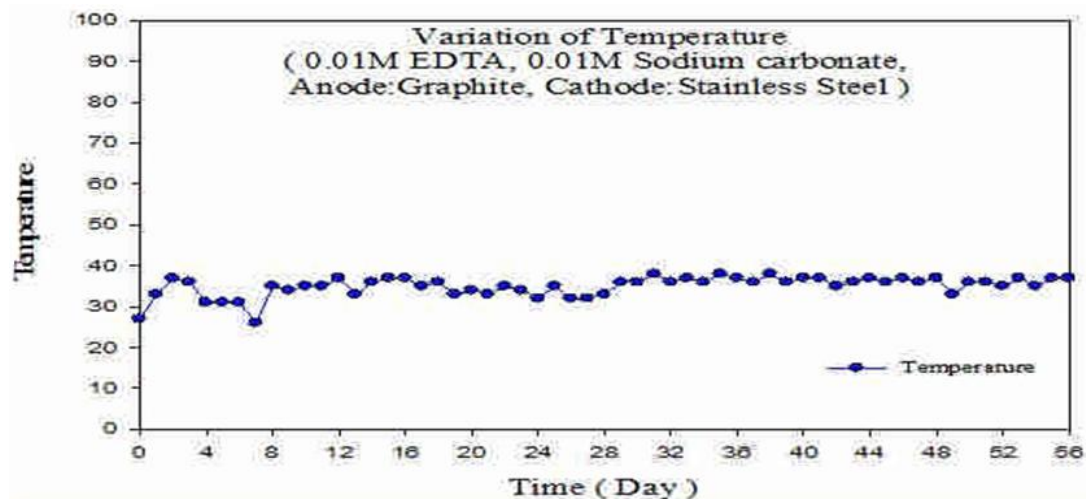


圖 1.9 電動力法系統中操作液溫度變化圖

1.4 近實場電動力法 CEEK 整治鉛污染農地的試驗成果

儘管 CEEK 技術模場規模試驗成果令人滿意，但擴大整治規模的各操作參數與整治效率的關係仍有許多不確定性，例如操作液的 pH、溫度、螯合劑及系統的電流效率等對土壤環境的影響。此外，土壤肥力受 CEEK 的影響也須了解，以便未來回覆農用時有所依循。因此，近實場規模試驗不僅探討鉛污染去除效率，而且量測土壤肥力對於不同 CEEK 處理時間的變化。



近實場電動力法(CEEK)整治鉛污染農地設備組裝

圖 1.10 為電動力法整治受鉛金屬污染農地之現場安裝示意圖，而圖 1.11 為電動力法系統裝配完成的完工情形，圖中顯示於污染現地挖掘 5 座環繞區域，每一座尺寸皆為 1 公尺 x1 公尺之正方形。由於鉛污染的深度約為 20 公分以內，因此，現地處理深度以 25 公分為原則；每一區塊外圍挖掘一環繞區域的渠道寬為 20 公分，作為操作液儲存區，係含螯合劑之緩衝溶液注入儲區，即為濃度 0.01M 碳酸鈉與 0.01M EDTA-2 鈉鹽電解質。其中兩對邊分別為陽極(石墨電極)與陰極(不銹鋼電極)區交互安置，將電極懸置於儲存區並連接電源供應器，並以輸送泵將陽極區操作液抽送至陰極區，形成一 pH 中和之循環系統；再利用隔水材料覆於儲區周邊及底層，使操作液不會洩漏。最後，再以隔水材料覆於儲區頂部以減少操作液的蒸散量。本團隊試驗條件係以之前模場實驗數據得到之最佳參數進行操作，進而隨時調整之，並於試驗期間記錄天氣情況外，並分析監測土壤中鉛污染物濃度、土壤溫度、操作液中鉛污染物和螯合劑濃度、操作液 pH 值、土壤 pH 值、土壤含水率及電流等，並依照上述數據評估電動力處理鉛去除污染之效益。

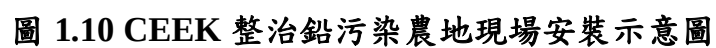




圖 1.11 電動力整治鉛污染農地現場系統圖

近實場電動力法(CEEK)整治鉛污染農地成果

圖 1.12 為鉛污染土壤於近實場規模電動力法整治下，pH 值及導電度隨操作時間之變化圖。本近實場試驗於電動力法 CEEK 操作下，隨著操作時間土壤之 pH 值可保持於中性範圍，並沒有土壤酸化的情況發生。能使 pH 值保持穩定主歸因於操作液高 pH 值緩衝能力及循環系統，其 pH 值變化與模場試驗相同。至於土壤的導電度約介於 $600\sim 1,000\ \mu\text{S cm}^{-1}$ 。

圖 1.13 為電動力法整治鉛污染土壤濃度之變化圖，從圖顯示，土壤中鉛濃度隨處理時間而快速降低，經過 63 天處理，平均土壤鉛濃度可從 $7,246\ \text{mg kg}^{-1}$ 降至約 $2,612\ \text{mg kg}^{-1}$ ，平均去除效率可約達 64%。同時可從濃度變化清楚發現，隨著處理時間增加，去除效率呈現穩定增加之趨勢。因此，處理時間的延長應可持續增加鉛金屬之去除效率。以此數據估計，本系統對於 1.0 平方公尺的鉛污染土壤每去除 1% 所需的操作電費約為 9.83 元，此數據與模場試驗的 8.82 元極為接近。說明此電動力法系統進行模場規模與近實場規模試驗皆具有實務應用之效益。根據兩規模試驗數據得知，雖然試驗污染場址的地點不同，但可能因兩場址均為水稻田，兩者之土壤物化特性較為類似，故其去除效率較為接近。由以上得到之重要結論是，模場試驗雖放大 5 倍為近實場規模後，除能維持 pH 值於中性下操作，且兩場址的鉛去除速率也十分接近。

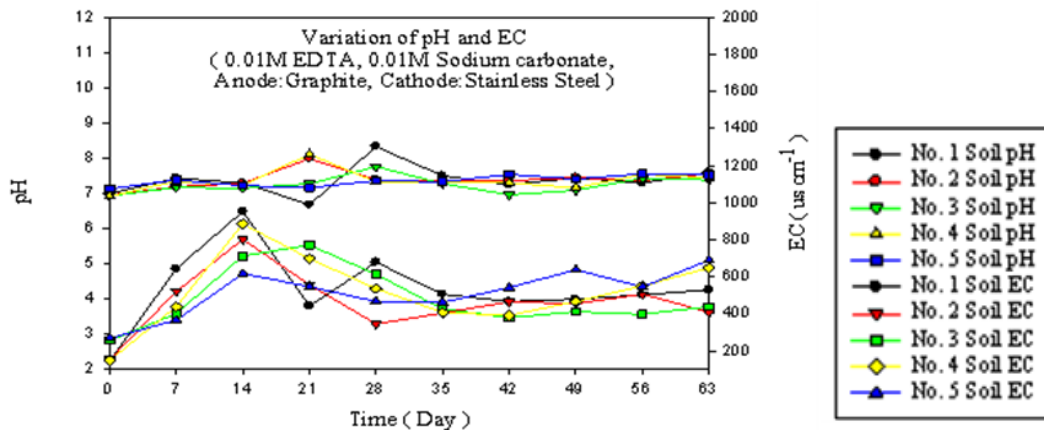


圖 1.12 污染土壤 pH 及導電度隨操作時間變化圖

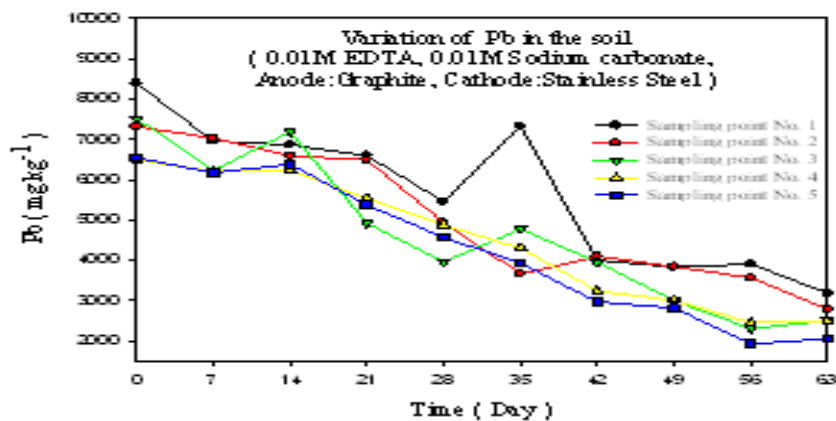


圖 1.13 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖

1.5 實驗室規模電動力法整治鎘及鉛污染土壤試驗成果

圖 1.14 為污染土壤之實驗模場，以 DSA 電極為陽極板，陰極為不銹鋼電極，中間為污染土壤之電動力處理位置，處理系統槽體以聚氯乙稀製作，規格為長 26 cm × 寬 11 cm × 高 11 cm (內徑)，槽體中以 PVC 隔板將樣品儲槽分隔，規格為長 15 cm × 寬 15 cm × 高 6 cm (內徑)，土樣槽體兩側的操作液儲槽中分別有凹槽，以放置陽極板及陰極板。電動力系統反應由直流電源供應器供應直流電，在極板與污泥樣品之間以紗布包覆多孔 PVC 板作為間隔，填入受污染土壤後，於操作液儲槽中注入電解液，並以泵浦將操作液從陰極端迴流至陽極端，並以泵浦將陽極區操作液抽送至陰極區，形成一 pH 中和之循環系統，最後以定電壓通以直流電進行實驗。圖 1.15 為本計畫電動力技術於實驗室規模下的實驗裝置，有一污染物試驗模場、供應電動力電場之電源供應器、電解液迴流幫浦裝置及攪拌系統等設備。



第一章、計畫緣起與目的



圖 1.14 污染土壤之實驗模場

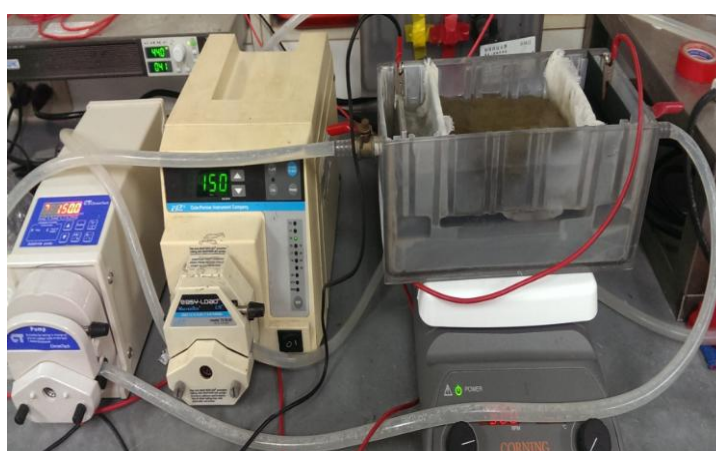


圖 1.15 電動力技術之實驗裝置

實驗室規模電動力法(CEEK)整治鎘及鉛污染土壤成果

圖 1.16 為電壓梯度 4.0 V cm^{-1} 以電動力技術處理之電解液 pH 值變化圖。從圖可以明顯發現，電解液 pH 值維持在 pH 9 至 pH 10.5 之間，pH 值的變化相當穩定，此變化趨勢於不同電壓梯度 ($1.0 \text{ V cm}^{-1} \sim 3.0 \text{ V cm}^{-1}$) 中都有發現。本系統 pH 值能保持穩定的主要因為添加之操作液的高 pH 緩衝能力，以及設計的循環系統所貢獻的結果。本系統 CEEK 藉由陽極和陰極儲槽的連通，並透過循環輸送泵將其中和，因此，於本系統設計下能使 pH 值保持穩定。圖 1.17 為進行電動力試驗其時間與導電度變化圖。由導電度變化圖可以看出，導電度的變化有顯著上升的趨勢，當電壓梯度為 4.0 V cm^{-1} 時，從實驗初始 3 mS cm^{-1} 上升至 16 mS cm^{-1} ，其主要是當操作於 4.0 V cm^{-1} 時，系統電解液溫度顯著提升，推測其導電度上升的主要因為溫度上升所影響。另外，不管於陰極端或陽極端導電度皆有上升趨勢，且變化趨勢十分相似，其主要為本系統電動力技術迴流系統的影響。



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

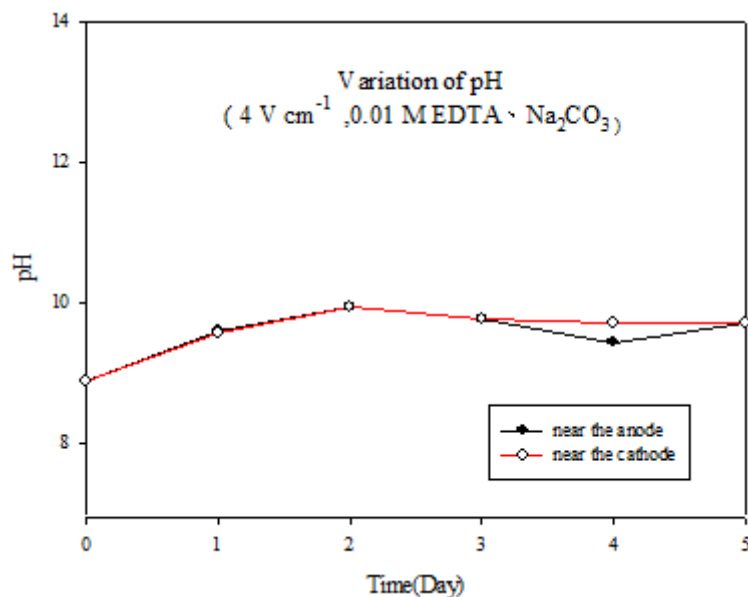


圖 1.16 污染土壤 pH 值隨操作時間變化圖

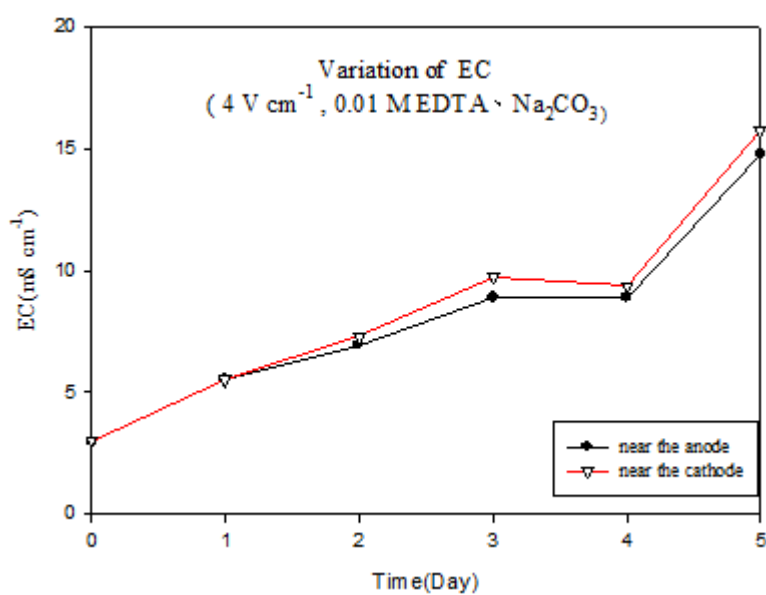


圖 1.17 污染土壤導電度值隨操作時間變化圖

圖 1.18 為電壓梯度提升為 3.0 V cm^{-1} 時對於鎘重金屬的去除，不管於陽極端、中間端及陰極端，鎘平均去除效率可達 91%，濃度皆可從約 122 mg kg^{-1} 降至 10 mg kg^{-1} 以下，效果十分顯著；根據結果顯示，提升電壓梯度能有效提升污染物的去除，當電壓梯度為 1.0 V cm^{-1} 、 2.0 V cm^{-1} 、 3.0 V cm^{-1} 及 4.0 V cm^{-1} 時，鎘最終濃度分別為 36 mg kg^{-1} 、 17 mg kg^{-1} 、 10 mg kg^{-1} 及 9 mg kg^{-1} 。



第一章、計畫緣起與目的

其平均去除率為 79%、86%、91%及 93%。根據鎘濃度的下降結果得知，電壓梯度 2.0 V cm^{-1} 可符合管制標準 20 mg kg^{-1} ，而 3.0 V cm^{-1} 及 4.0 V cm^{-1} 更能符合土壤監測標準 10 mg/kg 的要求，顯示電壓梯度能有效將鎘金屬從土壤中移除，並達到法規之要求。圖 1.19 為電壓梯度提升為 4.0 V cm^{-1} 時對於鎘污染物的去除情形當持續，除了陽極端外，中間端和陰極端位置的濃度去除可達到 75%，平均效率可達到 60% 去除，當試驗於第五天時，鉛濃度平均去除率更可達到 97%，平均濃度為 52 mg kg^{-1} ，遠低於食用作物農地之監測基準值。

