

行政院環境保護署

105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層 柴油污染物試驗

期末報告 (定稿本)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 朝陽科技大學／環境工程與管理系
專案主持人： 劉敏信副教授
專案執行期間： 104 年 11 月 17 日起至
105 年 11 月 16 日止

中華民國 105 年 12 月印製

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書

□期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗	
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂	
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗			
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931	
政策性審查意見			計畫單位回覆	
1. 請依專案計畫書標準格式撰寫，勿刪除表單及格式，各項次說明或表格勿跨頁。			1. 遵照辦理，依專案計畫書標準格式撰寫。	
2. 「專案主持人研究說明」之近五年與本研究相關或具代表性研究成果，請依格式規定填寫。另接續之三表格（近五年內研究成果統計表至請簡述上述代表性研究成果內個人之重要貢獻），編號有誤。			2. 遵照格式規定填寫，並修正後續三表格及編號。	
3. 研究經費請依本屆格式填寫，編列基準及填寫說明與去年不同。			3. 研究經費遵照本屆格式及編列基準填寫。	
4. 研究經費之「雜項費用」請於項目名稱欄內拆項（如：報告印刷、碳粉匣、資料檢索費等），並於說明欄內說明其用途，其中資料檢索費用不得超過20,000元。			4. 依照規定修正雜項費用之編列。	
5. 依本屆管考報告書提送需求，報告印刷數量應為60 本，請更正。			5. 遵照辦理並更正。	
6. 差旅費請依據行政院103 年7 月7 日公告之「國內出差旅費報支要點」編列。			6. 遵照辦理。	
7. 如編列參加成果發表會之相關費用，單據日期需於計畫執行期程內，始得核銷。			7. 遵照辦理。	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書

□期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
8. 本計畫經費編列如有浮編不實之虞，期末檢具核銷審查未通過，將扣除該編列款項，不予以補助（或追繳）。		8. 遵照規定編列經費。	
技術性審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 建議能以現地柴油污染，而非人工添加柴油之土壤來做測試。		1. 感謝委員建議，本計畫將採取現地污染土壤與地下水進行試驗。	
2. 臭氧之需求量應依土壤性質（例如：有機質含量等）以及土壤柴油污染濃度加以估計，而非try and error 之方法來測試。		2. 感謝委員建議，本研究計畫將會依照柴油污染濃度及 Soil oxidant demand (SOD)計算臭氧的需求量，不會以 try and error 之方法來測試。	
委員 2			
1. 本計畫使用臭氧氣體，針對飽和層地下水中柴油污染物降解去除進行評估，計畫探討臭氧注氣法中，臭氧的需求量如臭氧流量和注氣時間、方式，是否造成地下金屬設施的腐蝕，以及多餘臭氧尾氣可能造成的場址安全風險。		1. 感謝委員建議，本研究利用臭氧注氣法中，除了會探討柴油污染物的氧化去除效率外，亦會探討是否造成地下金屬設施的腐蝕，以及多餘臭氧尾氣可能造成的場址安全風險。	
2. 本計畫之執行可評估臭氧是否具有同時處理飽和層及未飽和層柴油污染物的效果，以及其較其他氧化劑之優勢。		2. 感謝委員建議，本研究將評估同時處理飽和層及未飽和層柴油污染物之效率，比較氣體與液體在地底下的傳輸與擴散效果。	
3. 計畫書撰寫是否具體詳盡，研究方法		3. 感謝委員指導，本計畫中研究方法與步	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書

□期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
步驟之可行性。		驟之可行性，於本研究執行中將會持續進行探討與修正。	
4. 本專案之成果將對柴油污染地下水之整治技術發展有相當貢獻，因此本專案應具應用潛力。		4. 感謝委員肯定。本計畫將以現地污染場址之土壤與地下水進行試驗，以作為未來實場應用之參考。	
委員 3			
1. 研究假設合理國外已有相關之研究		1. 感謝委員肯定，實場上的臭氧氧化的應用在國外已有相當的案例數，但本研究將求取部分參數為國外文獻所缺乏。	
2. 請說明第二十五頁研究架構中成效評估之『風險評估』？將如何評估其風險？		2. 感謝委員建議，高濃度之臭氧會危害場址的人員健康，故本計畫之風險評估是在進行臭氧注氣法試驗中，評估臭氧從土壤中散發出來之尾氣濃度。	
3. 經濟效益？		3. 感謝委員建議，臭氧比起液態的氧化劑的確成本較高，但氣態的臭氧相較於其他液態的氧化劑質傳方面較佳，具有同時處理通氣層與飽和層污染物的效果，本研究將會討論適當的流量與注氣時間不但可以降低成本也可以提高整治成效。	
委員 4			
1. 應用臭氧在土壤污染之關鍵技術為如何保持其活性，在污染環境達到效果。		1. 感謝委員建議，當臭氧進入土壤層中本研究將會監測氫氧自由基，探討臭氧在不同的操作條件下的活性及反應速率。	
2. 申請在材料與方法上未完整示出其設		2. 感謝委員提醒，本研究欲建立土壤與地	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書