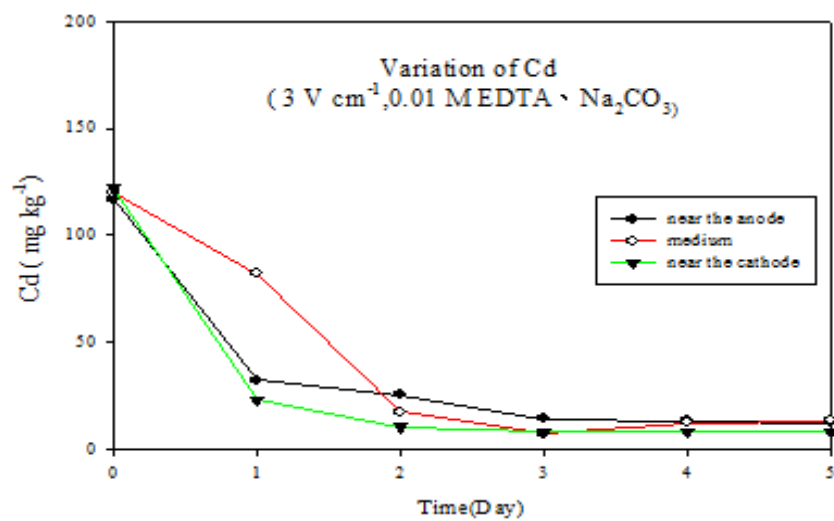


圖 1.18 電動力法整治現地土壤之鎘濃度變化圖

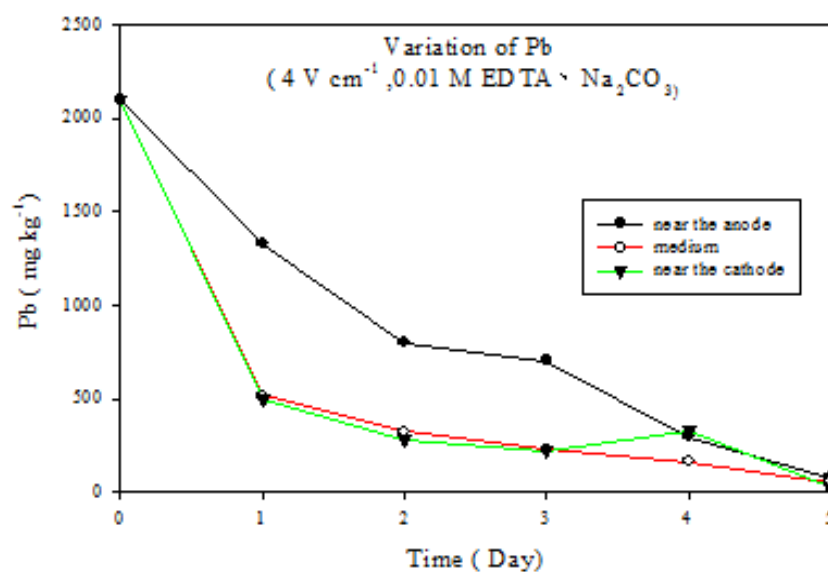


圖 1.19 電動力法整治現地土壤之鉛濃度變化圖



本團隊過去 2 年利用電動力法在整治受鉛污染之農地時，其結果顯示對於鉛污染濃度有良好的移除效率，是具有現地處理潛力的技術之一。然而，當處理受到 2 種重金屬污染之土壤時，不同污染物的去除效率以及相互間競爭關係仍有待釐清；雖然大部分能將鉛從污染土壤中移出，但移出之鉛大部分停留於操作液中，電鍍於陰極板上的金屬元素所佔比例並不明顯。因此，本團隊於 104 年度的補助計畫中，透過在實驗室中同時處理鎘與鉛污染物，陰極電鍍的成效已經有明顯提升，金屬回收的比例可分別達到 85% 和 70%，已克服陰極電鍍效果不彰之難題。目前本年度計畫之重點冀望突破處理時間的問題、保有原始土壤的肥力及更經濟有效率的達到污染土壤整治的目標。未來若將電動力法結合以綠能作物之植生復育技術，不僅可提供更多能源產量，也可達到本計畫經濟有效率的土壤整治。因此，本計畫規劃以電動力法達到絕大部分重金屬的移除，並觀察經由電動力法後的重金屬鍵結型態，後續再經由植生復育的整治，將少部分的重金屬有效移除，相信對於整體技術的應用上能更有效率。其植生復育的原理和應用將於下一小節介紹。

1.6 零價金屬技術整治受污染之土壤

零價金屬包括 Fe、Al 及 Zn 等因為具有強還原能力，已被廣泛的應用於地下水污染整治復育，其中又以零價鐵最被廣泛應用。鐵是地球上含量最多的金屬之一，由於它的價格低廉、容易取得、同時能有效地分解污染物，因此，許多研究以零價鐵的還原機制及影響因子為主題來進行[31, 32]。零價鐵之還原電位為 -0.44 V，容易釋放出電子，形成氧化態之鐵離子，若污染物具有較高之還原電位，則污染物易接受零價鐵釋出之電子而被還原，因此，根據污染物與零價鐵的氧化還原電位(Eh)及環境之 pH，可瞭解零價鐵與污染物進行反應的可行性。圖 3.19 零價鐵與溶解性二價鐵在有氧的環境之下，容易被氧化，相對地，PCE 之 Eh-pH 範圍位於零價鐵與鐵離子之上易被還原[33]。因此，從熱力學的角度來說，零價鐵具有還原 PCE 的能力。

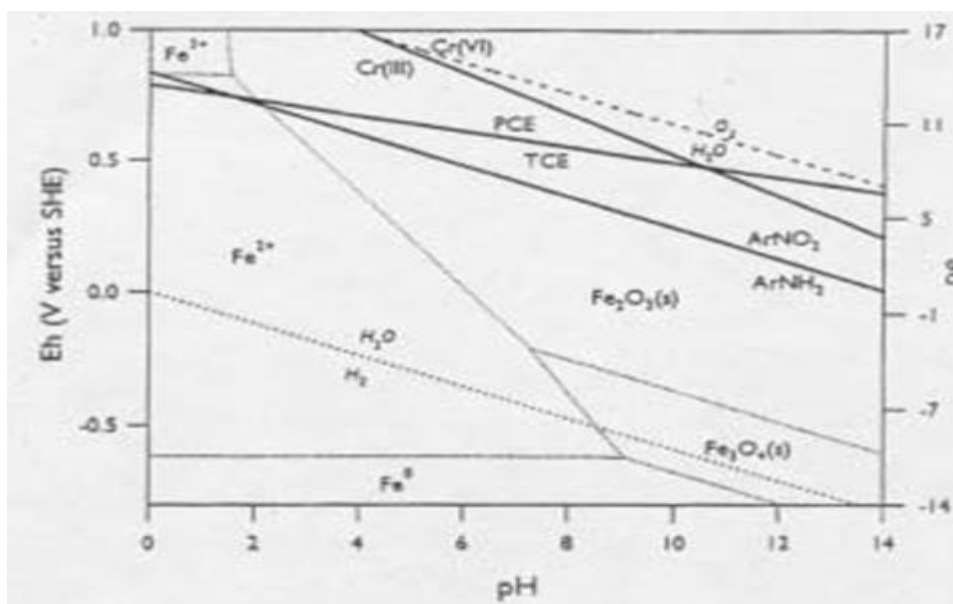
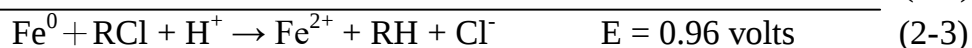
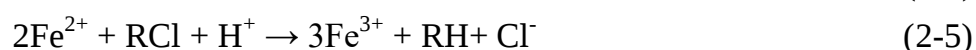
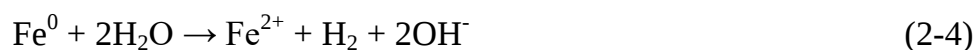


圖 3.19 水、鐵與環境污染物之 Eh- pH 平衡圖

從文獻中指出[31, 32]，零價鐵對於含氯有機污染物(RCl)還原脫氯反應，主要由零價鐵的氧化作用和 RCl 的還原脫氯作用兩半反應所組成，如式 2-1、2-2 所示，其反應之氧化還原電位大於零，可視為自發反應。值得注意的是本反應會消耗環境中氫離子(H^+)。



此外，在鐵-水共存的系統中，零價鐵可和水反應生成亞鐵離子與氫氣(如式 2-4 所示)，而衍生的亞鐵離子(Fe^{2+})亦可進一步與 RCl 發生氧化還原反應(以式 2-5、2-6 表示)，所以， RCl 在水-鐵共存的系統中包含三種還原脫氯的機制，如圖 3.20 所示，但因亞鐵離子的還原速率比零價鐵慢，氫氣(H_2)和 RCl 的反應須有催化劑存在，所以主要的反應還是以零價鐵直接與 RCl 發生氧化還原反應為主[31]。



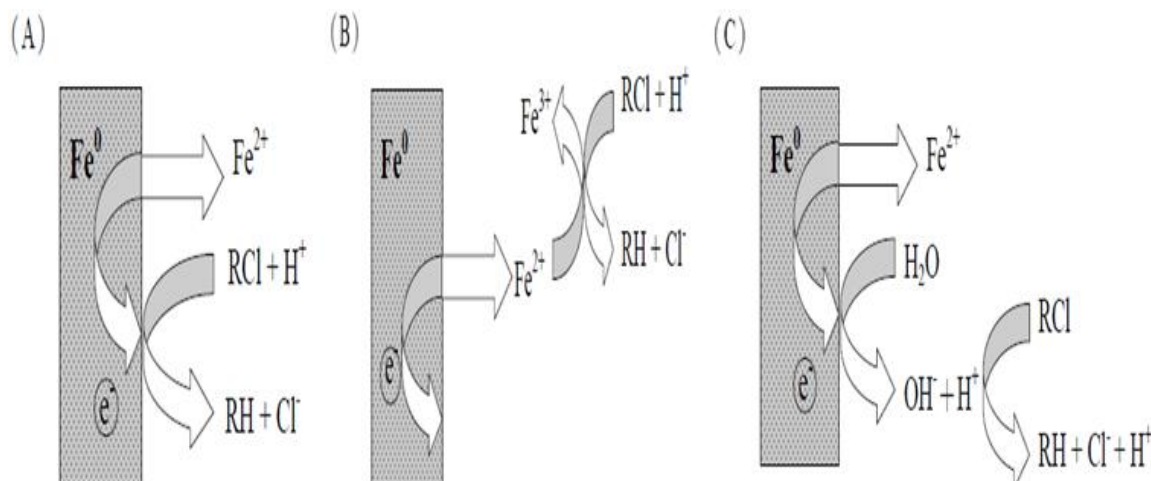


圖 3.20 鐵-水共存的系統中，RCl 三種還原脫氯機制示意圖

影響零價金屬去除含氯有機污染物之因素

1. PCE 初始濃度

從許多研究結果顯示[31, 33, 34]，零價鐵對含氯有機化合物的還原脫氯反應皆可以假一階反應(pseudo-first-order reaction)來描述。故由動力學之觀點得知，PCE 濃度會隨時間呈指數形式降低，且 PCE 之半生期不但與反應速率常數成反比，亦和污染物初始濃度無關。

2. pH 值

理論上，較低的 pH 值將會促使零價金屬發生氧化反應，而使 RCl 發生還原脫氯反應；而在高 pH 值條件下，可參與還原脫氯反應的 H^+ 較少，因會抑制 RCl 還原反應進行，另一方面，高 pH 值易使零價金屬表面產生氫氧化物，則會減少可反應之零價金屬表面面積。有學者指出，以一無緩衝物系列試驗發現，以零價鐵分解四氯化碳，若 pH 維持一定值 7.5~8 時，四氯化碳脫鹵反應速率不受明顯的影響，故維持一適當 pH 變數、不加任何緩衝物，則不會明顯地影響反應速率。但是，如不控制 pH 值在一適當範圍，要不影響反應速率，加入緩衝物是必要的。當 pH 在 5 時之反應速率常數約為 pH 為 10 的 5 倍，顯示在較高之 pH 值會使 PCE 的反應速率降低[30]。另有文獻指出，pH 值若不維持一定值，當零價金屬分解 RCl 時，水溶液中 pH 會有逐漸上升至 8.5~10.5 的現象，此現象是由於 RCl 發生還原脫氯反應時，需要消耗 H^+ ，因而使 pH 值上升。在鐵-水-PCE 共存系統中，零價鐵 PCE



反應時，零價鐵及亞鐵離子會消耗 H^+ ，而零價鐵不僅會和 PCE 發生還原脫氯反應，也會和水反應產生 OH^- ，若有氧存在時，零價鐵會被氧化成亞鐵離子，同時產生 OH^- [35-37]。

3. 零價金屬比表面積

在還原脫氯反應系統中，PCE 必須先吸附在零價金屬表面，才可進行還原脫氯反應，故零價金屬可反應的有效比表面積成為重要的影響反應速率因子之一。有研究指出，溶液中零價鐵表面積增加時，反應速率常數亦會隨之增加，並且具有良好線性關係[31]。

然而，亦有研究指出，當零價鐵表面積增加至一臨界值，反應速率常數增加的趨勢也漸漸趨緩[32, 38]，由於零價鐵的表面積在此臨界值以下時，可供含氯有機物接觸的表面積有限，因此，增加零價鐵比表面積可有效增加 PCE 傳輸至零價鐵表面的質傳作用；然而，比表面積增加至臨界值以上時，溶液中已有過量的比表面積與 PCE 反應，故反應速率會有趨緩的現象，此時反應速率無法藉由比表面積的增加而提升。

4. 無機鹽類

零價金屬為易氧化之物質，所以天然水體中任何物質均容易和零價鐵發生反應，如金屬離子鉻、鈣、鎂、錳離子等，無機鹽類如碳酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽等，均容易與零價鐵反應形成沉積物，進而抑制零價鐵降解 PCE 的效果[37]。在受到含氯有機污染物污染的地下水中，加入零價金屬使含氯揮發性有機污染物進行還原脫氯反應的技術，在近年來已被廣泛應用在土壤及地下水整治工作，其中包括透水性反應牆(Permeable Reactive Barrier, PRB)，係在受污染含水層污染團的流動方向上建造一個永久性、半永久性 或可替代的單元，在該單元內置入適當的反應材料，如圖 3.21 所示[39]。

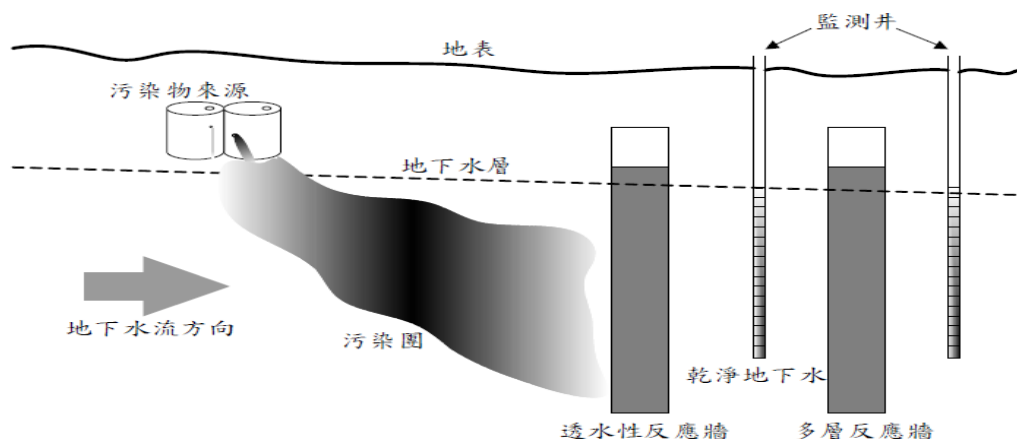


圖 3.21 典型之透水性反應牆示意圖

一直以來，有相當多的研究都投注於此，在相關文獻中都指出，零價金屬對於含氯有機污染物（例如 PCE、TCE、TCA 等），其降解去除率皆可高達 60~80%，故此技術對於去除 PCE 是有效可行的。近年來有關零價金屬處理含氯有機污染物的成果可得知，影響 RCI 進行還原脫氯效果的因素有很多，如有機物會吸收在固體表面，而減少零價鐵可反應的面積；TCE 和 PCE 共存時會產生競爭，進而抑制 PCE 的降解速率；在地下水中如存有共溶劑(乙醇)，則會減少 PCE 吸附在零價鐵表面，而降低其還原脫氯速率。而在各試驗模式推導，大致都以假一階反應動力描述其還原脫氯速率，也有文獻指出當零價鐵活性降低時，則反應速率會變成零階和一階的混階反應。

雖然在國外已有許多成功的復育案例，但其技術還有許多問題值得討論，例如零價金屬牆若設置位置無法完全覆蓋受污染地下水時，將導致處理不彰；當受污染之地下水深度高達 10 公尺，此一技術將不具經濟性[40]；不同來源及不同前處理之零價金屬牆，對還原脫氯效果皆有影響，且長時間操作下，會有不同的沉積物累積在零價金屬表面，使零價金屬失去活性。因此，本研究計畫欲結合電動力法共同參予反應，以增加零價金屬反應牆現地應用的效果，使還原脫氯效果增加。

過去文獻，吳姓學者透過現地電解整治工法應用於地下水氯乙烯污染整治工作[41]，於污染場址中設置整治井，並將電極置入整治井中，污染物整治原理以電化學反應為基礎，經電極之催化氧化還原特性，於整治井中生成



強氧化劑氧化污染物，或生成氫原子參與污染物還原反應。污染物係藉由地下水傳輸進入設置的整治井內，並參與電化學之氧化還原反應，進行污染物之破壞移除。其結果顯示，整治系統啟動後整治井氯乙烯濃度可降至地下水管制標準以下。吳姓學者的研究是透過整治井的設置，藉污染物的傳輸進行氧化還原反應，以達污染物之整治移除。

本年度研究計畫整合電動力法及零價金屬技術整治四氯乙烯污染土壤及地下水，與文獻不同之處在於係藉由電動力法使土壤層中滲透水流動(電滲透流；electro-osmotic flow)，有效驅動土壤中的有機污染物，將污染物流經一零價金屬處理區時，藉由還原作用分解有機污染物，可同時針對不飽和層及飽和層有機污染物進行處理，有效整治土壤及地下水。本研究團隊過去於實驗室以電動力法結合零價鐵的方式進行四氯乙烯的小規模試驗，依據最佳操作條件之試驗結果證實，此處理系統不僅能明顯改善電動力的酸化問題及零價金屬還原脫氯的鹼化問題，並且有助於維持整合系統中 pH 值、電導度、電流等各項電化學操作參數的穩定，且當控制 pH 於中性亦可維持穩定電滲透流率，有助於節省操作成本。經由 10 天的操作過程後，PCE 在孔隙水中有 99% 去除效率，土壤中 PCE 亦有 90% 的去除效率(圖 3.22 及圖 3.33)，反應速率最高達到 $k = 0.7657 \text{ hr}^{-1}$ 。

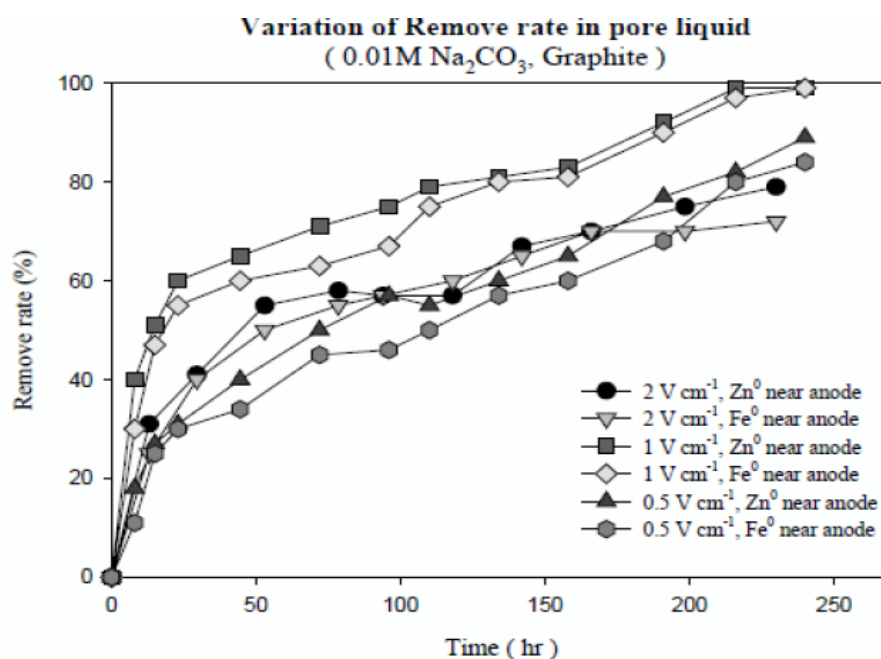


圖 3.22 孔隙水中 PCE 去除效率

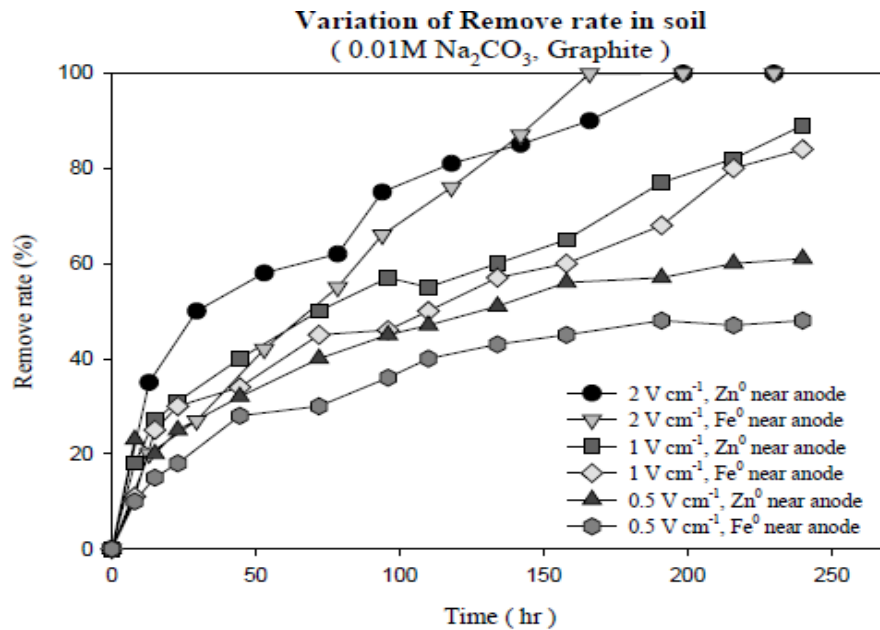


圖 3.23 土壤中 PCE 去除效率

1.7 計畫目的

根據前述試驗結果為依據，本年度研究計畫將此試驗模場放大規模，設計類似實際土壤地下水層的處理情形，若能建立快速、有效且達到高經濟效益的含氯有機化合物處理技術，相信可作為未來土壤及地下水處理技術的重要參考。透過一系列試驗後，可有效釐清試驗模場放大規模後，電動力法與零價金屬處理四氯乙烯污染土壤及地下水的處理效率及操作參數問題，如適當的外加電壓、系統中各種電化學反應對系統的影響、零價金屬的選擇及接觸時間控制等。為達成上述的研究目的，主要研究內容如下：

1. 分析土壤各項物化特性包括：土壤組成(黏土、粉土及砂土)、有機質含量、土壤含水率、土壤 pH 值。
2. 量測系統中土壤之 pH 值、土壤含水率、電解液 pH 值、電解液電導度、孔隙水 pH 值、孔隙水 ORP 值、系統電流及孔隙水及土壤中 PCE 濃度等數據，對各組所得數據變化進行整理討論，以其找出適當之系統操作參數。
3. 整合技術影響因子之探討：分別控制電解質種類與濃度、零價金屬種類、零價金屬放置位置、不同操作電壓梯度、不同電極板位置等影響因子進行實驗，瞭解零價金屬對污染物降解及移除之情形，進一步討論其反應動力。
4. 針對消耗之電費及藥品評估整合系統之成本效益評估。



第一章、計畫緣起與目的

根據上述論點，本計畫研究目標涵括：

- 探討電動力法及零價金屬整合系統各操作參數對四氯乙烯污染土壤及地下水去除效率之影響。
- 瞭解電動力法及零價金屬對四氯乙烯之去除機制。
- 估算整合系統對四氯乙烯反應動力模式。
- 確認整合系統反應後產生之副產物種類。
- 量測不同操作參數對零價金屬釋出之影響。
- 估算本整合技術之操作成本，以評估成本效益，並比較與其他方法之優勢。



第二章、研究方法及過程

本研究計畫將以批次試驗的方式進行，探討零價金屬及電動力整合技術對 PCE 污染土壤及地下水的去除效率，其研究架構如圖 2.1 所示。首先藉由文獻彙集與回顧瞭解零價金屬及電動力技術之理論背景，接著進行土壤樣品採集、前處理及分析土壤的基本物化特性，同時設計製作整合技術之系統反應器，去除 PCE 實驗以各項不同操作參數進行之。

由於 PCE 去除機制可能包括 PCE 本身揮發作用、電動力法移除作用及零價金屬之還原脫氯作用，為求判別實際去除效率之相關機制，將以空白試驗(無 EK、無零價金屬)及電動力實驗(僅 EK)作為對照組。實驗中針對各操作參數進行檢測分析，包括：操作液 pH 值、電導度、系統電流、孔隙水及土壤 PCE 濃度、孔隙水 pH 值/ORP 值、土壤 pH 值、重金屬在土壤中含量、含水率、有機質。實驗數據經整理分析後，藉以判斷整合技術對 PCE 的去除率、獲得適當之操作參數，及探討主要影響因子及處理效果。此外，利用分析數據進行動力模式的推導，希望藉由推導之模式來推估污染物去除的速率，據以計算本技術之操作成本。

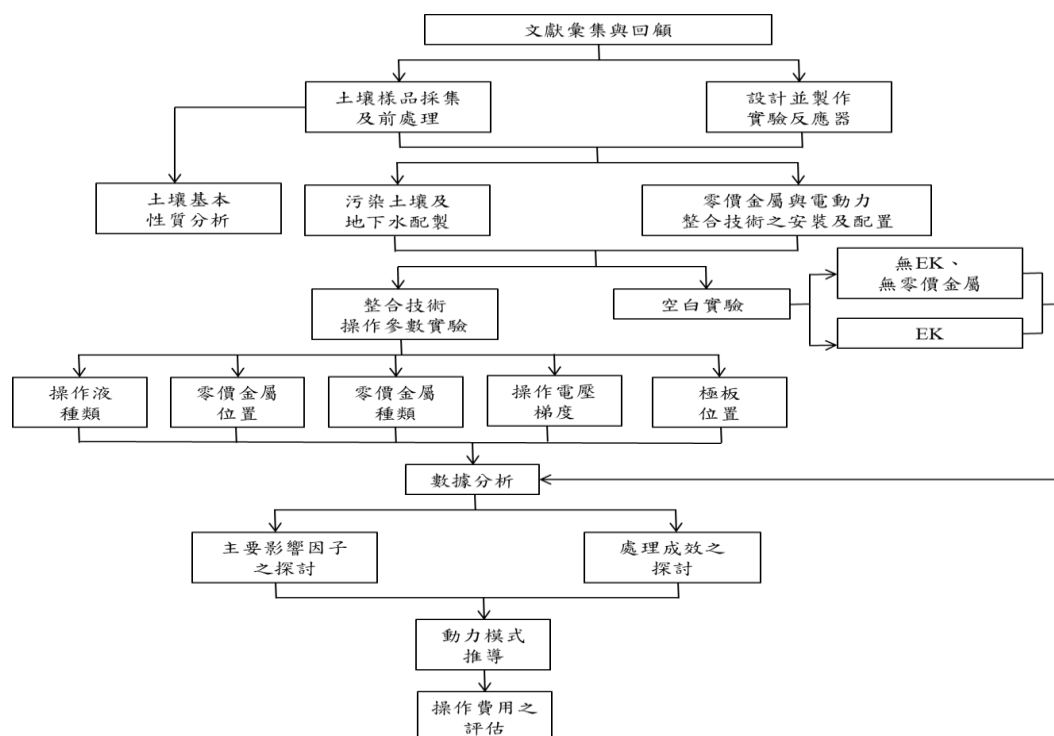


圖 2.1 整合技術去除PCE 污染土壤及地下水之研究架構」研究流程圖



2.1 電動力結合零價金屬之系統模組-小型模場

本年度零價鐵與電動力整合系統裝置如圖 2.2 所示。本計畫主要目的擬放大試驗模場，模擬未來實際應用於現地整治的處理情形；在這之前先透過小型模場進行測試，找尋適合電動力之操作參數，以便後續進行大型模場試驗。小型電動力法裝置槽體以壓克力製作，規格為長 26 cm × 寬 11 cm × 高 11 cm (內徑)，槽體中隔出凹槽以兩邊放置石墨電極分隔出土樣槽體及操作液，市售石墨電極規格為長 10.5 cm × 寬 10.8 cm × 厚 0.5 cm (來源：新輔科技)；同時，土樣槽體中分別在近陽極處及近陰極處隔出凹槽，以放置零價鐵金屬牆，市售零價鐵金屬規格為長 10.5 cm × 寬 10.8 cm × 厚 0.5 cm (來源：一驛工程行)。反應系統由電源供應器供應直流電，在電極板與土體間隔以耐酸鹼尼龍濾布及 Whatman #42 濾紙，填入人工調配污染土樣後(採集朝陽科技大學校園土壤並加入人工調配之 PCE 濃度 70 mg/L，均勻攪拌並放置三天後土壤 PCE 實際濃度約為 50 mg/L)，於操作液儲槽中注入電解液，並以泵浦將操作液從陰極端迴流至陽極端，並以泵浦將陽極區操作液抽送至陰極區，形成一 pH 中和之循環系統，最後以定電壓通以直流電進行實驗。本研究於槽體下方進行開孔，模擬上方土壤及下方地下水中 PCE 的降解情形。

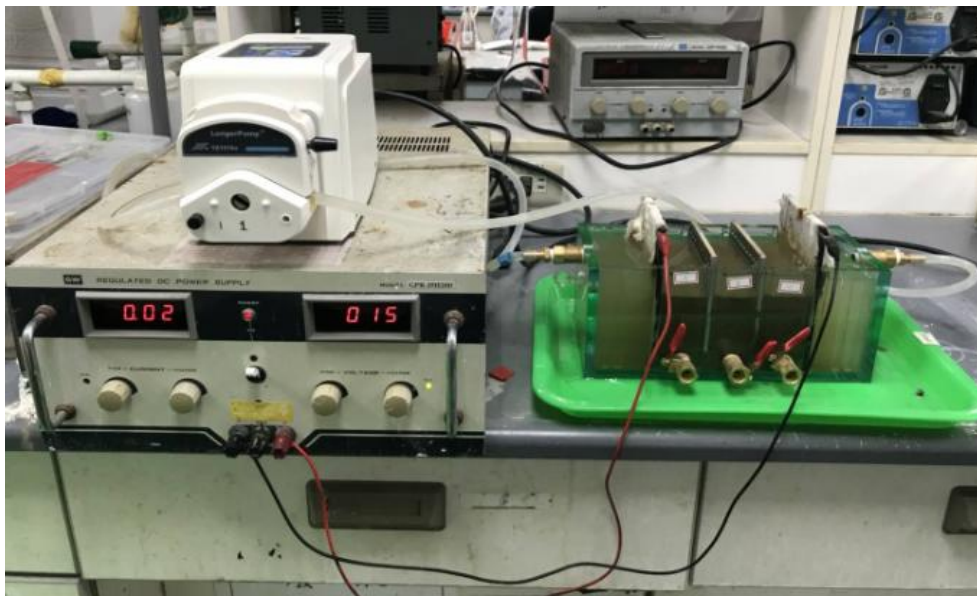


圖 2.2 零價金屬與電動力整合系統裝置圖-小型模場



2.2 電動力結合零價金屬之系統模組-大型模場

本研究放大試驗模場模擬未來實際應用於現地整治的處理情形，其整合系統裝置示意圖如圖 2.3 所示。大型模場電動力法裝置槽體以透明壓克力製作，以利清楚觀察變化情形，規格為長 150 cm × 寬 63 cm × 高 63 cm (內徑)。槽體中隔出凹槽並放置石墨電極，作為分隔出土樣槽體之用，石墨電極規格為長 60 cm × 寬 63 cm × 厚 0.5 cm，並於土樣槽體中在近陽極處及近陰極處隔出凹槽放置零價鐵金屬牆。於操作液儲槽中注入 0.01 M 碳酸鈉電解液，通以定電壓之直流電進行操作實驗。試驗模組以上下層區分隔開，將試驗設備如循環幫浦與電源供應器放置於上方，下方擺設試驗反應模場，以組合的方式進行組裝，並配合輪子設計以便日後成果展示及觀摩，其各組件分別說明如下：

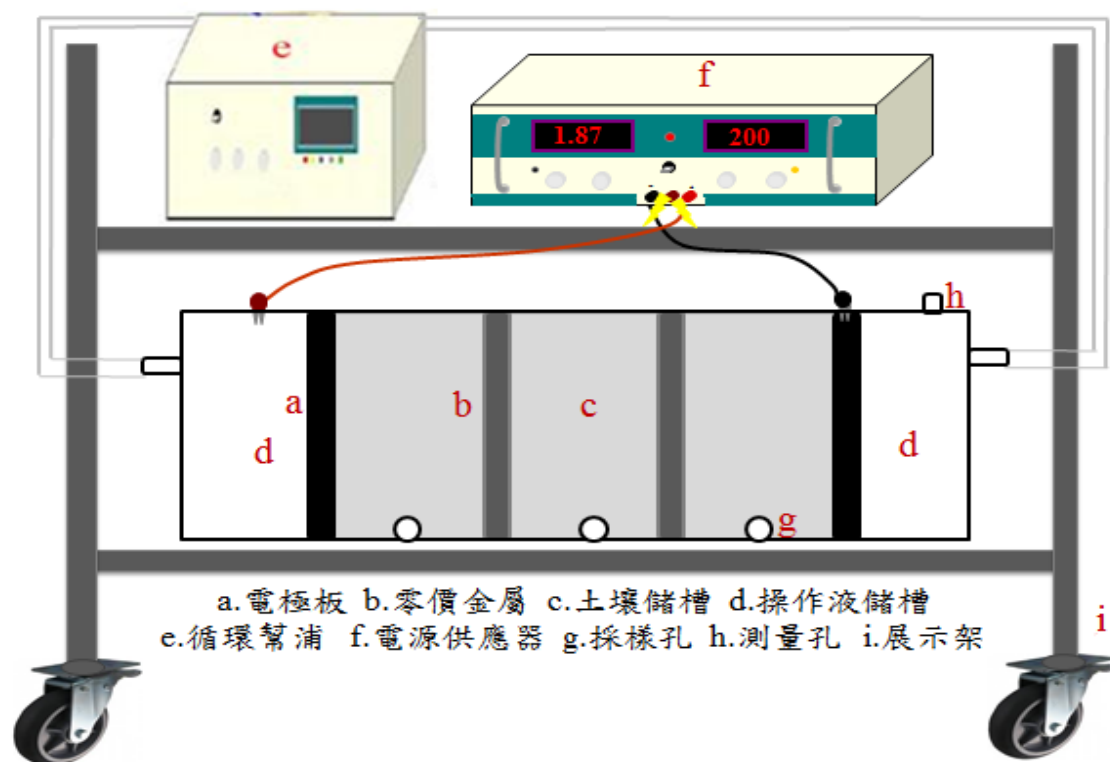


圖 2.3 零價金屬與電動力整合系統裝置示意圖-大型模場



- a. 電極板：以多孔石墨電極板為材質，其尺寸為長 60 cm × 寬 63 cm × 厚 0.5 cm。
- b. 零價金屬牆：以多孔零價鐵牆為材質，其尺寸為長 60 cm × 寬 63 cm × 厚 0.5 cm，使用前須先以硝酸酸洗，以去除表面之沉積物。
- c. 土壤樣品儲槽：以人工配製 PCE 濃度約 70 mg kg^{-1} 污染土壤放置於此槽體區平衡三天，測其濃度約為 60 mg kg^{-1} 作為實驗之初始濃度，尺寸為長 84 cm × 寬 63 cm × 高 63 cm（內徑）。
- d. 操作液儲槽：配置濃度 0.01 M 電解質溶液，注入此區作為系統操作液，槽體下方呈現連通狀態，配合攪拌磁石與電磁攪拌器的使用，將系統中操作液加以攪拌，目的在於使陽極呈酸性之操作液與陰極呈鹼性之操作液能完全混合，以達到酸鹼中和之目的。
- e. 外部循環幫浦：利用循環裝置抽出陰極端的鹼性操作液注入陽極端，藉由酸鹼中和反應抑制系統之酸化，以保持系統操作液的均勻混合，循環速率為 180 L hr^{-1} 。
- f. 直流電源供應器：供應本整合系統所需之直流電，可設定定電壓 (0~100 V) 方式或定電流 (0~200 mA) 方式進行操作。本研究以三種不同電壓梯度 0.5 V cm^{-1} 、 1 V cm^{-1} 及 2 V cm^{-1} 進行實驗，以電線及鱷魚夾和實驗電極相連接。
- g. 測量孔：便於酸鹼度計與導電度計電極棒的置入，進行 pH、ORP、導電度之量測，量測後以鐵弗龍止洩帶包覆。
- h. 採樣孔：採樣孔附有一鐵弗龍塞，取水樣時，將鐵弗龍塞抽出，快速塞入抽取針，進行孔隙水水樣之採集，而在採樣孔中塞有玻璃棉，以便於水樣之採集。
- i. 展示架：試驗期間係以放置試驗模場及操作設備用，以組裝的方式設計，未來可作為成果展示及教學觀摩使用。



2.3 電動力結合零價金屬整治四氯乙烯試驗方法

四氯乙烯因溶於水的性質使得附著在地層中的四氯乙烯需要數十年，甚至長達數百年，才能完全溶解於地下水中。即使部分溶於水中的四氯乙烯被去除，一段時間後，地下水還是會被從地質岩層中滲出的四氯乙烯所污染。因此，如何有效的整治受四氯乙烯污染之土壤，已成為重要的研究課題。在眾多復育技術中，現地污染整治技術為具有非破壞性、低設置成本的優點，尤其在環保相關規定日趨嚴格、技術成本不斷提高的情況下，現地處理技術更顯出其優點，而成為目前具有潛力的技術之一。因此，本年度研究計畫冀望透過電動力法與零價金屬的結合，成為有潛力的現地土壤及地下水污染整治技術。