□期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
計，其預期效果較差。未顯現其不同的設計（土壤、污染物濃度、注氣系統、監測項目、條件及如何評估等）。		下水模場搭配臭氧注氣系統，本計畫使用國內某污染場址之土壤，污染濃度分別為 1,000、2,500、5,000、10,000、20,000 mg/kg，在臭氧注氣系統方面之操作參數分別有臭氧注氣量、臭氧流速、注氣時間，在模場建立過程中會設置金屬設施，並在試驗完成後評估不同操作條件下的臭氧對於金屬的腐蝕性評估，另外在臭氧注氣試驗中會監測逸散之臭氧濃度，進行風險評估。	
3. 主持人過去未有此方面之經驗及初步成果，引用台灣研究成果亦有限。		3. 謝謝委員指教，主持人曾有執行亞鐵催化過硫酸鹽降解地下水中五氯酚之動力學研究，本團隊將會持續地進行文獻回顧，努力達成本計畫目標。	
4. 過去幾年主持人未有獨立完成之論文，均僅有共同作者之論文。消耗性器材編列76 萬元，屬浮編，建議刪減30 萬元		4. 感謝委員的指導，本研究團隊將持續努力以及擲節經費支出執行計畫。	
委員 5			
1. 臭氧的製造與維護成本（含無法貯存）需仔細評估。		1. 感謝委員指導，對各項設施成本會詳細記載，並納入成果報告之中。	
2. 臭氧在土壤或地下含水層的傳輸與傳統 AS，SVE...等有何差異？傳輸可能仍是主要的限制因子，建議評估。		2. 感謝委員的建議，臭氧與空氣不同，傳輸的確為限制因子，本計畫將會對注氣設備精心設計並加強，使臭氧達到微米級，增加傳輸效果。	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書

□期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗	
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂	
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗			
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931	
3. 其他的SOM（或TOC）對臭氧的消耗競爭，建議評估。		3. 感謝委員提醒，本研究將會分析土壤有機質(SOM)與地下水中有機碳(TOC)以計算納入化學當量的臭氧需求量。		
4. 限制條件宜討論（例如：柴油濃度的上限的限制？土壤質地的限制？最終轉化物的限制？（例如：TPH 的檢測方式是否限制本工法的適用？是完全轉化成CO ₂ ？或在TPH 檢測中仍有其他型態的殘留，而仍會在TPH檢測中被測出？（例如：只是分子量改變……等等）。因為，臭氧可能只將高分子量的污染物轉化成低分子量，但傳統TPH 檢測時，仍可測出TPH 濃度。		4. 感謝委員的建議，本研究欲嘗試使用CO ₂ 吸附劑量監測尾氣中 CO ₂ ，並以GC/FID 檢測 TPH 濃度時會探討臭氧將高分子量的污染物轉化成低分子量副產物的可能性。		
5. 是stripping 或是ISCO？建議評估。		5. 感謝委員建議，本計畫將以 ISCO 為目標進行。		
綜合性審查意見		計畫單位回覆		
原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。		感謝貴署給予本計畫支持與肯定。		