因試驗過程中的操作參數將直接影響本系統之處理效率，因此有必要進行測試以尋求最佳之操作條件。本系統先使用固定濃度 0.01 M 之操作液碳酸鈉(Na_2CO_3)進行試驗，觀察系統中 pH 值、導電度、電流、土壤及孔隙水 PCE 濃度、孔隙水 pH/ORP 值之變化，目的是為尋求適當之操作液。於不同操作液中，再分別比較零價鐵材質反應牆靠近陽極處、靠近陰極處不同位置之去除效果，藉以探討零價鐵牆位置的改變對於系統中含氯有機污染物分解效果之機制。另外，為設計類似實際土壤地下水層的環境，對於 PCE 污染的飽和層部份，會將反應槽中一半土壤浸泡於配製好的四氯乙烯污染物中三天，而另一半土壤則緩緩加入反應槽中以作為未飽和層的狀態。獲得適當之操作液種類及零價金屬放置位置後，再以不同的電壓梯度及改變極板位置進行試驗，經由尋找此整合系統適當操作參數的過程，分析各項監測數據，進而對系統中所發生的電化學及零價金屬反應傳輸機制進行瞭解與討論。

採集回來的土樣經過風乾，除去土壤中之雜草、石頭等雜物，以陶瓷材質之研磨器磨碎，再經過 10 mesh (2 mm) 之篩網過篩後，以夾鏈袋儲存供作後續實驗使用。土壤分析項目包括土壤粒徑分佈、含水率、有機質含量、pH 值、導電度、土壤重金屬濃度及土壤中四氯乙烯濃度。在實驗進行過程中，每隔一段時間量測操作液之 pH 值、導電度、電流變化及分析四氯乙烯濃度。其分析方法分述如下：



1. 含水率測定方法

取乾淨之坩鍋並將坩鍋秤重後，裝入約 10 克的土樣，同時紀錄烘乾前之重量，蓋上鍋蓋後放入 105°C 烘箱烘乾 24 小時，而後取出烘箱使坩鍋溫度恆溫後利用電子天平紀錄其烘乾後之重量。土樣在烘乾前後所減少之重量百分比即為土樣之含水率。

2. 土壤有機質含量測定方法

首先將乾淨之坩鍋秤重，取經 105°C 烘乾去除水分之土樣乾基約 10 克置於坩鍋秤重，放入 500°C 高溫爐加熱 4 小時，而後取出放入乾燥箱內待冷卻後秤重。土樣經高溫爐前後所減少之重量百分比即為土樣之有機質含量。

3. 土壤 pH 值及導電度值分析方法

取 20 g 土壤樣品於燒杯中，並加入 20 ml 的去離子水，經過攪拌均勻混合 5 分鐘後，靜置約 1 小時，使土壤沉澱於燒杯底部，測其懸浮液之 pH 值、導電度值。

4. 土壤粒徑分析

本實驗土壤粒徑分析係根據土壤分析手冊[32]，以濕式篩選及重力沉降法進行分析，主要將土壤粒徑分成原土 Soil (<2 mm)、砂粒 Sand (2~0.053 mm)、粉粒 Silt (0.053~0.002 mm)、黏粒 Clay (<0.002 mm)四種，實驗步驟如下所示：

- (1) 將土壤樣品風乾備用。以 10 mesh (2 mm)之不銹鋼篩篩除土壤中之石礫以及植物殘體，並藉此達到土壤樣品均質的目的。
- (2) 取 50 g 土壤置於 500 mL 之三角錐瓶中，加入 100 mL 濃度 50 mg L⁻¹之六偏磷酸鈉(NaPO₄)₆，再加入 250 mL 之去離子水，充分搖晃均勻後，靜置一夜。
- (3) 將三角錐瓶中之土壤懸浮液倒入 270 mesh (0.053 mm)之不銹鋼篩網中，並將不銹鋼篩網置於振動搖篩機上。
- (4) 開啟振動搖篩機，並於振動期間不斷以裝有去離子水之噴霧器沖洗篩網上之土壤，直至沖洗出的水達到澄清為止，即可將土壤中之砂粒分離出來。



- (5) 將通過不銹鋼篩網之土壤懸浮液移入 1000 mL 之沉降筒中，加入去離子水至刻度線，將室溫控制為 25°C 靜置一夜。
- (6) 充分搖晃均勻後，靜置並計時，依據 Stoke 定律，於 7 小時 36 分鐘後將液面下 10 cm 之土壤懸浮液抽出，重覆此步驟三次，即可分離出土壤粉粒及黏粒。
- (7) 將各部分土壤溶液至於燒杯中，移入烘箱中以 105°C 烘乾至衡重。
- (8) 秤重紀錄並對照土壤質地分類三角圖，重複上述步驟分析三次。利用砂粒、粉粒及黏粒三者之百分率，根據此三者之混合比例照正三角形 12 等級的土壤質地分類三角圖來推估土壤粒徑，如圖 2.4 進行土壤分類。

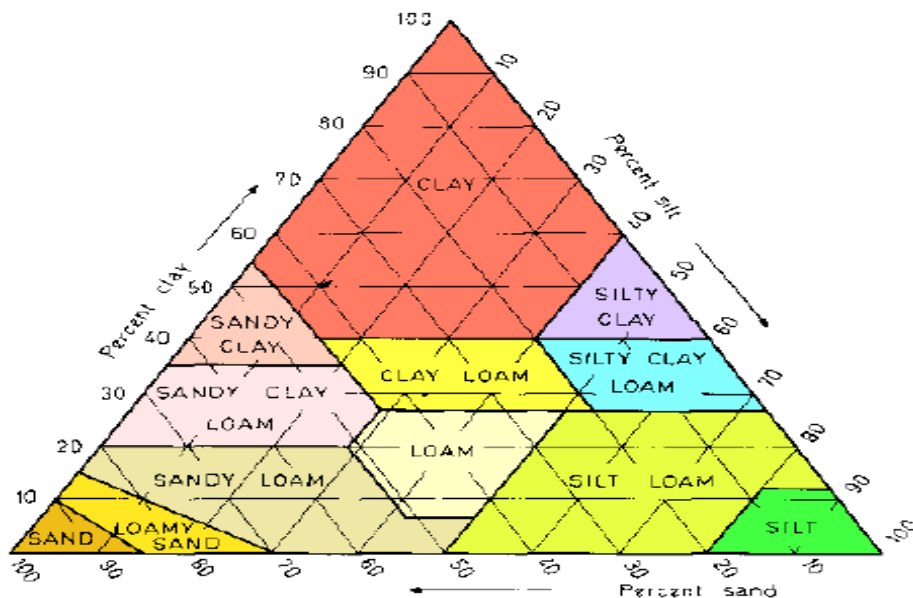


圖 2.4 土壤粒徑對照圖

5. 土壤重金屬污染濃度之分析

土壤經烘乾去除水分後，取約 3 g 的土樣作王水消化法 (NIEA S321.63B) 萃取重金屬，將萃取液利用濾紙抽氣過濾，並且稀釋萃取液，以火焰式原子吸收光譜儀 (AA) 分析土樣中不同重金屬濃度。

6. 含氯有機污染物濃度之分析

本實驗利用玻璃製之針筒抽取孔隙水樣，而土樣之採集是挖取土樣槽體之近槽底處之土樣，此乃因四氯乙烯為 DNAPL 之污染物，採集近槽底處之



第二章、研究方法及過程

土樣較具數據代表性。採集樣品之位置分別為近陽極處、中間處及近陰極處，各採取二組樣品並將測得數據予以平均，以避免過大的誤差。將採集適量之樣品(水樣：3 mL；土樣：1 g)置入 10 mL 玻璃試管中，再加入正己烷(水樣：3 mL；土樣：5 mL)進行萃取，土樣再加入正己烷前須先加入 1 mL 之稀釋硝酸，裂解土樣以利完全萃取污染物，利用反覆式振盪機在 200 rpm 震盪速度下，混合震盪 1 hr，以萃取樣品中之四氯乙烯；再以離心機設定 3,000 rpm 離心 20 分鐘。離心後取出玻璃試管中之上層正己烷萃取液，放入氣相層析儀分析瓶，利用氣相層析儀/電子捕捉偵測器(GC/ECD)分析四氯乙烯濃度，其氣相層析儀之操作條件可參見表 2.1 所示。

表 2.1 氣相層析儀規格及操作條件

項目	內容
氣相層析儀型號	Varian CP3800
偵測器(GC/ECD)	Varian CP3800
自動注射模組	Varian CP8200
分析管柱	Sartorius BP211D
載流氣體	超高純度氮氣 (99.9995%)
注入部溫度(測 PCE)	270°C
管柱內氣體流速/壓力(測 PCE)	10 Psi
管柱溫度(測 PCE)	起始 70°C，以 10 °C /min 上升至 100 °C



2.4 計畫進度與檢核說明

表 2.2 為本研究計畫進度與檢核表，目前計畫符合所預定之進度，表中預定期中報告前須完成土壤物化特性分析、電動力法設備架設、完成 50% 電動力法(CEEK)結合零價鐵金屬整治四氯乙烯污染土壤試驗、電動力系統電壓及電流監測。

表 2.2 計畫進度與檢核表

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備註
土壤物化特性分析			※									
電動力法設備架設			※									
電動力法(CEEK)整治四氯乙烯試驗						※						
四氯乙烯去除效率、副產物分析、電動力系統電壓及電流監測							※					
探討零價金屬和電動力法整治四氯乙烯污染土壤的可行性及去除效率											※	
報告撰寫											※	
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	



第二章、研究方法及過程

預定查核點	期中	完成土壤基本物化特性分析、電動力法實驗室設備架設，完成50%電動力法(CEEK)整治受四氯乙烯污染土壤試驗。
	期末	完成尋求適當的電動力法技術操作參數、整合技術整治四氯乙烯污染土壤試驗、四氯乙烯去除之反應動力模式。完成探討整合技術整治四氯乙烯的可行性及成果報告撰寫。
說明： 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：（1）工作天數，（2）經費之分配，（3）工作量之比重，（4）擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。		



第三章、結果與討論

本計畫推展至今，研究進度符合所預定進程。主要完成土壤基本物化性質分析、電動力模組試驗架設及四氯乙烯污染土壤電動力試驗。目前，茲就已完成的主要發現與結論說明如下：

3.1 污染土壤物化特性及重金屬污染濃度

本實驗土樣來源為台中市霧峰區朝陽科技大學校內某處，採集回來之土壤樣品先進行前處理，將樣品鋪平並於室溫下風乾至少 24 小時，除去土壤中紙屑、礫石及雜草等雜質後，以陶瓷材質之研磨器具破碎並通過 ASTM 100 號(0.15 mm)之標準篩網，以作為後續分析。依標準方法對土壤進行基本性質分析，分析項目包括：土壤 pH 值、土壤導電度、含水率、有機質含量、土壤粒徑及重金屬之全量，各項土壤基本性質分析方法依據及結果列於表 3.1。本研究污染土壤樣品之 pH 值為 8.53，土壤導電度值為 $228 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、含水率約為 1.4%、有機質含量為 1.75%。另外，針對土壤粒徑分析結果顯示，以砂粒 73%最多，粉粒 23%次之，少部分為黏粒 4%，故本試驗污染場址之土壤質地為砂質土壤。

表 3.1 土壤基本性質分析

分析項目		結果	分析方法
土壤 pH 值		8.53	NIEA R208.04C, 2009
含水率 (%)		1.4	NIEA R213.21C, 2009
有機質含量 (%)		1.75	Nelson and Sommers, 1980
重	鎘 (Cd)	0.7	NIEA S321.63B, 2003
金	鉛 (Pb)	11	
屬	鋅 (Zn)	36	
濃	銅 (Cu)	13	
度	鉻 (Cr)	22	
(mg kg ⁻¹)	鎳 (Ni)	22	

電動力技術試驗流程部分，首先，進行土壤的前處理及基本物理化學特性分析，包括土壤的 pH 值、含水率、有機質含量及重金屬濃度全量分析，將配製好含有 PCE 土壤樣品放置於模場之樣品儲槽中（約 1.5 kg 土壤），並將含有 0.01 M



碳酸鈉電解液注入電解液儲存槽周圍，配合不同操作電壓梯度進行試驗，目的為尋找出較理想的操作電壓作為系統之操作參數。試驗期間記錄系統電壓、電流之變化並測量電解液的 pH 值、導電度，每日亦需注入適量的電解液。此外，採取土壤樣品（約 3 g），採集點分別為靠近陽極端、儲槽中央及靠近陰極端三處，採取土壤樣品經烘乾後，得以進行土壤 PCE 濃度分析。經由找出電動力技術處理系統之適當參數的程序，對系統中所發生的電化學反應傳輸機制進行更深入之探討。

3.2 電動力結合零價鐵金屬整治四氯乙烯試驗成果

本研究以電動力技術(CEEK)結合零價鐵金屬為主軸，以不同電壓梯度進行重金屬土壤去除效率試驗。根據文獻指出，碳酸根鹽類為水體天然存在之緩衝機制，對自然環境較無害且緩衝能力亦十分良好，且碳酸鈉的 pKa 值較接近中性，可維持長時間的穩定性，且其濃度介於 0.01~0.03 M 時，對於其電動力操作系統較穩定[42]。因此，本研究選用 0.01 M 碳酸鈉作為電解液。於電動力操作試驗期間，將分別採集靠近系統陽極段、中間段及陰極段之土壤，以及陽極端與陰極端之操作液進行分析。試驗過程針對不同的操作參數對電動力技術處理含 PCE 土壤之去除效果進行探討，獲得適當的電動力技術之操作因子，並估算其操作之經濟效益。目前所呈現的數據皆以小型模場之電動力結合零價鐵金屬所得到的結果，待獲得最佳參數後將改以大型模場進行測試。

系統電解液 pH 值及導電度變化-小型模場

圖 3.1 為添加碳酸鈉電解液於操作系統之 pH 值變化圖，由圖可看出系統初始 pH 值約為 11 左右，當通電操作 48 小時，系統 pH 值有逐漸下降趨勢，從 pH 11 下降至 pH 9，爾後變化雖有些微上升及下降現象，仍可保持較穩定狀態。一般來說，電動力系統經通電後，陽極電極板表面會因電解水作用而產生氫離子 (H^+)，陰極則產生氫氧根離子 (OH^-)，而氫離子因電滲透流等現象導致其移動速率較氫氧根離子移動速快，形成一股酸峰往陰極方向移動的趨勢，因此在陽極端的 pH 值會偏低，陰極端之 pH 值會先有些許的上升，再逐漸下降於弱酸性（高於陽極端），進而使處理系統操作後之 pH 值維持在酸性狀態。然而，本系統 pH 值最後能保持穩定的主要因為添加之操作液的高 pH 緩衝能力，以及設計的循環系統所貢獻的結果。本系統 CEEK 藉由陽極和陰極儲槽的連通，並透過循環輸送泵將其中和，因此，於本系統設計下能使 pH 值保持穩定。圖 3.2 為進



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

行電動力試驗其時間與導電度變化圖。導電度表示水傳導電流的能力，通常導電度愈高，表示水中電解質含量較多。由圖可看出操作液的導電度變化趨勢有持續下降現象。在操作起始前約為 $1,967 \mu\text{S cm}^{-1}$ ，操作 144 小時後導電度下降至 $1,138 \mu\text{S cm}^{-1}$ 。由於水中導電性主要受到 pH 值影響，以 H^+ 與 OH^- 濃度為主要影響因子，當溶液之 pH 值為 11 時，由於 H^+ 濃度低，主要以 OH^- 影響導電性的變化，當系統 pH 值下降至 9 時，由於 OH^- 濃度的下降，因而導致導電度呈下降趨勢。另外，不管於陰極端或陽極端導電度皆有下降趨勢，且變化趨勢十分相似，其主要為本系統電動力技術迴流系統的影響。

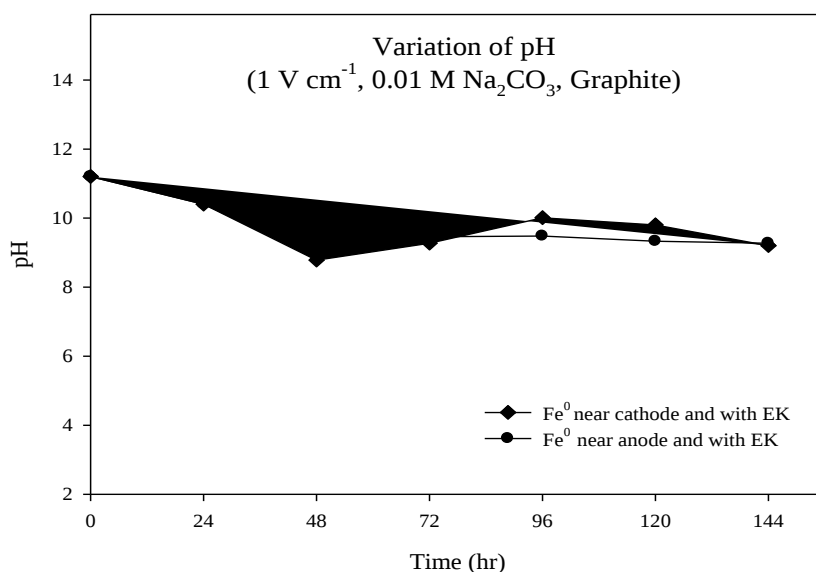


圖 3.1 電解液之pH 值變化圖

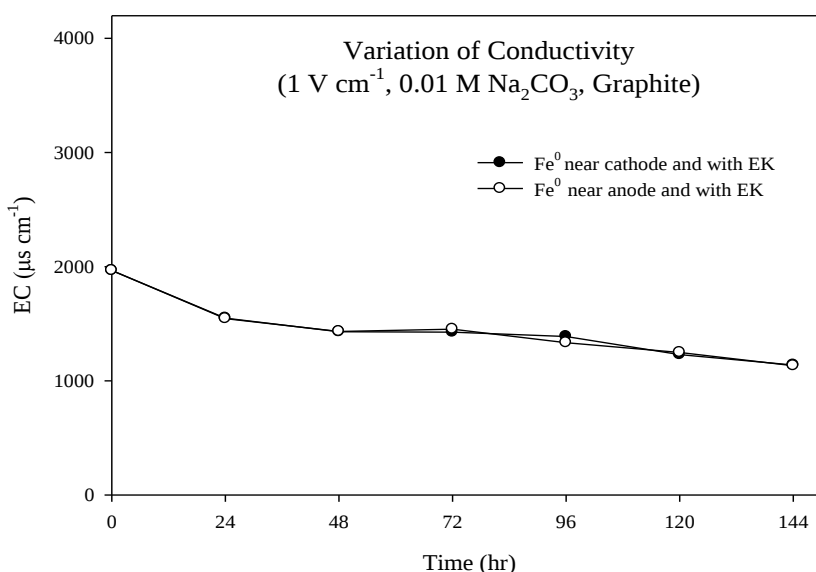


圖 3.2 電解液之導電度變化圖



孔隙水及土壤中四氯乙烯去除效率-小型模場

為了分析電動力結合零價鐵金屬處理過程中含氯有機物的濃度變化，除了分析四氯乙烯濃度之外，其降解過程中可能產生之其他含氯有機物副產物之濃度也須掌握，以釐清目標污染物 PCE 降解過程。因此，於分析土壤樣品前將配製不同含氯有機物及各種濃度檢量線，以利未來分析其濃度變化。分別配製四氯乙烯(PCE)於 0~0.001 ppm、0~0.1 ppm 及 0~1 ppm 三種濃度下之檢量線，其 R^2 分別為 0.96、0.98 及 0.93，其分析結果顯示不同濃度之線性關係達到 0.93 以上；三氯乙烯(TCE)則配製 0~0.1 ppm 及 0~1 ppm 兩種濃度下之檢量線，其 R^2 分別為 0.95 及 0.97，其分析結果顯示兩種濃度之線性關係達到 0.95 以上。二氯乙烯(DCE)及氯乙烯(VC)於濃度 0~1 ppm 之檢量線，其結果顯示二氯乙烯 R^2 為 0.95，氯乙烯 R^2 為 0.97，皆顯示其良好的線性關係。其不同檢量線圖譜於附錄顯示。

本研究針對孔隙水及土壤中的 PCE 濃度進行分析，主要是模擬飽和及不飽和層土壤區域之去除效率。圖 3.3 為操作 144 小時期間，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 孔隙水中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，當操作時間於 24 小時，孔隙水中 PCE 濃度顯著下降，爾後趨於平緩，而系統電壓梯度 1 V cm^{-1} 可使孔隙水 PCE 濃度降至地下水法規標準 0.05 mg L^{-1} 以下。圖 3.4 為操作 144 小時期間，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 孔隙水中 PCE 去除效率變化圖，其代表的是零價鐵金屬的分解速率、電動力的移除率和 PCE 自然揮發的能力。圖中可看出，在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 24 小時下，孔隙水中 PCE 去除效率便可達到 97%，於 144 小時操作後可達到 99%。由於電壓梯度 1 V cm^{-1} 於 24 小時處理下即可達到有效降解，因此在電壓梯度 2 V cm^{-1} 的操作下，僅針對土壤中之 PCE 進行測試。



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

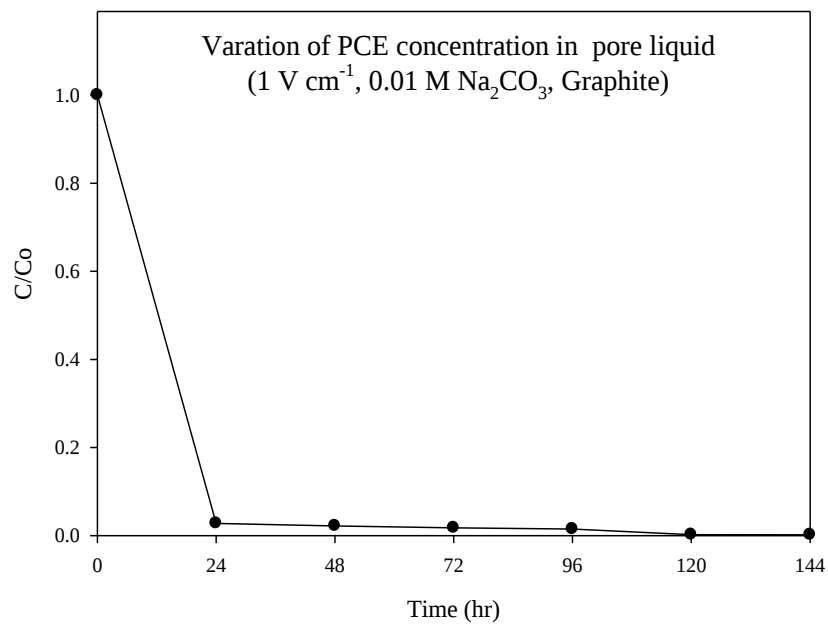


圖 3.3 孔隙水中 PCE 之 C/C_0 變化圖

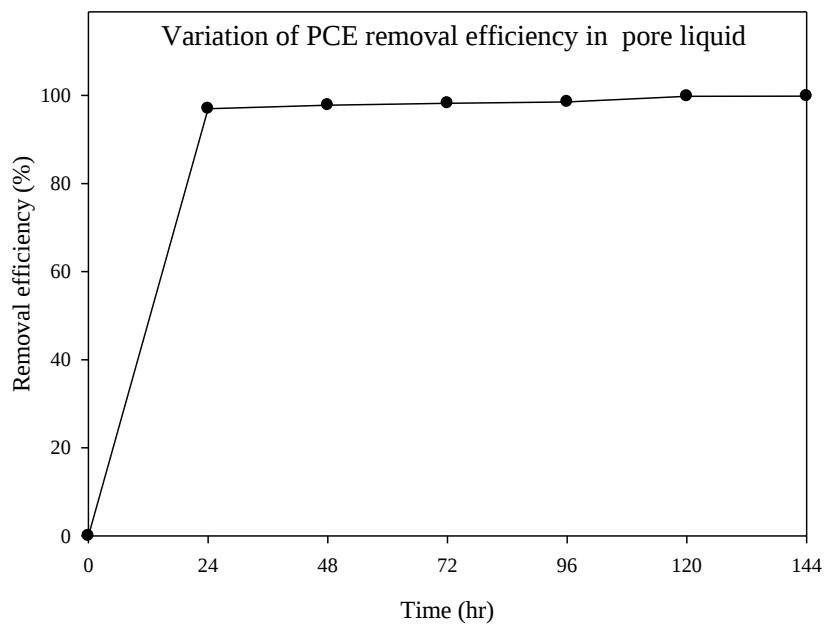


圖 3.4 孔隙水中 PCE 去除效率圖



圖 3.5 為操作 84 小時期間，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，當操作時間於 84 小時內，不同採樣處(靠近陰極端、中間端及靠近陽極端)皆隨著操作時間呈現下降趨勢。探討三處不同採樣點發現，陰極端與陽極端的濃度變化趨勢較接近，而中間端濃度下降則較緩慢。圖 3.6 為操作 84 小時期間，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率變化圖。圖中可看出，在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 84 小時下，土壤中 PCE 濃度去除效率以靠近陰極端為最高，而處理 84 小時操作後，靠近陰極端與陽極端皆可達到約 60%，中間端為 48% 的去除效率，平均去除效率約為 54%。

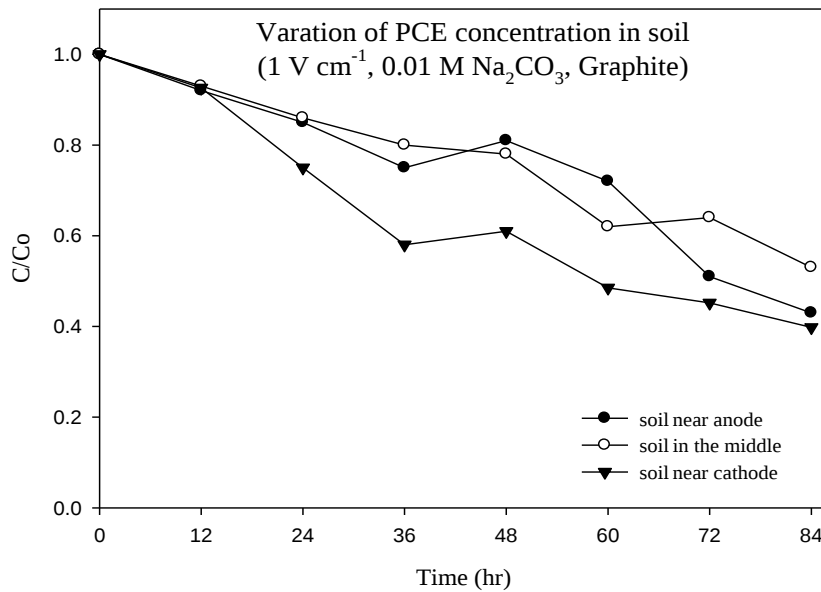


圖 3.5 電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖

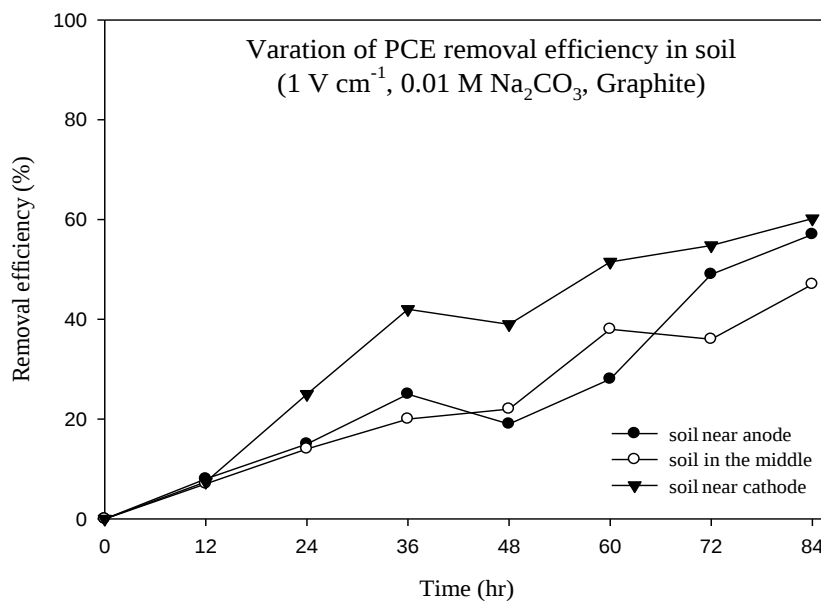


圖 3.6 電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖



圖 3.7 為操作 84 小時期間，操作電壓梯度 2 V cm^{-1} 土壤中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，當操作時間於 48 小時內，不同採樣處(靠近陰極端、中間端及靠近陽極端)都隨著操作時間逐漸下降，爾後則有平緩趨勢。探討三處不同採樣點發現，陰極端與陽極端的濃度變化趨勢較接近，而中間端濃度下降則較緩慢。圖 3.8 為操作 84 小時期間，操作電壓梯度 2 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率變化圖。圖中可看出，在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 36 小時下，土壤中 PCE 濃度去除效率以靠近陰極端為最高，而處理 84 小時操作後，靠近陰極端與陽極端皆可達到約 80%，中間端為 65% 的去除效率，平均去除效率為 75%。

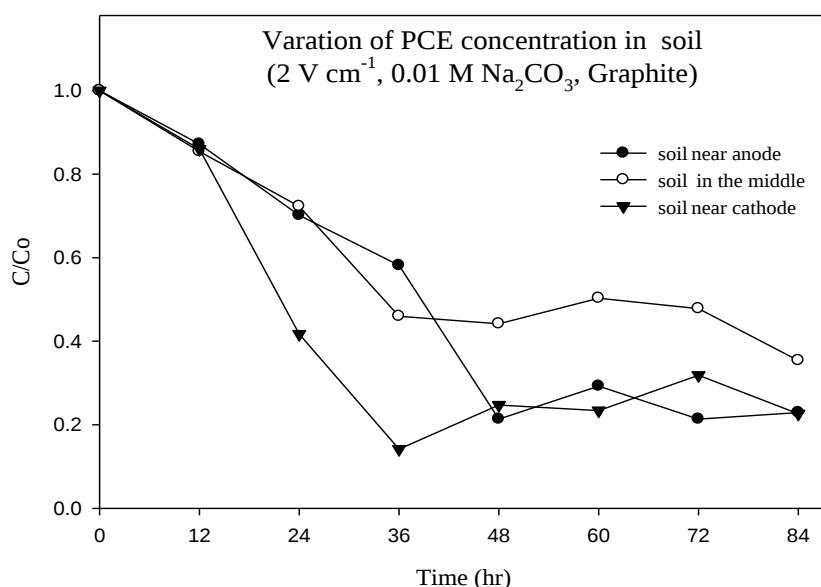


圖 3.7 電壓梯度 2 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖

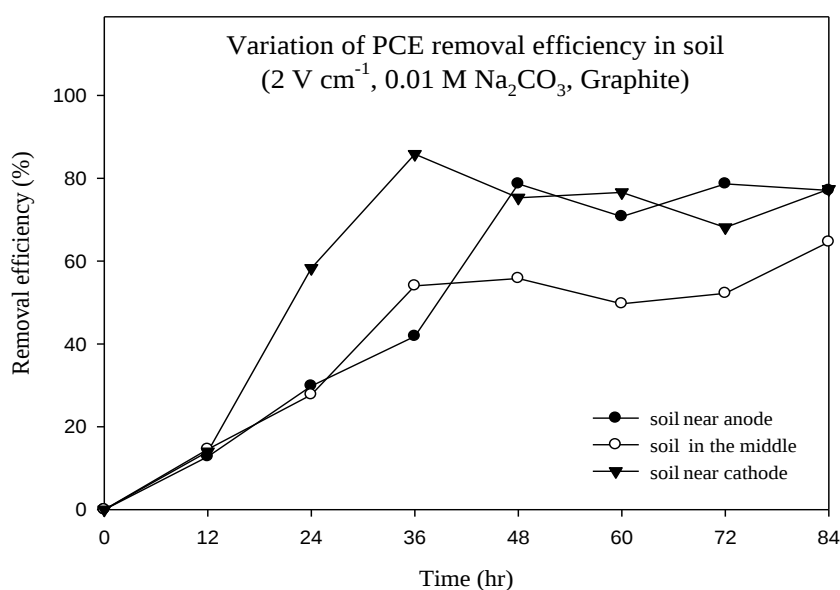


圖 3.8 電壓梯度 2 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖



圖 3.9 為操作 120 小時期間，操作電壓梯度 3 V cm^{-1} 土壤中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，當操作時間於 120 小時內，不同採樣處都隨著操作時間逐漸下降，爾後則有平緩趨勢。探討三處不同採樣點發現，在操作 72 小時內，陰極端與中間端的濃度變化較為接近，陽極端濃度則較高，但隨著操作時間延長，三點採樣處濃度則較為接近。圖 3.10 為操作 120 小時期間土壤中 PCE 去除效率變化圖。在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 72 小時下，土壤中 PCE 濃度去除效率以靠近陰極端為最高，而處理 120 小時操作後，靠近陰極端與中間端皆可達到約 91%，陽極端為 87% 的去除效率，平均去除效率約為 90%。

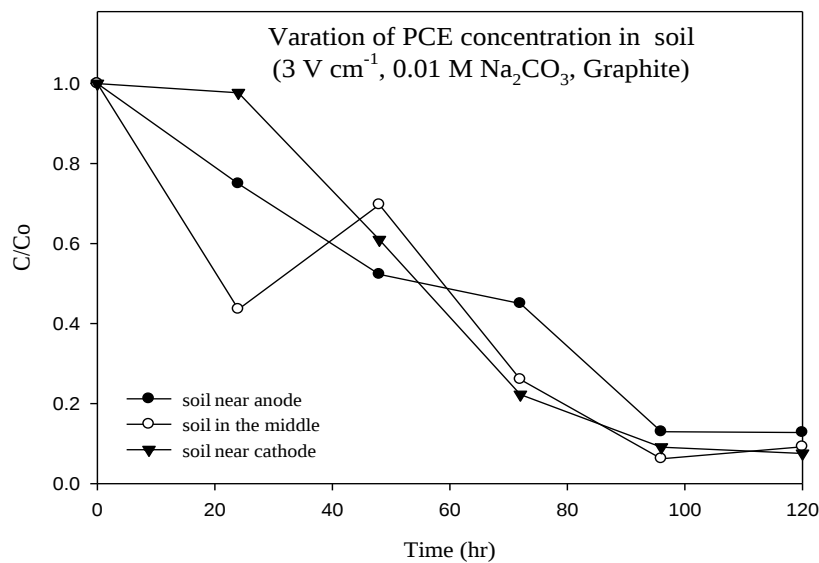


圖 3.9 電壓梯度 3 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖

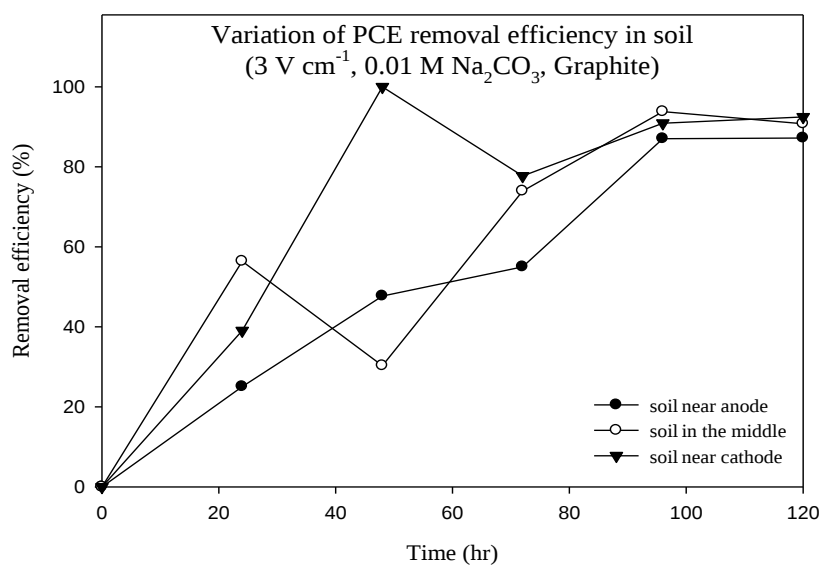


圖 3.10 電壓梯度 3 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖



圖 3.11 為操作 120 小時期間，操作電壓梯度 4 V cm^{-1} 土壤中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，不同採樣處(靠近陰極端、中間端及靠近陽極端)都隨著操作時間逐漸下降，特別以靠近陰極端下降最為明顯。探討三處不同採樣點發現，陰極端與陽極端的濃度變化趨勢較接近，而中間端濃度下降則較緩慢。圖 3.11 為操作 120 小時期間，操作電壓梯度 4 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率變化圖。圖中可看出，在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 96 小時內，土壤中 PCE 濃度去除效率以靠近陰極端為最高，而處理 120 小時操作後，靠近陰極端與中間端皆可達到約 95%，陽極端為 85% 的去除效率，平均去除效率為 92%。