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期中報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
委員一審查意見		計畫單位回覆	
1. 已完成預定之工作項目和目標。		1. 感謝委員肯定。本研究將依照期程規劃持續進行相關試驗。	
2. 土壤有機質含量可能是影響臭氧灌注量之重要因子，供試土壤之有機質含量須加以測定；另報告中提到之 soil oxidant demand (SOD)如何測定？請補充說明。		2. 感謝委員建議，本研究建立一密閉小型模場並以不同臭氧注入量作為變化因子，分析臭氧氧化反應後土壤中有機質的變化，藉以求取 SOD 值(Max)。而土壤有機質的測定方法將利用重鉻酸鉀氧化法量測土壤總有機碳含量，再乘以轉換係數 1.723 計算得有機質含量(詳 4.9 章節)，結果將於期末報告中完整說明。	
3. 供試之土壤為壤質砂土，有較佳之通氣狀況；建議也能以質地較黏重之土壤來測試。		3. 感謝委員建議。黏質壤土的確是化學氧化法更大的挑戰，本計畫會持續依照後續工作說明進行相關試驗，並嘗試設計以土壤質地為影響因子之試驗，且進一步探討其成效。	
委員二審查意見		計畫單位回覆	
1. 本計畫擬使用化學氧化法中的臭氧氣體，針對飽和層地下水中柴油污染物降解去除，目前製備飽和層及未飽和層同時污染柴油的小型模場，探討臭氧化學氧化能力。研究以連續式臭氧注氣系統探討降解成效與最佳操作條件，再以前面取得的最		1. 感謝委員肯定。本計畫依污染場址規模型態設計的試驗模場，進行以臭氧同時處理飽和層與未飽和層中柴油污染物，對於爾後實際污染場址更能預測其成效。	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期中報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
佳操作條件進行批次式臭氧注氣系統降解飽和層及未飽和層中之柴油污染。			
2. 建議針對操作成本進行評估，並和目前中使用方法比較。		2. 感謝委員建議。本研究將以實場方式計算並評估本系統與其他化學氧化方法之成本比較，待試驗完整結束後於期末報告說明。	
3. 建議針對臭氧應用說明使用之限制、使用時機及使用條件。		3. 感謝委員建議。當液態氧化劑容易造成短流或優勢流時，臭氧可以更有效在較小的空隙中與污染物反應。而限制方面為土壤的性質如偏向黏質性，將使氣體無法在土壤較小的孔隙中流動，或者當土壤通氣層厚度過大，將需要大量的臭氧量有耗成本之虞。操作條件降低 pH 值，容易造成槽體或管線腐蝕。	
4. 後續須評估此技術在實場應用之干擾和可行性。		4. 感謝委員的建議。本研究將以限制因子與試驗上的干擾評估實驗應用上的可行性。	
5. 後續可補充成果是否具延伸性，如是否可處理其他類似性質污染。		5. 感謝委員的意見。本計畫將探討臭氧注氣法之最佳參數，並延續此參數評估處理其他類似性質污染之可行性，例如機油、1-4 Dioxane 等較難降解的污染物，本研究也有意投入延續計畫進行較難降解的污染物試驗，擬結合過氧化氫增加氫氧自由	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期中報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
6. 期中報告針對研究進度及預期完成之工作項目有完整說明，本報告文獻收集及相關資料收集完整。		6. 感謝委員的肯定。本研究會持續依照後續工作說明進行相關試驗，並持續補充相關文獻，並充實研究內容。	
委員三審查意見		計畫單位回覆	
1. 應具體呈現本研究在參數設計上與既有國內外文獻之差異，所補足的參數與國內現況之需要？		1. 感謝委員的意見。截至期中本試驗整治土壤及地下水中柴油污染，臭氧氣體以每分鐘 2,374 mg 之數量通入含柴油污染之地下水中，經過實驗 60 分鐘後，地下水中柴油的含量去除率可達到 91 %。藉由模場密閉型的提高，期望能有更佳的成效，而國內外類似規模的研究文獻的操作參數與成效整理如下(詳表 5)： (1)整治土壤中 PAHs，提到對於三環有機化合物菲 (Phenanthrene) 的去除，其將臭氧氣體以每小時 250 mg 之臭氧通入含三環有機化合物之土壤，經過實驗 150 分鐘後，檢測土壤中菲的含量，其去除率可達到 95 %。 (2)對於芘 (Pyrene) 的去除，其將臭氧氣體以每小時 600 mg 之臭氧通入土壤，經過實驗 240 分鐘後，檢測土壤中芘的含量，其去除率也可達到 91 %。 (3)應用臭氧水溶液在 pH 為 3 之狀態下	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期中報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
2. 風險評估主要內容？		處理土壤中 2-氯酚之研究，使用高濃度之液相臭氧即 6.3 mg/L 時，其 2-氯酚在 120 分鐘去除率達 100%，而將濃度提高至 12.3 mg/L 時，其對於 2-氯酚在 70 分鐘去除率也可達 100%。 2. 感謝委員的意見。風險評估內容分為腐蝕性評估、臭氧尾氣逸散濃度評估。腐蝕性評估是在模場中設立金屬測試片，在每一批次完成後取出，觀察其鏽蝕情形，並評估未來管材可應用之種類。臭氧尾氣逸散濃度評估是在臭氧注氣過程中定期監測逸散出來的尾氣濃度包含臭氧及二氧化碳濃度，以評估各參數之風險。	
委員四審查意見		計畫單位回覆	
1. 已依計畫進度及項目執行。		1. 感謝委員的支持，促使本研究計畫順利執行。	
2. 已完成初步結論、成果自評及後續工作說明，預期可完成目標。		2. 感謝委員的肯定。本研究會持續依照後續工作項目內容進行相關試驗。	
委員五審查意見		計畫單位回覆	
1. 執行現況、流程及方法已說明。		1. 感謝委員的肯定。本研究將依照期程規劃進行相關試驗。	
2. 計畫後續執行工作項目已說明。		2. 感謝委員的肯定。本研究會持續依照後續工作內容說明進行相關試驗。	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期中報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
3. 計畫執行進度與預定進度相符，本計畫至期中報告時執行進度並無落後。		3. 感謝委員的肯定。持續做相關研究，及補充相關文獻。	
4. 已有初步成果，初步成果與原計畫目標符合。		4. 感謝委員的肯定。本研究將依照期程規劃進行相關試驗，達到最終預期成果。	
5. 至期中報告時，整體研究成果符合預期。		5. 感謝委員的肯定。本研究將依照期程規劃進行後續相關試驗，完成預期成果。	
6. 已有初步研究成果，且已有初步討論。但對於成果的實務應用與潛在應用性仍待於期末報告時有更進一步的討論。		6. 感謝委員的意見。本研究將依照期程規畫進行相關試驗，並加上期中報告中缺少實務應用與潛在應用性，將在期末報告完整說明。	
7. 研究內容與計畫目的相符，但研究成果的實務應用性仍待期末時具體討論。		7. 感謝委員的意見。將持續補充相關文獻，並充實研究於實務應用方面的可行性，將在期末報告完整說明。	
8. 圖 28 的意義建議討論，30 分鐘後油品污染物並未再持續下降，但圖 27 卻顯示 ORP 持續上升，是傳輸限制？是氧化力不足以持續降解殘留污染物？或是...，建議討論。		8. 感謝委員的意見。圖28 臭氧注氣在30分鐘時地下水柴油污染濃度降至約6 mg/L，當臭氧注氣到 60 分鐘時，地下水柴油污染濃度降至約4 mg/L，基本上地下水柴油污染濃度降至低濃度時，若要持續降解柴油污染物，需要消耗的更	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期中報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
9. 圖 33 是 TPHd，而不是 TPHg。 10. 以氧化劑而言，持續注入臭氧 4 小時才見較佳處理成效的意義，建議討論（似乎並不理想？）		多能源。依照期中初步成果，臭氧曝氣試驗中地下水柴油污染濃度皆已降至污染管制標準 10 mg/L。	
		9. 感謝委員的更正。圖33 遵照委員意見修正。	
		10. 感謝委員的意見。本研究發現飽和層地下水試驗中在1小時下即有明顯的降解效果，但未飽和層土壤中高濃度柴油(約 9,415 mg/kg)卻需4小時才出現較佳成效。本研究發現在模場的原本設計對逸散控制上並不理想，因此已重新改良模場(詳圖24)，使其密閉性效果更佳，以進行後續土壤濃度降解的成效測試。	
本署審查意見		計畫單位回覆	
1. 專案成果績效自評表請更正查核點。		1. 遵照辦理	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗	
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂	
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗			
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931	
委員一審查意見		計畫單位回覆		
1. 以臭氧注氣能夠在短時間內降解土壤及地下水中的柴油污染物，然而報告書中所提及造成水質酸化、金屬鏽蝕的情形仍有待解決。另外對於高濃度之柴油污染，雖能將濃度降至符合法規標準，但仍建議能夠做進一步改善以達到更高的去除效率。		1. 感謝委員建議。報告書中所提及造成水質酸化現象，未來研究中將會於地下水加入 pH 值緩衝液(Buffer solution)維持中性 pH 值的設定，繼續探討污染物降解成效。對於高濃度柴油污染物，本團隊將延續此參數評估處理其污染之可行性，本研究也有意投入延續計畫進行較難降解的污染物試驗，擬結合過氧化氫增加氫氧自由基，增強氧化能力，能夠用最低的臭氧注氣量與最短的時間，達到最佳的柴油污染物去除效果。		
委員二審查意見		計畫單位回覆		
1. 本研究製備飽和層及未飽和層同時污染柴油的小型模場，利用臭氧注氣法探討化學氧化能力。		1. 感謝委員肯定。本計畫依污染場址規模型態設計的試驗模場，進行以臭氧同時處理飽和層與未飽和層中柴油污染物，對於爾後實際污染場址更能做為參考依據及預測其成效。		
2. 請進行成本分析，比較本技術和其他技術是否具成本上的優勢。		2. 感謝委員建議。以此模場試驗結果進行成本分析，並與目前實場較常使用的液體氧化劑過氧化氫進行比較。若以本研究臭氧之最佳參數比例換算，每操作一批次 150 公斤柴油污染土壤注入臭氧 1 小時所需費用約為新台幣 10.5 元，而使用 5%過氧		

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
3. 請說明本技術在實場應用時,如何進行設計、規劃。		化氫僅需約新台幣 1.5 元,相較之下臭氧的確是成本較高的整治技術,但因臭氧為氣體氧化劑能克服液體氧化劑在土壤中不均勻性之問題。 3. 感謝委員的提問。目前可將本研究成果參數應用於石化工業、工廠與加油站整治場址。於整治廠址中依水文地質將此研究工法搭配土壤氣體抽除法,並依照場址大小規劃曝氣井篩之間距,利用有效影響半徑決定注氣井的間隔與數量。為安全考量,利用土壤氣體抽除法將多餘溢散之臭氧氣體抽除,可不危及環境和現場人員安全。	
4. 請說明本研究成果的主要貢獻以及成果的外溢性和應用性。		4. 感謝委員的意見。本計畫依污染場址規模型態設計的試驗模場,進行以臭氧同時處理飽和層與未飽和層中柴油污染物。臭氧為氣體也較能充滿在未飽和層土壤孔隙之間。研究結果分析出臭氧產率、流速最佳參數及臭氧注氣井篩設立之有效影響半徑,因規模依污染場址設計,其中設計參數僅需稍微做調整將可提供國內廠商進行實場整治之參考。目前本試驗參數可應用於石化工業、工廠與加油站整治場址。	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
5. 請說明本技術用於實場整治可能在環境上受到的干擾問題。		5. 感謝委員的意見。本技術用於實場整治可能的干擾為土壤的質地如偏向黏粒，將使臭氧氣體無法在土壤較小的孔隙中流動，或者當土壤通氣層厚度過大，將需要大量的臭氧量有耗成本之虞。臭氧注入地下水中會降低 pH 值，容易造成槽體或管線腐蝕，則氣體尾氣溢散部分須採即時監測以符合空氣品質標準。	
委員三審查意見		計畫單位回覆	
1. 請補充說明本計畫是否有 QA、QC 之執行成果；尤其是針對部分數據有較大之變動差異，例如圖 5-9、5-11、5-18、5-19、5-26 等，應有較為合理之原因探討與說明。		1. 感謝委員提醒。本試驗皆有進行重覆樣品分析。其中圖 5-9、5-11、5-18、5-19、5-26，皆為未飽和層柴油降解數據，本試驗以模擬場址受柴油污染之環境，於未飽和層中可能因土壤之不均勻性，造成採樣分析數據的較大變動差異，若依統計分析結果仍可看出柴油降解趨勢。	
2. 文獻蒐集與回顧部分，以偏向國內碩士論文之內容，部分國外文獻亦在西元 2008 年以前，建議應蒐集更為完整及最新之文獻成果，以供技術比較與參考。		2. 感謝委員的建議。已於內文中文獻回顧章節補上 2008 年以後國外進行現場整治之參數，將參考實場中 ROI、注氣井深度等以利於提供國內顧問公司進行實場之應用。	
3. 本計畫所提之風險與腐蝕評估似較為簡		3. 感謝委員的指教。本臭氧注氣系統中測	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
略，若僅根據尾氣濃度來判斷風險，建議即以尾氣濃度之變化呈現即可，若談風險評估，則應有較完整之論述。此外，腐蝕性評估亦以重量差測定作為依據，建議可增列物種變化或腐蝕率指標作為評估，方能預測設備管件之使用期限。		試的五種不同空氣流量所產生之臭氧尾氣濃度皆可維持穩定，結果顯示皆符合空氣品質標準，且皆低於0.06 ppm不會造成現場人體健康影響及空氣污染。腐蝕性評估未來會進行XRD之分析探討物種變化，且將以不同鋼材去進行探討。本試驗腐蝕率結果可得知臭氧注氣反應槽試驗中鏽蝕狀況。其中毛細管層金屬測試片腐蝕率最為顯著，顯示金屬測試片的鐵已經氧化成為氧化鐵，鏽蝕情形較為顯著。	
4. 建議將本計畫之成果與其他文獻成果比較，歸納本計畫成果之優越性及獨特性，以供未來技術參數之參採依據。		4. 感謝委員的意見。本試驗整治土壤及地下水中柴油污染，臭氧氣體以每分鐘2,888 mg之流率通入含柴油污染之地下水中，經過實驗 60 分鐘後，飽和層中柴油的含量去除率可達到 95%，於未飽和層臭氧注氣進行15 批次各1小時柴油降解率可達70%。藉由模場密閉型的提高，期望能有更佳的成效，而國內外類似規模的研究文獻的操作參數與成效亦整理比較於內文中。	
委員四審查意見		計畫單位回覆	
1. 研究內容與計畫目的相符，請補充說明已發表論文之相關內容與進度。		1. 感謝委員的支持，為促使本研究計畫順利完成，目前本計畫已投稿於中華民國環境工程學會第二十八屆 2016 年會及各學術	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
2. 請彙整實驗最佳參數建議。		研討會、2016 年環境資源永續發展研討會、The 6th International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences (ICCBES 2017)。 2. 本計畫設備在空氣流量設定為 10 L/min 時，可得到最佳化臭氧產率 2,888 mg/min，若將柴油污染物濃度設定為飽和層 300 mg/L、未飽和層 24,200 mg/kg，進行試驗時，於飽和層臭氧注氣進行 1 批次 1 小時柴油降解率可達 98%，於未飽和層臭氧注氣進行 15 批次各 1 小時柴油降解率即可達 70%。研究結果亦顯示每批次以注氣 1 小時為最佳操作時間，在此條件下不會造成尾氣的溢散。	
3. 請提出具體建議後續應用之規劃。		3. 可將此參數應用於石化工業、工廠與加油站整治場址。於整治廠址中將此研究工法搭配土壤氣體抽除法，並依照場址大小規劃曝氣井篩之間距，利用有效影響半徑達到縮短注氣時間達成節省成本之目的。利用土壤氣體抽除法可將多餘溢散之臭氧氣體抽除，不危及環境和人員安全。	
委員五審查意見		計畫單位回覆	
1. 執行現況、流程及方法說明具體		1. 感謝委員對本計畫的支持。	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
2. 計畫後續執行工作項目及內容已說明		2. 感謝委員的肯定，促使本研究達成各項計畫目標。	
3. 計畫執行進度與預定進度相符		3. 感謝委員的支持與肯定。	
4. 整體研究成果符合預期		4. 本研究團隊秉持敬業的研究精神，感謝委員的指導。	
5. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，但部分成果的解讀與應用條件建議進一步討論		5. 感謝委員的建議。本研究於本文中加強限制因子與試驗上的干擾評估實驗應用上的可行性。	
6. 研究內容與計畫目的相符		6. 感謝委員的支持與肯定。	
7. 研究成果具體:主要為論文發表與技術轉移		7. 感謝委員的肯定，本研究投稿於中華民國環境工程學會第二十八屆2016年會及各學術研討會、2016年環境資源永續發展研討會、The 6th International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences (ICCBES 2017)，並將成果分享給國內污染場址的整治改善公司。	
8. 研究成果的說明建議以實務操作參數加以探討，例如：報告中說明本技術可於現地操作，但現地操作的主要應用參數		8. 感謝委員的建議。本研究結果顯示出土壤有機質對臭氧的耗損及影響並不大。柴油降解速率將配合ROI進行探討，依照	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
(ROI、有機質的競爭、降解速率、中間產物…等等)仍建議具體說明討論 9. 本技術的應用限制條件或是適用條件(例如: TPH值的上下限值建議, 土壤質地限制, 土壤有機質限制, 含水分限制…等)? 建議說明討論		場址大小規劃曝氣井篩之間距, 利用有效影響半徑決定注氣井的距離與數量, 以達到縮短注氣時間達成節省成本之目的。中間產物部分在試驗中並未發現, 但由本試驗結果分析中可以得出柴油污染物中不同碳數組成成分之降解效率有所差異。 9. 感謝委員的意見。當液態氧化劑容易造成短流或優勢流時, 臭氧可以更有效在較小的空隙中與污染物反應。本試驗在低污染物濃度中間歇式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果顯示 TPH-d可降至675 mg/kg, 以及高污染濃度中臭氧注氣降解柴油之最佳參數試驗結果顯示TPH-d可降至7,000 mg/kg後逐漸趨於平緩, 可望爾後結合過氧化氫增加氫氧自由基, 增強在未飽和層中的氧化能力, 不僅能達成節省成本, 還可提升柴油降解效率。質地限制方面若土壤如偏向黏粒, 將使氣體無法在土壤較小的孔隙中流動, 或者當土壤通氣層厚度過大, 將需要大量的臭氧量有耗成本之虞。有機質限制方面將影響臭氧灌注量之重要因子, 若土壤的有機質含量較高	