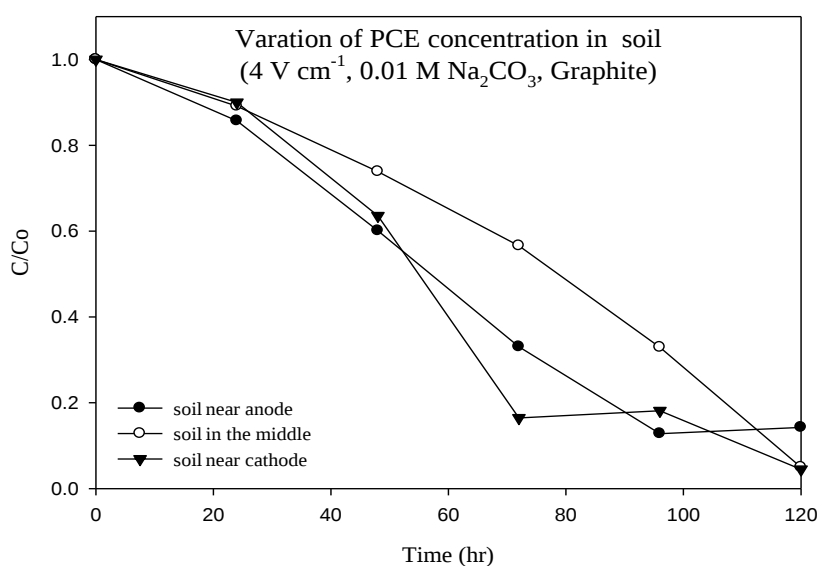


圖 3.11 電壓梯度 4 V cm^{-1} 土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖

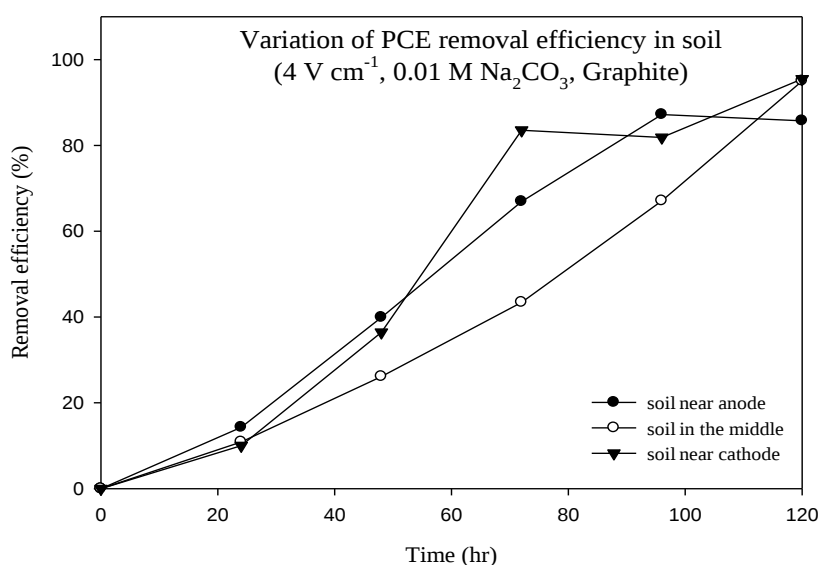


圖 3.12 電壓梯度 4 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率圖



於電動力系統操作程序中，施加電壓可產生電滲透流使土壤層中滲透水流動，有效驅動土壤中的有機污染物與零價鐵進行還原脫氯。當電壓梯度 1.0 V cm^{-1} 時，土壤中 PCE 平均效率可達到約 54%；當施加的電壓梯度提升至 2 V cm^{-1} 時，土壤中 PCE 平均去除效率為 75%；當電壓梯度提升至 3 V cm^{-1} 及 4 V cm^{-1} ，土壤中 PCE 平均去除效率約可達 90%，顯示提升電壓梯度對於土壤中 PCE 的去除十分顯著，能加速驅動有機污染物的傳輸，因此 PCE 去除率與電壓梯度呈正相關性。

由於 PCE 的降解主要貢獻包括自然揮發、電動力移除及零價金屬還原脫氯三個部分，因此在試驗初期，本研究先以空白試驗(無電動力、無零價金屬)及電動力實驗(僅電動力)作為對照組進行測試。從圖 3.13 可以發現，於孔隙水中之 PCE 降解以自然揮發約占 10% (without Fe^0 and EK)，扣除自然揮發後電動力降解約佔 20% (without Fe^0 , but with EK)，隨著電場強度提高電動力降解 PCE 有提升趨勢，而零價金屬扣除前兩者後最高可佔約 70%。從結果可以發現，最主要的降解機制為透過污染物流經一零價金屬處理區時，藉由還原作用分解有機污染物，達到還原脫氯的成效。同時，因本技術循環系統的設計下，陰極端之水樣將透過循環泵浦抽至陽極端，陽極端將再移至陰極端，因此靠近陰陽兩端的 PCE 處理效率於最終處理時間下處理效率差異不大。另從試驗結果發現，孔隙水中的 PCE 濃度降解效率高於土壤中之 PCE，其主要原因推測為吸附於土壤上的 PCE 無法直接和零價金屬牆發生還原脫氯反應，需先脫附至孔隙水中再和零價金屬牆反應；反之，孔隙水的 PCE 於電滲透流下可直接還原脫氯，故具有較高降解效率。

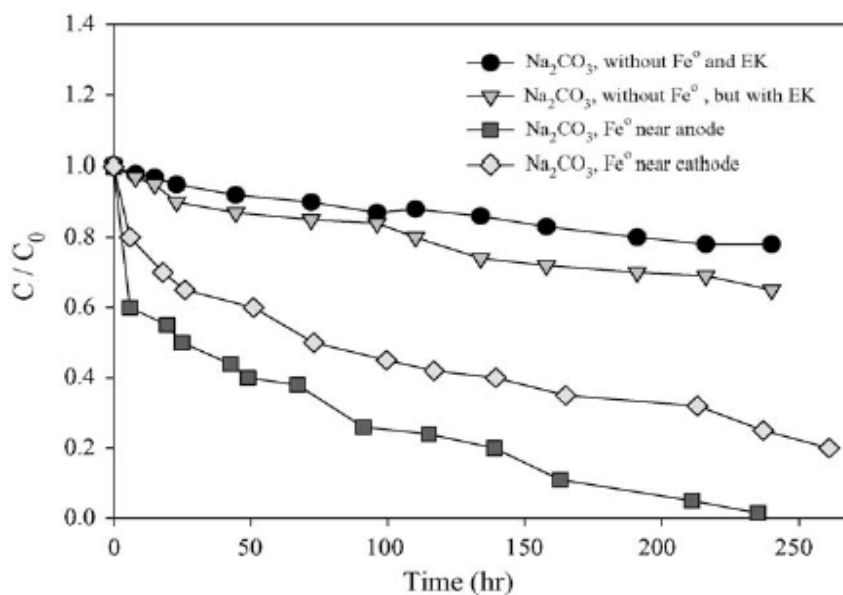


圖 3.13 不同處理機制對 PCE 降解之 C/C_0 變化圖



電動力結合零價金屬之大型模場

本計畫降解 PCE 污染土壤初始以小型模場進行測試，待獲得最佳電壓梯度及電極擺放位置等條件後，將以大型模場模擬現地整治的處理情形，其整合系統大型模場圖如圖 3.14 所示。大型模場槽體規格為長 150 cm × 寬 63 cm × 高 63 cm，以透明壓克力製作，槽體中最左側及最右側放置石墨電極，作為陰極及陽極使用，接著於兩側放置壓克力擋板分隔出土樣槽體，零價鐵金屬牆放置於中間區分靠近陽極處、中間處及近陰極處。靠近陰陽極兩邊儲槽注入 0.01 M 碳酸鈉電解液，並通以直流電進行操作實驗。模場下方開孔三處，分別可了解靠近陰極處、中間處及陽極處之孔隙水 PCE 之降解情形，以模擬飽和層及不飽和層土壤中 PCE 濃度變化。

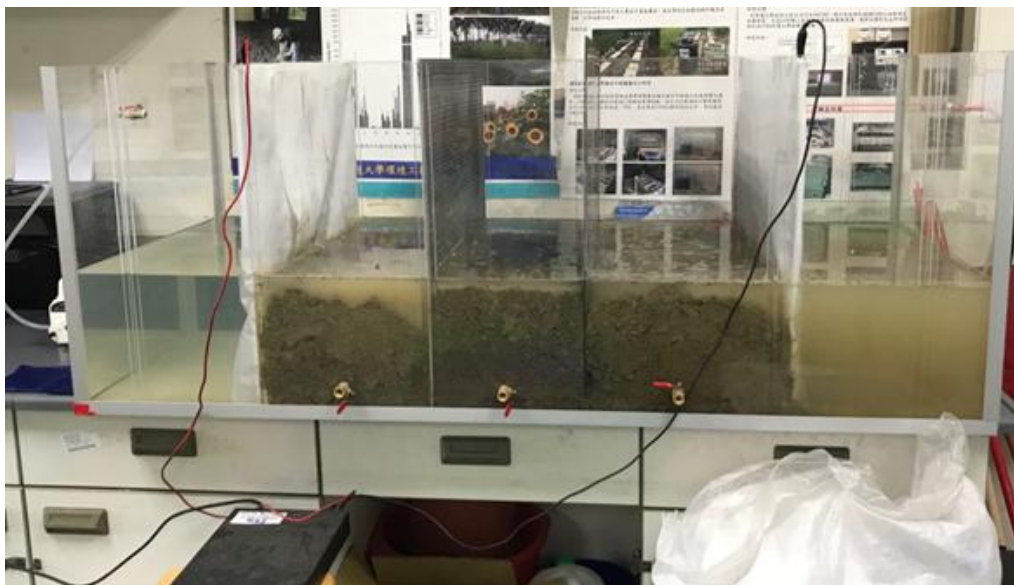


圖 3.14 零價金屬與電動力整合系統模場圖-大型模場



系統電解液 pH 值及導電度變化-大型模場

本研究初始以小型模場測試，待了解其土壤及孔隙水中之 PCE 整治成效後，改以大型模場模擬現地整治的處理情形，其主要操作條件為 0.01 M 碳酸鈉電解液，操作時間為 120 小時，分別探討其孔隙水、土壤中及電解液之 PCE 濃度，過程中之水質參數也將一併探討。雖然從小型模場得知，提升電壓梯度能增加 PCE 之去除效率，但考量其現地實際操作的可行性，大型模場初步以操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 進行測試。

圖 3.15 為大型模場添加電解質於操作系統之 pH 值變化圖，由圖可看出系統初始 pH 值約為 10 左右，當通電操作 24 小時後，系統 pH 值逐漸發生變化，陽極端隨著操作時間逐漸下降，反之陰極端逐漸上升，爾後兩者變化趨於平緩。造成其 pH 值發生變化其主要原因為，當電動力系統經通電後，陽極電極板表面會因電解水作用而產生氫離子，陰極則產生氫氧根離子，氫離子因電滲透流等現象導致其移動速率較氫氧根離子移動速快，形成一股酸峰往陰極方向移動的趨勢，因此在陽極端的 pH 值會下降，而陰極端之 pH 值則有些微上升趨勢。此 pH 值變化與小型模場有些許差異，其主要是在於小型模場電解液操作是採取持續的迴流方式，故陰陽兩端的電解液 pH 值可保持相似的變化趨勢；然而大型模場操作是當陰極端之水位明顯高於陽極端時，才會啟動循環馬達將其電解液抽至陽極端，因此，陰極電解液與陽極電解液的 pH 值有不同的變化趨勢。然而，由於經過一段操作時間後會將其陰極端之電解液與陽極端電解液中和，故操作一段時間後 pH 值變化將趨於平緩，在後期操作仍能保持相對穩定的狀態。

圖 3.16 為進行大型模場電動力試驗其時間與導電度變化圖。由圖可看出陽極端電解液的導電度有持續下降趨勢，陰極端則有不斷上升的趨勢。由於水中導電度的變化主要隨 pH 值而改變，當陽極端 pH 值從初始 10 下降至 7 時，因影響導電度較顯著的 OH^- 濃度的下降，導致導電度在操作起始前陽極端約為 $2,150 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ，操作 120 小時後導電度下降至 $1,310 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ；反之，陰極端約為 $2,290 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ，操作 120 小時後導電度上升至 $3,370 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ，主要是受到 OH^- 濃度上升所導致的結果。



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

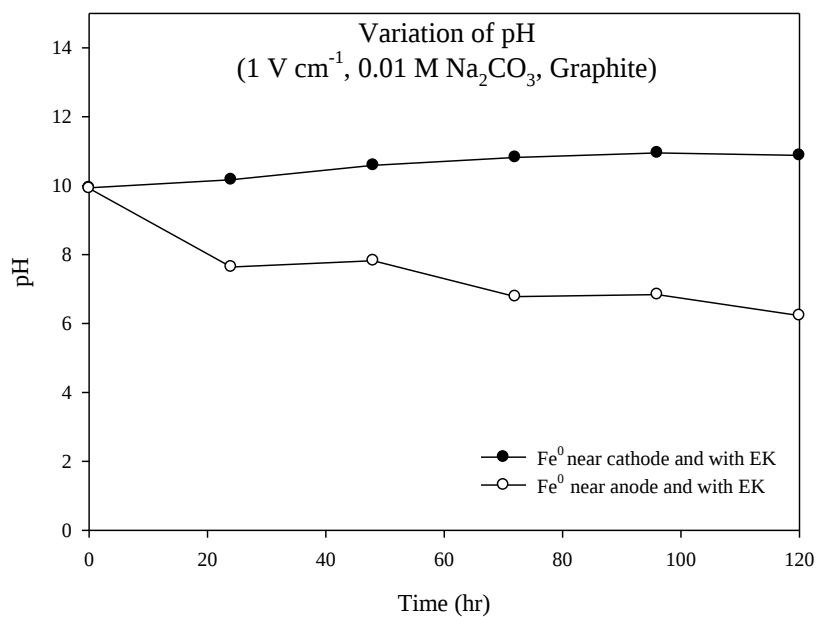


圖 3.15 電解液之pH 值變化圖

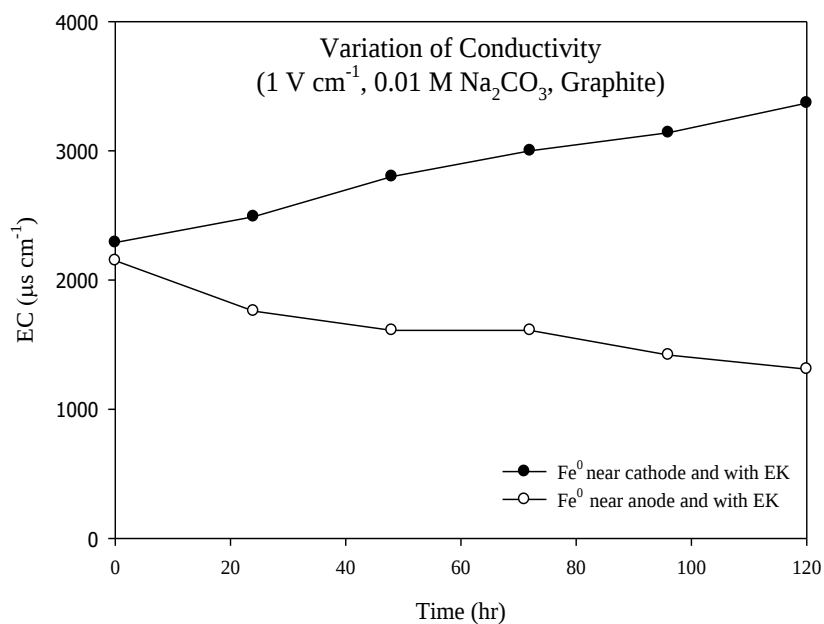


圖 3.16 電解液之導電度變化圖



孔隙水及土壤中四氯乙烯去除效率-大型模場

圖 3.17 為操作 120 小時下，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 孔隙水中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，當操作時間於 96 小時內，孔隙水中 PCE 濃度隨著操作時間下降，爾後趨於平緩。圖 3.18 為操作 120 小時孔隙水中 PCE 去除效率，其代表的是零價鐵金屬的還原速率、電動力的移除率和 PCE 自然揮發的能力。圖中可看出，在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 72 小時下，陽極端與陰極端孔隙水中 PCE 去除效率可達到 63%，於 124 小時操作後平均達 82% 去除效率。