「105 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

期末報告審查意見回覆對照表

計畫年度	105 年度	專案類型	■研究專案□模場試驗
計畫主持人	劉敏信	研究類別	■整治□評估□預防□自訂
計畫名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染試驗		
專案連絡人	徐聖茗	連絡專線	0916-135931
10. 5.6節的討論是因TOC分析技術受限或是有其他機制影響(有機質的變化與影響)		時，需先求取土壤氧化劑需求量(soil oxidant demand)，計算消耗之臭氧量。含水分限制方面將無特別限制，僅須測定pH值瞭解臭氧為直接反應或間接反應，判定是否須調整pH值可提升污染物之降解效率。 10. 感謝委員的意見。本試驗經二重覆試驗結果由5.6節圖中可看出隨著注入臭氧注氣時間越長，土壤中有機質含量也越高，經探討推論土壤中原本較高分子量的有機質以測量方法偵測不出有機碳含量，但經臭氧氧化的過程中將高分子量有機質斷鏈形成比較小分子量的有機物，而此小分子量的有機物可測得為有機碳含量。	
11. 本計畫已有具體的研究成果，但是土污基金模場計畫應是以應用性為主，本研究的成果如何應用？應用的條件為何？…等等，建議說明		11. 感謝委員的意見。可將研究成果參數應用於石化工業、工廠與加油站等整治場址。應用的條件，如臭氧注氣最佳操作條件，注氣流率、最佳注氣時間、臭氧尾氣安全性的探討，均於內文中探討說明，以提供作為實場污染整治的參考。	

專案基本資料表

一、專案基本資料表申請編號：16

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂					
申請機構系所		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		劉敏信		職等／職稱		副教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案 名稱	中文	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染物試驗					
	英文	Using ozone sparging to degrade diesel contaminant in saturated and vadose zones					
	關鍵字	總石油碳氫化合物、臭氧注氣法、氫氧自由基、臭氧尾氣					
執行期程		☒ 1 年期 ☐ 2 年期 ☐ 3 年期 自民國 104 年 11 月 17 日起 至民國 105 年 11 月 16 日止					
專案主持人		姓名：劉敏信		E-mail：jliu@cyut.edu.tw		專線：04-23323000#4529 手機：0910-599767	
專任助理		姓名：		E-mail：		專線： 手機：	
經費 分 析 表	專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
	1.	人事費用	264,000		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	545,500		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(差旅與租賃費用)		
	5.	雜項費用	36,000		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	84,500		(1~5 項相加之 10%為限)		
	專案計畫申請總金額		930,000				

說明：

1. 模場試驗專案可以多年期計畫申請（3 年為限），應填列下頁各年度經費分析表。
2. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
3. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請時向本署專簽說明，俾利審查。
4. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人：_____（簽名及蓋章）

日期：105 年 12 月 14 日

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

105 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：105 年 12 月 08 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂		
申請機構系所	朝陽科技大學 環境工程與管理系	計畫主持人	劉敏信
專案名稱	臭氧注氣法處理飽和層及未飽和層柴油污染物試驗		
專案執行期程	☒ 1 年期 ☐ 2 年期 ☐ 3 年期	查核點	☐ 申請 ☐ 期中 ☒ 期末

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

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

(二) 產業面

項目				目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技 術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0	0		
			新型/設計	0	0	0	0		
			合計	0	0	0	0		
		申 請 中	發明	0	0	0	0		
			新型/設計	0	0	0	0		
			合計	0	0	0	0		
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0	0		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	0		
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0	0		
		衍生利益金 (仟元)		0	0	0	0		
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0	0		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	0		
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		1	0	1	1		
		(2)品種/系(件數)		0	0	0	0		
C 產 學 研 合 作	6.促成合作研 究	件數		0	0	0	0		
		金額(仟元)		0	0	0	0		
	7.促成投資	件數		0	0	0	0		
		投資金額 (仟元)		0	0	0	0		
	8.促成取得業 界科專	件數		0	0	0	0		
		業界投資金額 (仟元)		0	0	0	0		
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							

(三) 政策面

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)
項目							
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0	0	0	0	
		收入(仟元)	0	0	0	0	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	0	
		收入(仟元)	0	0	0	0	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	0	
		(2)法規	0	0	0	0	
		(3)規範	0	0	0	0	
		(4)標準	0	0	0	0	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	0	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	0	
	6.提升能源效率(%)		1	1	1	1	
	7.節能減碳效率(%)		1	1	1	1	
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

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

目前國內對於油品污染的場址因為持續營運的要求及空間的限制，而採取現地(In-situ)整治方式，對於飽和含水層大都選擇抽出處理(P&T)或曝氣(AS)的物理方式，以及化學氧化法(Chemical oxidation)，或生物復育法(Bioremediation)。而未飽和通氣層的污染則因液體氧化劑(如過氧化氫或過硫酸鹽溶液等)在添加注入時，常會因優勢流或短流現象，以及接觸氧化反應的非均勻性，無法有效的完全去除油品污染物。因此可能選擇土壤氣體抽除法(SVE)，然而對於低揮發特性的柴油污染，抽除效果相對有限，而且曠日廢時、消耗能源。因此本計畫擬使用化學氧化法中的臭氧氣體，針對飽和層地下水中柴油污染物降解去除，臭氧也較能充滿在未飽和層土壤孔隙之間，增加臭氧氧化污染物的機率，雖然臭氧氧化處理費用較液體氧化劑昂貴，但具有同時處理飽和層及未飽和層柴油污染物的效果，因此在現地化學氧化(ISCO)的整治工法中，凸顯其優勢。而臭氧注氣法中，臭氧的需求量如臭氧流量和注氣時間、方式等，以及是否造成地下金屬設施的腐蝕，或者多餘臭氧尾氣(Off-gas)可能造成的場址安全風險，均需探討研究，唯有如此，臭氧注氣法才能廣泛在國內土壤及地下水市場被採用，也能夠加快污染場址整治改善的速度。

研究中文摘要

柴油污染場址因物質的低揮發特性，整治工法難以物理方式執行，如飽和層使用的空氣注入法(Air sparging, AS)，以及適合未飽和層的土壤氣體抽除法(Soil vapor extraction, SVE)。因此化學氧化法較能快速有效率的降解柴油污染物，但以現地整治方式，對於未飽和層液體氧化劑在添加注入時，常會因優勢流或短流現象，以及接觸氧化反應的非均勻性，無法有效的完全去除柴油污染物。而化學氧化法中使用的臭氧氣體，可以針對飽和層地下水中柴油污染物降解去除，也較能充滿在未飽和層土壤孔隙之間，增加臭氧氧化污染物的機率。雖然臭氧氧化處理費用較液體氧化劑昂貴，但具有同時處理飽和層及未飽和層柴油污染物的效果，因此在現地整治工法中，不失一個良好的選擇。