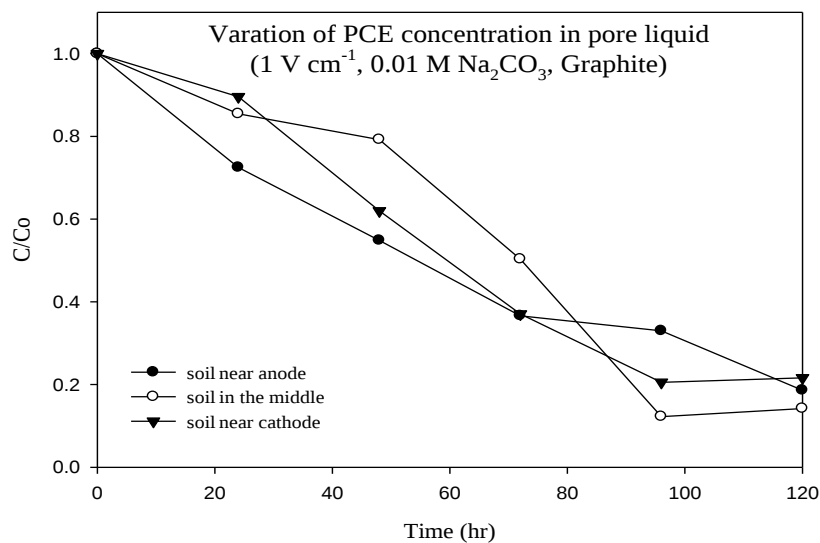


圖 3.17 大型模場孔隙水中 PCE 之 C/C_0 變化圖

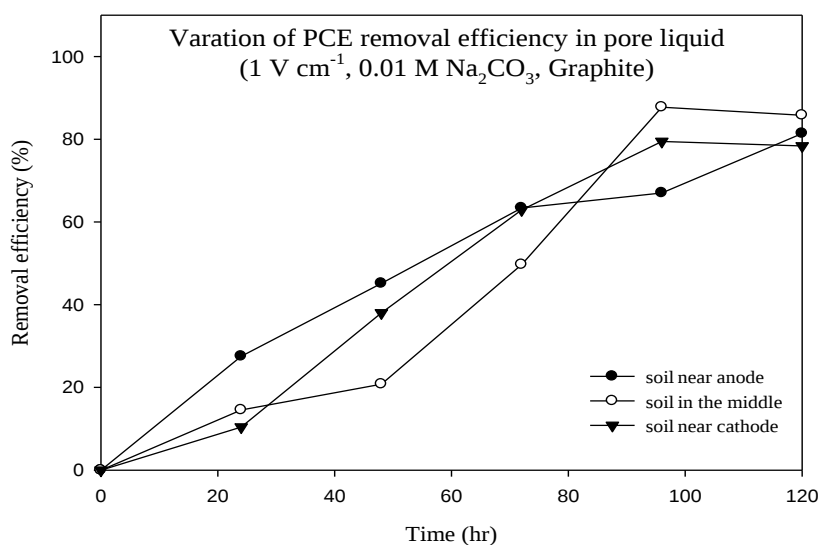


圖 3.18 大型模場孔隙水中 PCE 去除效率圖



圖 3.19 為操作 120 小時期間，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以清楚發現，當操作時間於 120 小時內，不同採樣處(靠近陰極端、中間端及靠近陽極端)皆隨著操作時間呈現下降趨勢。探討三處不同採樣點發現，陽極端與中間端的濃度變化趨勢較接近，而陰極端則隨著操作時間持續下降。圖 3.20 為操作 120 小時期間，操作電壓梯度 1 V cm^{-1} 土壤中 PCE 去除效率變化圖。圖中可看出，在本系統電動力結合零價鐵金屬試驗 48 小時下，土壤中 PCE 濃度去除效率以靠近陽極端為最高，而處理 120 小時操作後，陽極端可達到約 85%，平均去除效率約為 80%。

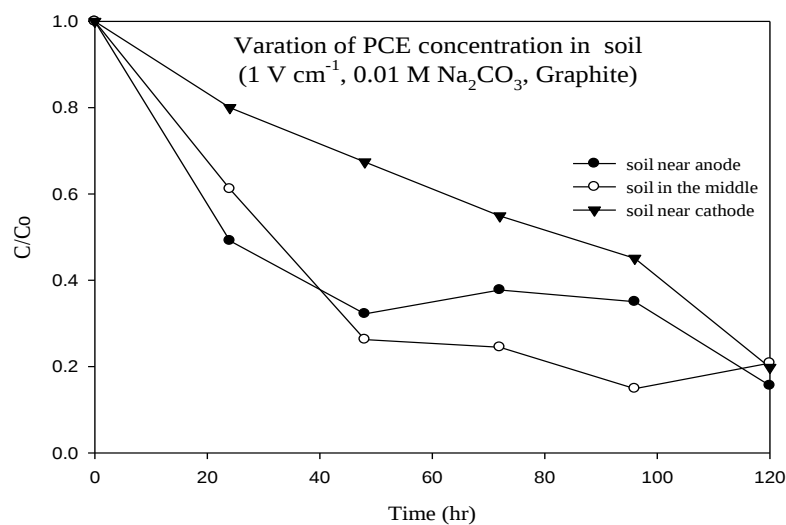


圖 3.19 大型模場土壤中 PCE 之 C/C_0 變化圖

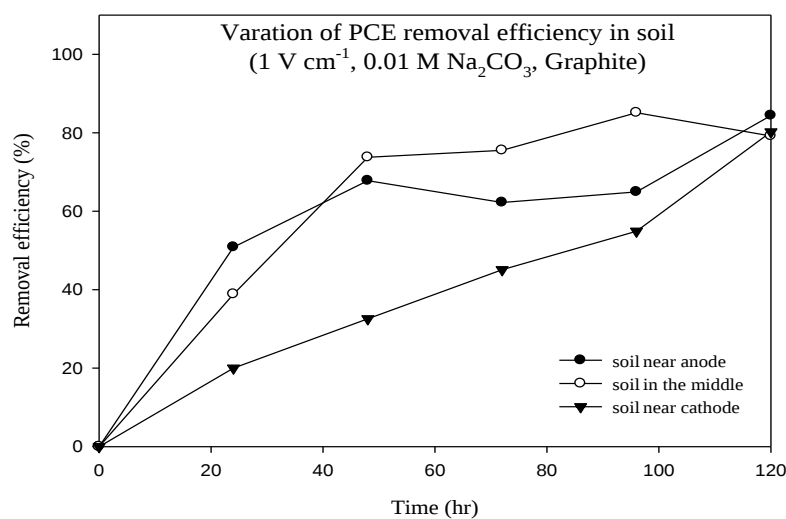


圖 3.20 大型模場土壤中 PCE 去除效率圖



本研究探討整合系統處理 PCE 污染土壤及孔隙水之去除效率之外，同時也分析處理過程衍生之產物，以瞭解降解途徑。根據文獻指出，PCE 污染物還原脫氯後將生成三氯乙烯(TCE)產物，之後再生成二氯乙烯(DCE)及氯乙烯(VC)，最後生成乙烯(ETH)產物[43]。然而，分析操作 120 小時後其 TCE 等產物的生成，其分析結果發現各濃度皆低於法規標準。推測原因可能為污染物於高電場操作下快速降解及小部分的自然揮發所導致的結果。

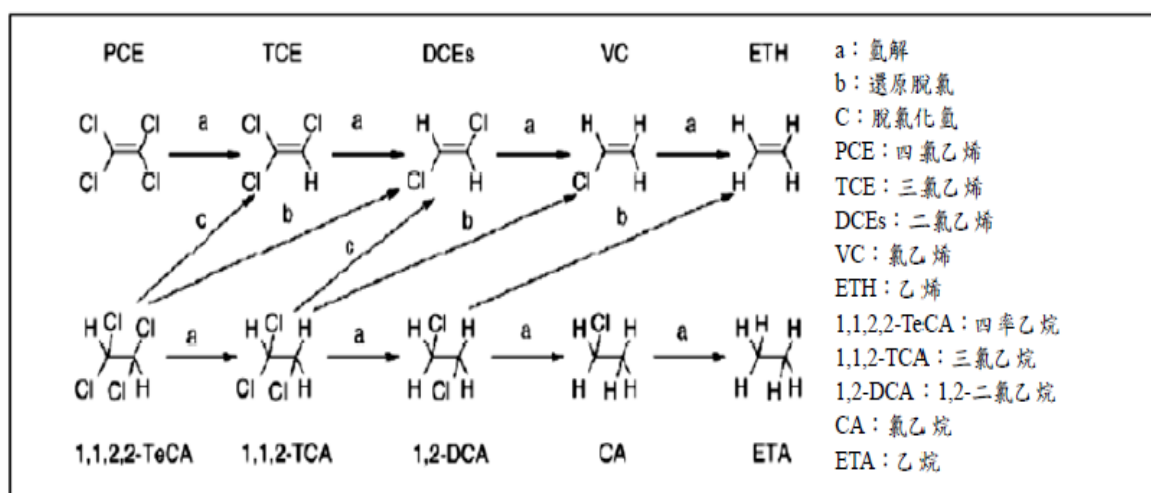


圖 3.21 PCE 還原脫氯代謝途徑

除了探討孔隙水及土壤中之 PCE 濃度外，也將針對陰、陽電解液儲槽之 PCE 濃度的變化進行觀察。圖 3.22 為操作 120 小時，電解液 PCE 濃度 C/C_0 變化圖。從圖可以發現，當操作時間於 24 小時下，靠近陰極端電解液中的 PCE 濃度快速下降，爾後趨於平緩；另外，靠近陽極端電解液之 PCE 濃度則隨操作時間逐漸下降。圖 3.23 為操作 120 小時電解液 PCE 去除效率變化圖。圖中可看出，在電解液中 PCE 濃度去除效率以靠近陰極端高於陽極端，靠近陰極端為 86% 去除效率，陽極端則達到 78%，平均去除效率約為 82%。從試驗結果得知，陰極端電解液中的 PCE 濃度下降較為快速，推測主要因為系統操作後因較接近陰極電極，能使 PCE 接觸陰極後快速還原脫氯，導致 PCE 濃度下降比陽極端更為明顯。



整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

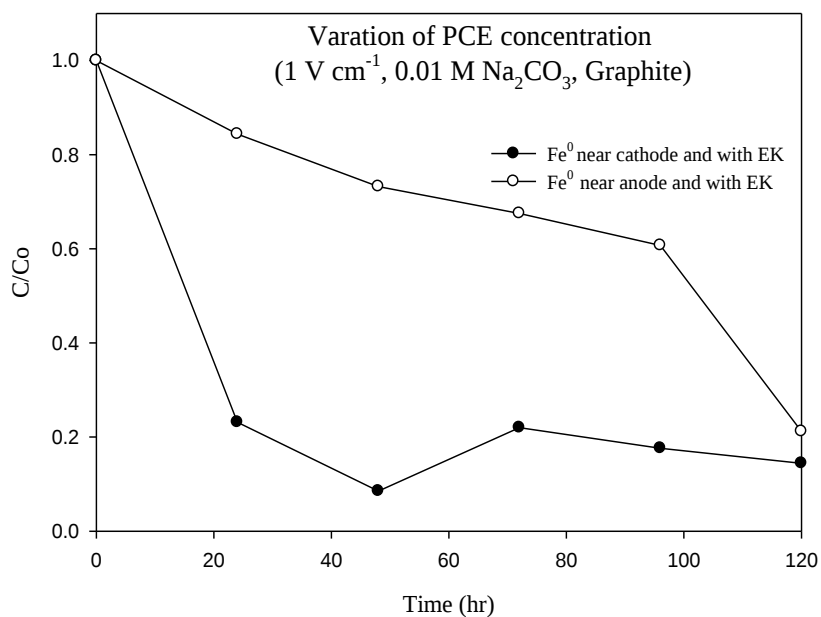


圖 3.22 大型模場電解液 PCE 之 C/C_0 變化圖

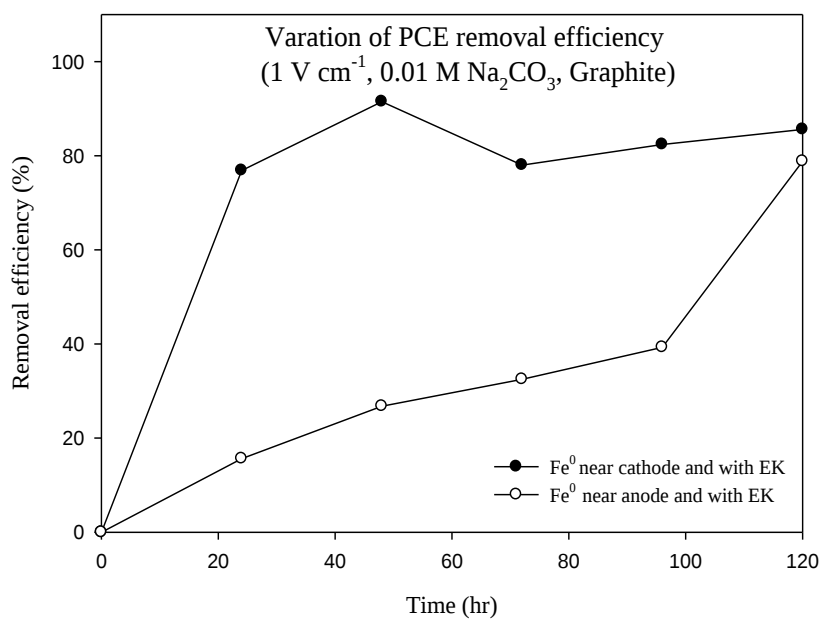


圖 3.23 大型模場電解液 PCE 去除效率圖



本研究電動力法電力操作成本之估算

本計畫係整合電動力法及零價金屬技術整治四氯乙烯污染土壤及地下水，可透過電動力法產生之電滲透流使土壤層中滲透水流動，有效驅動土壤中的有機污染物，協助有機物傳輸進而與零價鐵進行還原脫氯以降解土壤及地下水中之PCE。利用電動力結合零價鐵金屬處理含氯有機物，以大型模場進行含四氯乙烯之污染土壤，共計操作 120 小時的電動力操作，根據電壓及電流變化，即可估算本電動力技術試驗 120 小時所耗費之用電量部分：電功率(瓦特，W)= 電壓(V) × 電流(A)。

台灣電費之單位為度，1 度電為 1 仟瓦小時(每度電以 3.5 元計)。試驗 120 小(5 天)的用電量估算如下：平均電壓約為 120 V，平均電流約為 0.18 A，電功率 $120 \times 0.18 = 22 \text{ W}$ ，5 天共計用電 $22 \times 5 \times 24 \times 10^{-3} = 2.6 \text{ KW-Hr}$ (仟瓦小時)，1 度電為 1.0 KW-Hr，以 3.5 元計，5 天電費為 $2.6 \times 3.5 = 9 \text{ 元}$ ，換言之，PCE 污染土壤於 5 天操作下 PCE 平均去除率約為 80%，本系統對於 1.0 平方公尺的 PCE 污染土壤每去除 1%所需的操作電費約為 0.11 元 ($9/80 = 0.11 \text{ 元}$)。為了進一步了解本技術的處理費用，以目前處理 1 噸污染土壤所需費用計算，根據本計畫整治土壤總質量，本研究處理污染土壤為 $90 \text{ cm} \times 60 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ (長*寬*深)* 1.5 g/cm^3 (總體密度)/ $10^6 = 0.16 \text{ 噸}$ ，因此，預估達到 80%PCE 去除率每 1 噸污染土壤所需要之操作費用為 56 元/噸 ($9/0.16$)。至於藥品所需費用部分，因過程中僅添加 0.01 M 碳酸鈉電解質，故此藥品以添加單位 kg/m^3 計算，需花費約 600 元。另外，因使用到的電源供應器、電極材料、零價金屬、循環幫浦、土壤開挖做防水層及土樣回填等設置成本，會因現場處理規模大小及空間而有顯著差異，導致不易進行成本評估。因此，本計畫成本估算僅將操作 5 天去除 80%PCE 污染土壤所需電費及預估處理 1 噸污染土壤所將產生之電費及藥品費用進行評估。經由計算後可得知，操作 5 天所需電力成本費用為 9 元，處理 1 噸污染土壤電力及藥品成本預估約為 656 元。



3.3 結論與建議

本計畫實驗按照計畫書執行內容進行，計畫符合預定期程，已完成污染土壤的基本物化特性分析、小型及大型模場試驗裝置、孔隙水及土壤中四氯乙烯的去除效率及大型模場模擬大範圍現地整治成效，試驗結果可以歸納如下：

1. 本試驗經由電動力結合零價鐵金屬處理系統分解四氯乙烯，系統之 pH 值能維持穩定狀態，而導電度有下降趨勢。
2. 土壤孔隙水中之 PCE 濃度於處理 24 小時後濃度顯著下降，可達到 97% 的去除效率，且可符合法規標準。
3. 土壤中之 PCE 濃度於處理 120 小時下，電壓梯度 4 V cm^{-1} 能達到約 92% 的去除效率，有效降低土壤中的 PCE 濃度。
4. 透過大型模場模擬現地 PCE 污染土壤之整治已完成，孔隙水之 PCE 去除效率為 82%，土壤中 PCE 濃度之去除效率可達 80%。
5. 本研究電動力結合零價鐵金屬整治 PCE 污染土壤，操作 120 小時所需消耗之電力成本費用為 9 元。
6. 本研究經實驗結果證明，電動力系統結合零價鐵金屬技術是一項有潛力的現地 PCE 污染整治技術。

本年度研究利用電動力系統結合零價鐵金屬技術整合，於孔隙水 PCE 的整治能達到法規標準，且經由試驗成果得知，結合電動力與零價鐵金屬可提升污染物的去除效率，且經由大型模場模擬現地污染場址的處理成效，試驗結果發現此技術是可行的方式。未來應用於現地污染場址的整治規劃建議如下：

1. 未來實際應用於現地污染場址的整治，可增設較大電壓之電源供應器，以提供更穩定及較大之電壓及電流的需求，以滿足不同規模的整治場址。
2. 本研究電動力結合零價金屬系統設置簡單及操作容易，除了需考慮適當的電壓及施作的空間外，其他應用上沒有特定條件，亦不受污染濃度及土壤質地等影響，未來工程應用上可按照本研究目前的模場設置直接放大，並以每單元複製的方式即可使用。



3. 本年度試驗以大型模場模擬現地規模試驗，已獲得良好的處理成效，未來可直接於現地污染場址進行測試，以 1 個月的整治時間為期，之後換地處理，即可節省整治的處理成本。唯有須注意整治深度，以避免安裝不易及設置成本過高的情形。
4. 本研究所使用之電極材料為石墨電極，是一種惰性且導電性佳之材料，應用上不受限於污染物濃度，零價金屬則應避免表面產生氧化物膜層，即可有效進行 PCE 還原脫氯。
5. 未來可嘗試整治不同污染場址，建立電動力法整合零價金屬整治國內四氯乙烯污染農地的完整數據，並建立本整合技術對實場含氯有機物的分解情形，以掌握降解途徑與礦化效率，提供土基會未來污染土壤整治規劃的參考。



第四章、參考文獻

- [1] Cookson, J. T., *“Bioremediation Engineering: Design and Application,”* McGraw-Hill, Inc., New York (1995).
- [2] Palmer, C. J., and R. L. Johnson, *“Physical Processes Controlling the Transport of Non-aqueous Phase Liquids in the Subsurface”, Seminar Publication: Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface, Chapter 3, EPA/625/ 4-89/019, pp. 23-28 (1989).*
- [3] Fountain, J. C., *“ Technology for Dense Nonaqueous Phase Liquid Source Zone Remediation”, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, TE-98-02 (1998).*
- [4] U. S. EPA, *“Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation”, Office of Research and Development, Washington DC, EPA-600-R-98-125 (1998).*
- [5] Pazos, M., Iglesias, O., Gomez, J., Rosales, E., and Sanroman, M. A., *“Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, pp. 932-937 (2013).*
- [6] Chang, J. H., and Cheng, S. F., *“The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils,” Journal of Hazardous Materials, Vol. B131, pp. 153-162 (2006) .*
- [7] Peng, G., Tian, G., Liu, J., Bao, Q., and Zang, L., *“Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology,” Desalination, Vol. 271, pp. 100-104 (2011).*
- [8] Acar, Y. B., Gale, R. J., G, and Hamed J., *“Electrochemical Processing of Soils : Its Potential Use in Environmental Geotechnology and Significance of pH Gradients,” 2nd International Symposium on Environmental Geotechnology, Shanghai, China, May 14-17, Envo Publishing, Bethlehem, PA Vol.1, pp.25-38 (1989).*
- [9] Khan L. I., Pamukcu S., Kugelman I., *“Electro-osmosis in Fine-grained Soil”, 2nd International Symposium on Environmental Geotechnology, Shanghai, China, May 14-17, Envo Publishing, Bethlehem, PA Vol.1, pp.39-47 (1989).*



- [10] Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N., "Principles of Electrokinetic Remediation", *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 13, pp. 2638-2647 (1993).
- [11] Ottosen, L. M., Hansen, H. K., Ribeiro, A. B., and Villumsen, A., "Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils," *Journal of hazardous materials*, B85, pp. 291-299 (2001).
- [12] Reedy, B. E., Carriere, P. C., and Moore, R., "Flushing of a PbII contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂," *J. Environ. Eng*, Vol. 122, pp. 48-50 (1996).
- [13] Chang, J. H., and Liao, Y.C., "The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 129(1-3), pp. 186-193 (2006).
- [14] Chang, J. H., Qiang, Z., and Huang, C. P., and Cha, D., "Electroosmotic flow rate: A Semi-empirical Approach" Ch. 5 in *nuclear Site Remediation*., Eds. P. Gary Eller and W. R. Heineman, ACS Symposium Series, Vol. 778, pp. 247-266 (2000).
- [15] Ottosen, L. M., Hansen, H. K., Ribeiro, A. B., and Villumsen, A., "Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils," *Journal of hazardous materials*, Vol. B85, pp. 291-299 (2001).
- [16] Kim, S. O., and Kim, K. W., "Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B85, pp. 195-211 (2001).
- [17] Darmawan, and Wada, S. I., "Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soil decontamination technology," *Applied clay science*, Vol. 20, pp. 283-293 (2002).
- [18] Tejowulan, R. S., and Hendershot, W. H., "Removal of Trace Metals form Contaminated Soils Using EDTA Incorporating Resin Trapping Techniques," *Environmental Pollution*, Vol. 103, pp. 135-142 (1998).
- [19] Hamed, J. T. and Bhadra, A., "Influence of Current Density and pH on Electrokinetics", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 55, pp. 279-294 (1997).