本研究目前製備飽和層及未飽和層同時污染柴油的小型模場，利用臭氧注氣法(Ozone sparging)方式探討化學氧化能力。研究初始以連續式臭氧注氣系統探討降解成效與最佳操作條件，結果顯示當空氣流量設定為 10 L/min 時，可得到最佳化臭氧產率 2,888 mg/min。依柴油降解效率選擇每批次 1 小時臭氧注氣方式，進行多批次試驗同時處理飽和層及未飽和層中之柴油污染物。當處理含柴油污染濃度 4,100 mg/kg 土壤時，注入臭氧第 4 小時後土壤柴油濃度即可低於土壤污染管制標準 1,000 mg/kg 以下，但仍有柴油殘餘濃度約 600-700 mg/kg 難以氧化降解，大部分屬於高碳數或支鏈碳氫化合物組成。隨著離臭氧注氣井篩距離半徑越遠時，降解效率也明顯降低，當以臭氧氧化含柴油污染濃度 24,200 mg/kg 土壤時，此現象越為明顯。當以臭氧注氣方式處理含柴油污染濃度 300 mg/L 地下水時，注入臭氧 1 小時後地下水柴油濃度即可低於地下水污染管制標準 10 mg/L，柴油降解效率可達 95% 以上。臭氧注氣系統的空氣流量 5-18 L/min 所產生之臭氧尾氣濃度皆能低於空氣品質標準 0.06 ppm，並不會造成人體健康影響及空氣污染。研究結果亦顯示，模場的毛細管層相較飽和層及通氣層的鐵片鏽蝕情形最為顯著，顯示接觸臭氧的時間較長越容易造成鏽蝕現象。

關鍵字：總石油碳氫化合物、臭氧注氣法、氫氧自由基、臭氧尾氣

研究英文摘要

With characteristics of its low volatility, the diesel contaminated sites suggest poor results of using physical approaches such as Air Sparging (AS) for saturated zones or Soil Vapor Extraction (SVE) for vadose zones. Therefore, chemical oxidation has being widely utilized to serve as an effective and efficient tool to degrade diesel pollutants. Nevertheless, some in-situ practices like complementing liquidized oxidants as dosage shows unsatisfied results due to its prevailing, short-cut flow or inhomogeneous contact between oxidants and target pollutants in vadose zones. The application of Ozone, as one of the chemical oxidation measures, could aim at removal of diesel contaminant in saturated zone, and its relatively high mobility in vadose zone also contributes the possibility of oxidizing the contaminants. The Ozone application can simultaneously remove diesel contaminants either at saturated or vadose zones shall be a feasible undertaking even it is expansive compared with other in-situ alternatives.

A pilot plant featured both saturated and vadose zones contaminated by diesel was prepared for the study. Application of ozone sparging was then introduced to investigate the performance of oxidation. Firstly, the best degradation and optimum parameters of operation by conducting continuous ozone sparging was determined, the best ozone yield rate 2,888 mg/min was obtained while using air flow rate at 10 mL/min in this study instrument. The experiment was then using one hour per batch ozone sparging to remove diesel from saturated or vadose zones. The contaminated soil, with diesel concentration 4,100 mg/kg, could be degraded by ozone sparging to below 1,000 mg/kg which is the soil pollution control standard for diesel in Taiwan. However, the residual diesel with concentration 600-700 mg/kg was difficult to degrade, those was identified as high molecular and branch chain petroleum hydrocarbons, this phenomenon was obvious in longer distance from ozone sparging screen and high diesel concentration 24,200 mg/kg was selected in the experiment. Using ozone sparging for one hour to degrade contaminated groundwater with 300 mg/L diesel, the removal efficiency could reach 95% above, and the diesel concentration could be below 10 mg/L which is the groundwater pollution control standard in Taiwan. The ozone sparging system was operated with air flow rate between 5 to 18 L/min, the off-gas ozone was determined to be below air quality standard 0.06 ppm. In addition, corrosion was observed in capillary layer due to longer contact time with ozone.

Keywords: Total petroleum hydrocarbons, Ozone sparging, Hydroxyl radical, Off-gas ozone

總目錄

一、前言.....	1
二、研究目的	1
三、文獻探討	2
3.1 總石油碳氫化合物	2
3.2 TPHs 對土壤與水體之影響.....	2
3.3 臭氧 (OZONE) 之基本性質介紹	3
3.4 臭氧氧化機制	5
3.5 臭氧在土壤污染整治上之應用	6
3.6 臭氧在水中之自身分解	7
3.7 臭氧與有機物的反應機制	11
3.8 氫氧自由基/臭氧在氧化過程中的 $\cdot\text{OH}$ 轉換率.....	12
3.9 臭氧與有機物間的質量傳送	13
3.10 BUBBLE COLUMN 中的質量傳輸理論.....	14
3.11 鐵及錳之金屬氧化.....	16
3.10 國內外相關執行情形	16
四、研究方法及過程	27
4.1 臭氧注氣系統建立.....	28
4.1.1 臭氧注氣系統各單元簡述	29
4.2 土壤與地下水模場建立.....	31
4.3 柴油分析方法.....	32
4.4 GC/FID 分析條件.....	32
4.5 氣相臭氧濃度分析	33
4.6 液相臭氧濃度分析	34
4.7 自由基化學探針(P-CBA)分析	34
4.8 總有機碳分析 (TOC)	35
4.9 土壤氧化劑需求量 (SOD).....	36
4.10 風險評估	36
4.11 腐蝕性評估.....	36
4.12 經濟效益評估	36
4.13 個別石油碳氫化合物降解探討評估	36
4.14 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....	38
五、結果與討論	39
5.1 模場背景調查	39
5.2 連續式臭氧注氣反應槽試驗	40
5.2.1 連續式臭氧注氣時間地下水氧化還原電位之探討	40