- [20] Chang, J. H., Qiang, Z., Huang, C. P. and Cha, D., "Electroosmotic Flow Rate: A Semiempirical Approach", Chapter 15 in *Nuclear Site Remediation: First Accomplishments of the Environmental Management Science Program*, ACS Symposium Series, Vol. 778, pp. 247-266 (2001).
- [21] 斯克誠，駱尚廉，「土壤與地下水污染整治政策與其實務」，土木水利，第二十六卷，第四期，第 50-58 頁 (2000)。
- [22] 楊金鐘，林舜隆，「利用電動力法處理人工合成之鉛污染土壤」，第十一屆廢棄物處理技術研討會論文集，臺北，第 518-527 頁 (1996)
- [23] Bruell, C. J., Segall, B. A., and Walsh, M. T., "Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and from Clay", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 118, pp. 68-83 (2000).
- [24] 楊金鐘，林舜隆，「土壤污染電化學處理法-電動力整治技術」，經濟部工業局工業技術人才培育計畫講義-事業廢棄物處理技術講習訓練班（第二階段），高雄市，pp.315-349 (1995).
- [25] Rabbi, M. F., and Clark, B. "In Situ TCE Bioremediation Study Using Electrokinetic Cometabolite Injection", *Waste Management*, Vol. 20, pp. 279-286 (2000).
- [26] Yang, G. C. C., and Liu, C.Y., "Remediation of TCE Contaminated Soil by In Situ EK-Fenton Process", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 85, No. 3, pp. 317-331 (2001).
- [27] 袁菁，翁誌煌，「電動力復育技術之介紹」，環保訓練園地，行政院環保署環境保護人員訓練所，第 58 期 (2001)。
- [28] 翁誌煌，涂宏旭，袁菁，「串聯式電動力法復育受三氯乙烯污染黏質土壤之研究」，第七屆土壤污染整治研討會論文集 (2001)。
- [29] Chang, J. H and Cheng, S. F. "The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B131, pp. 153-162 (2006).
- [30] 章日行，改善土壤(污泥)鉛、銅含量之方法。專利證書號碼：發明第 I 280952 號。
- [31] Matheson, L. J., and Tratnyek, P. G., "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal", *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No.12, pp. 2045-2053 (1994).



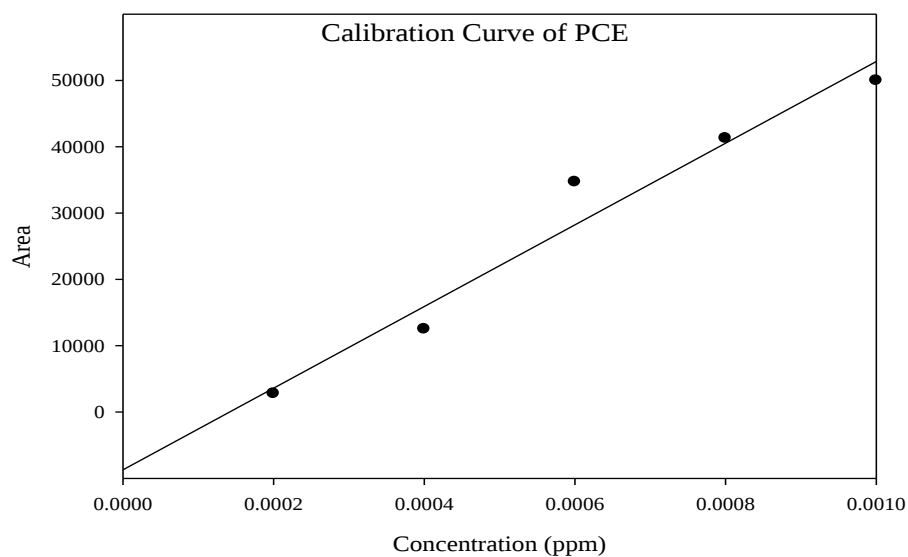
- [32] Gillham, R. W., and Hannesin, S. F. O., "Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron", *Ground Water*, Vol. 32, No. 6, pp. 958-967 (1994).
- [33] Scherer, M. M., Richter, S., Valentine, R. L., and Alvarez, P. J. J., "Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean Up", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 364-411 (2000).
- [34] Johnson, T. L., Scherer, M. M., and Tratnyek, P. G., "Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal", *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 2634-2640 (1996).
- [35] Burris, D. R., Campbell, T. J. and Manoranjan, V. S., "Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, pp. 2850-2855 (1995).
- [36] James, F., Melitas, N., and Li, T., "Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene", *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, pp. 514-521 (2000).
- [37] Steven, Y., Cantrell, K., Sass, B., and Steeffl, C., "Multicomponent Reactive Transport in an In Situ Zero-Valent Iron Cell", *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp. 1493-1503 (2001).
- [38] Gottpagar, J., Grulke, E., Tsang, T., and Bhattacharyya, D., "Reductive Dehalogenation of Trichloroethylene Using Zero-Valent Iron", *Environmental Progress*, Vol. 16, pp. 137-143 (1997).
- [39] 林財富，洪旭文，「透水性反應牆之設計介紹」，*工業污染防治*，第 84 期，第 114-135 頁 (2002)。
- [40] Vidic R. D., Pohland, F. G., *Technology Evaluation Report TE-96-01 : Treatment walls, "Groundwater Remediation Technology Analysis Center, Pittsburgh PA, (1996).*
- [41] 吳庭年，張卜恩，徐明逸，林家輝，王炳南，詹凱帆，梁榕芃，*現地電解整治地下水氯乙烯污染之模場案例*，2016。
- [42] 廖盈智，「循環改良式電動力系統之電化學反應」，碩士論文，朝陽科技大學環境工程與管理研究所，台中（2002）。
- [43] Aulenta, F., Majone, M., and Tandoi, V., "Enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents: environmental factors influencing microbial activity and their relevance under field conditions", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 81, pp. 1463-1474 (2006).



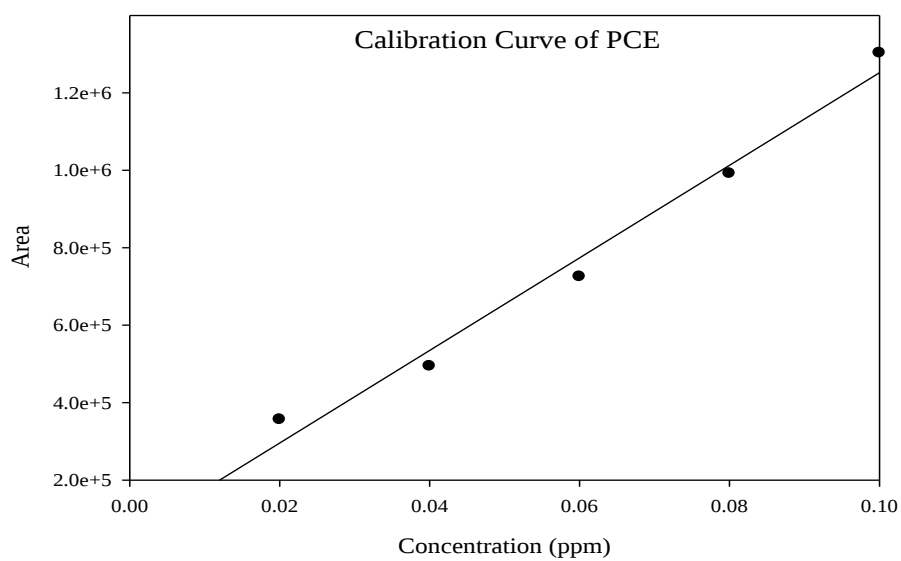
整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

附錄

附錄一 四氯乙烯 0~0.001 ppm 檢量線

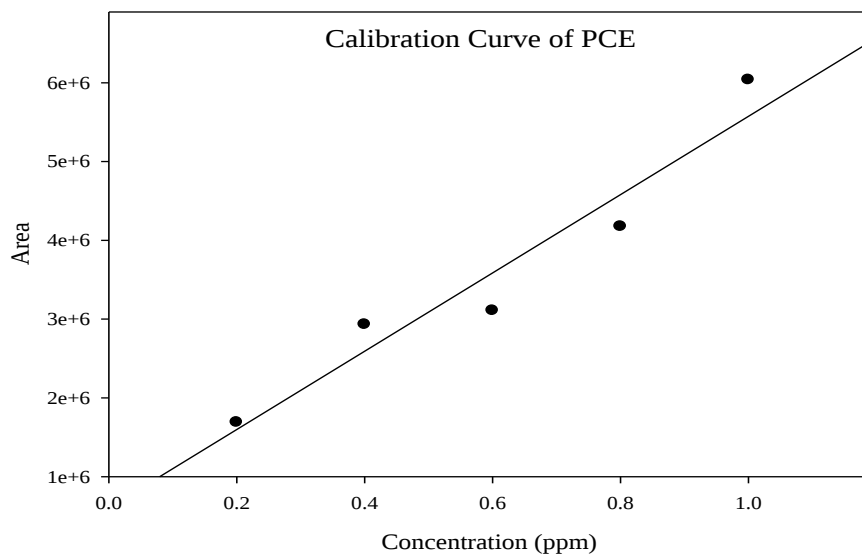


附錄二 四氯乙烯 0~0.1 ppm 檢量線

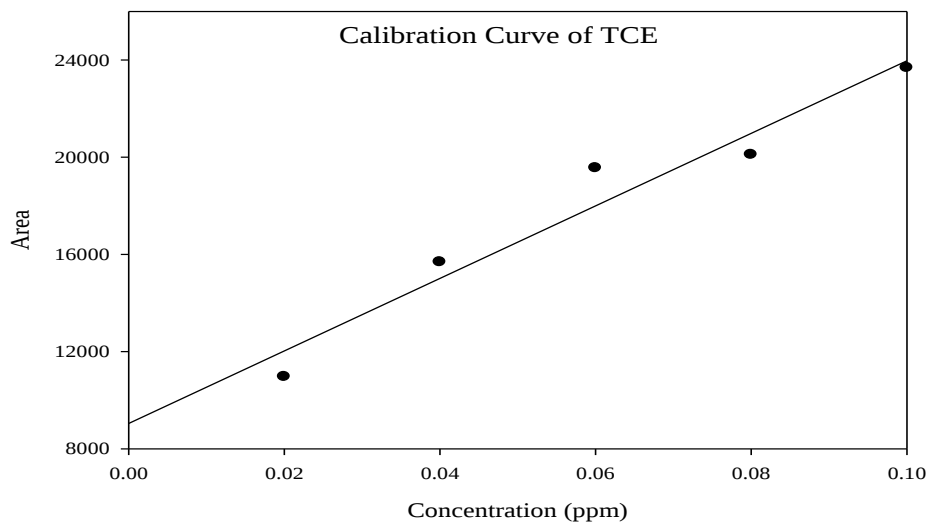




附錄三 四氯乙烯 0~1 ppm 檢量線



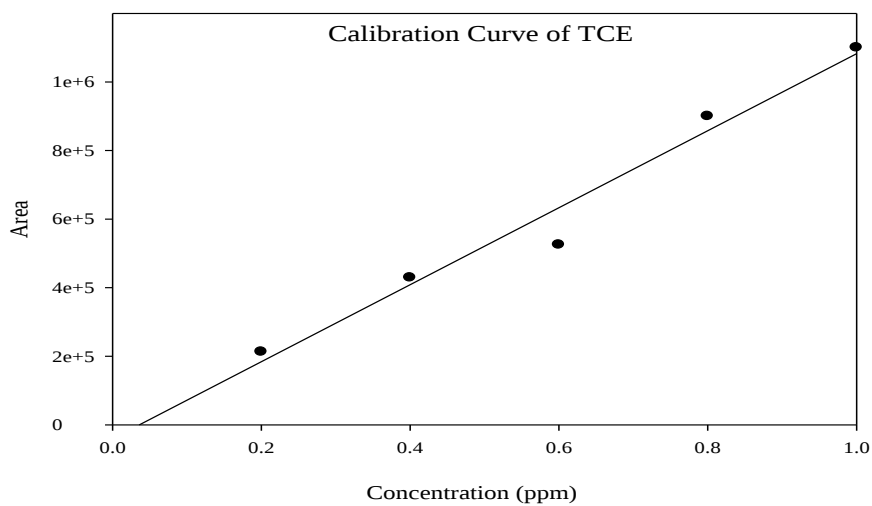
附錄四 三氯乙烯 0~0.1 ppm 檢量線



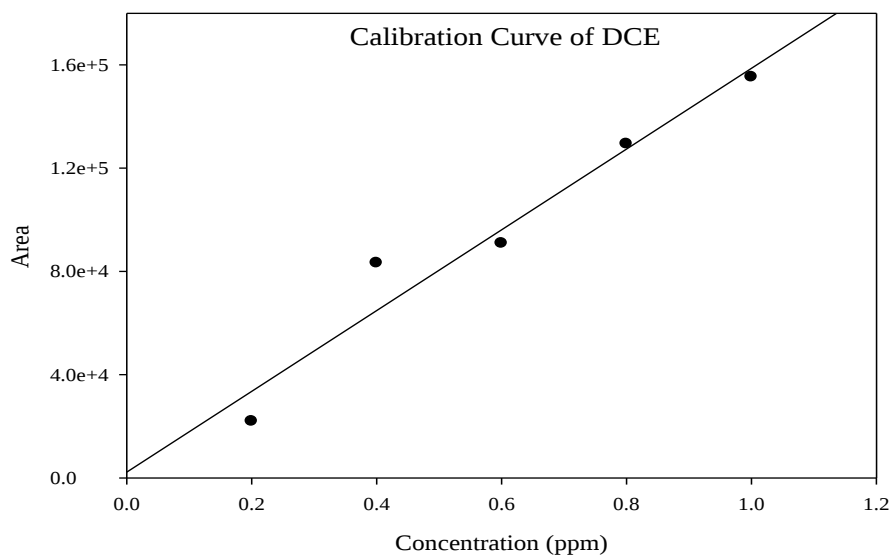


整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

附錄五 三氯乙烯 0~1 ppm 檢量線

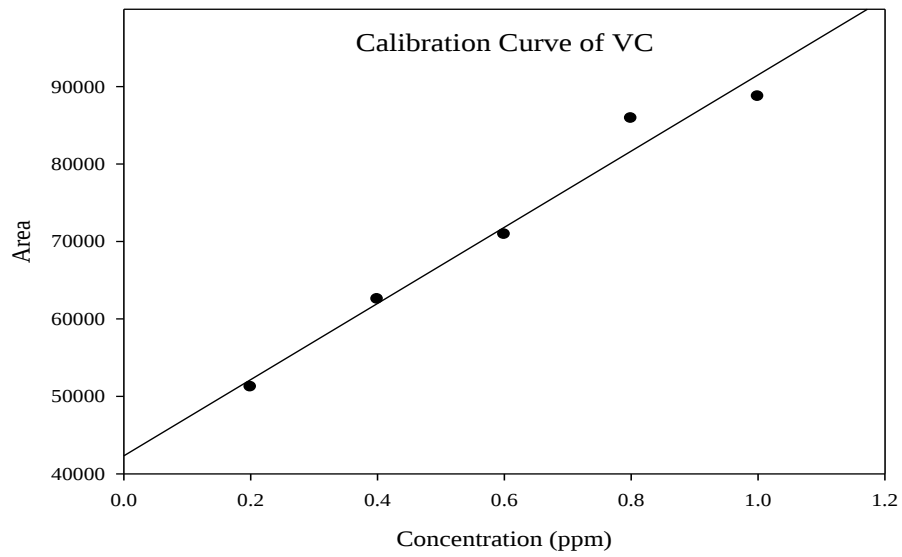


附錄六 二氯乙烯 0~1 ppm 檢量線





附錄七 氯乙烯 0~1 ppm 檢量線





整合零價金屬與電動力法整治四氯乙烯污染土壤及地下水

背面

統一編號：78951384

*「本報告僅係受託單位或個人之意見，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」。