5.2.2 連續式臭氧注氣對於飽和層中柴油之降解試驗.....	41
5.2.3 連續式臭氧注氣對於未飽和層土壤柴油之降解試驗.....	42
5.3 間歇式臭氧注氣反應槽試驗.....	43
5.3.1 地下水中臭氧濃度與 pH 值.....	43
5.3.2 批次式臭氧注氣時間地下水氧化還原電位之探討.....	44
5.3.3 飽和層中總有機碳之探討.....	45
5.3.4 批次式臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果.....	46
5.3.5 批次式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果.....	47
5.3.6 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 5 cm 之柴油降解.....	48
5.3.7 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 15 cm 之柴油降解.....	49
5.3.8 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 30 cm 之柴油降解.....	50
5.4 改良間歇式臭氧注氣反應槽試驗.....	51
5.4.1 地下水中臭氧濃度與 pH 值.....	52
5.4.2 批次式臭氧注氣時間地下水氧化還原電位之探討.....	53
5.4.3 批次式臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油試驗.....	54
5.4.4 間歇式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果.....	55
5.4.5 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 5 cm 之柴油降解.....	56
5.4.6 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 15 cm 之柴油降解.....	57
5.4.7 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 30 cm 之柴油降解.....	58
5.5 臭氧注氣最佳參數柴油降解試驗.....	59
5.5.1 批次式臭氧注氣時間地下水 pH 值及氧化還原電位之探討.....	59
5.5.2 飽和層中總有機碳之探討.....	60
5.5.3 批次式臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果.....	61
5.5.4 批次式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果.....	62
5.5.5 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 5 cm 之柴油降解.....	63
5.5.6 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 15 cm 之柴油降解.....	64
5.5.7 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 30 cm 之柴油降解.....	65
5.6 土壤氧化劑需求量試驗.....	66
5.7 風險評估試驗.....	67
5.8 腐蝕性評估試驗.....	68
5.9 經濟效益評估試驗.....	69
結論.....	70
建議.....	71

圖目錄

圖 3-1 不同氣態臭氧濃度對臭氧於水中溶解度之影響	8
圖 3-2 臭氧在不同 pH 值下於 NH_4OH 溶液中溶解度之影響	10
圖 3-3 臭氧在不同 pH 值下於 HCl 與 HF 溶液中溶解度之影響	10
圖 3-4 臭氧分解機制	10
圖 3-5 臭氧與水中有機物之作用機制	12
圖 3-6 不同臭氧劑量下 O_3 對 MTBE 之氧化動力	17
圖 3-7 不同 MTBE 濃度下 O_3 氧化 MTBE 之氧化動力	18
圖 3-8 不同臭氧流量下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	19
圖 3-9 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	19
圖 3-10 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	20
圖 3-11 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖	20
圖 3-12 臭氧氧化 <i>p</i> -CBA 之反應	21
圖 3-13 臭氧氧化 <i>p</i> -CBA 之反應	22
圖 3-14 在 pH 6.6 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖	23
圖 3-15 在 pH 3.0 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖	24
圖 3-16 在 pH 6.6 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖	25
圖 3-17 在 pH 3.0 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖	26
圖 4-1 本試驗計畫研究架構圖	27
圖 4-2 本計畫臭氧注氣試驗流程圖	29
圖 4-3 高壓變壓器構造圖	29
圖 4-4 空壓機構造圖	30
圖 4-5 氧氣製造機構造圖	30
圖 4-6 放電管構造圖	31
圖 4-7 土壤與地下水模場示意圖	32
圖 4-8 實驗室 GC/FID 實景圖	33
圖 4-9 實驗室 TOC 分析儀器圖	35
圖 5-1 連續式臭氧注氣對地下水 ORP 值之影響	40
圖 5-2 連續式臭氧注氣降解飽和層中柴油之變化圖	41
圖 5-3 連續式臭氧注氣降解未飽和層中不同距離柴油濃度之變化圖	42
圖 5-4 臭氧注氣時間與液相臭氧濃度關係圖	43
圖 5-5 臭氧注氣時間與液相 pH 值關係圖	43
圖 5-6 批次式臭氧注氣時間對地下水 ORP 趨勢圖	44
圖 5-7 臭氧注氣時間對地下水 TOC 及柴油濃度降解趨勢圖	45
圖 5-8 批次式臭氧注氣對於飽和層中地下水柴油濃度之影響	46

圖 5-9 間歇式批次臭氧注氣對於未飽和層中土壤柴油濃度之影響.....	47
圖 5-10 有效半徑 5 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢.....	48
圖 5-11 有效半徑 15 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢.....	49
圖 5-12 有效半徑 30 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢.....	50
圖 5-13 臭氧曝氣時間與液相臭氧濃度和 pH 值關係圖.....	52
圖 5-14 批次式臭氧注氣時間對地下水 ORP 及 pH 值之影響.....	53
圖 5-15 臭氧曝氣時間對地下水柴油及 TOC 濃度降解趨勢.....	54
圖 5-16 批次式臭氧注氣對未飽和層中土壤柴油濃度之降解趨勢.....	55
圖 5-17 改良式模場半徑 5 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化.....	56
圖 5-18 改良式模場半徑 15 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化.....	57
圖 5-19 改良式模場半徑 30 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化.....	58
圖 5-20 批次式臭氧注氣時間地下水 pH 及 ORP 值之關係圖.....	59
圖 5-21 臭氧曝氣時間對地下水柴油濃度及 TOC 之降解趨勢.....	60
圖 5-22 批次式臭氧注氣對於飽和層中地下水柴油濃度之影響.....	61
圖 5-23 批次式臭氧注氣對未飽和層中土壤高柴油濃度之降解趨勢.....	62
圖 5-24 半徑 5 cm 的土壤高濃度柴油之各碳氫化合物相對濃度比變化.....	63
圖 5-25 半徑 15 cm 的土壤高濃度柴油之各碳氫化合物相對濃度比變化.....	64
圖 5-26 半徑 30 cm 的土壤高濃度柴油之各碳氫化合物相對濃度比變化.....	65
圖 5-27 不同臭氧注氣時間對於未飽和層中土壤有機質之變化影響.....	66
圖 5-28 不同空氣流量下所產生的臭氧尾氣濃度.....	67

表目錄

表 3-1 臭氧之物理化學性質	3
表 3-2 臭氧在空氣中的性質及毒性	4
表 3-3 常使用的氧化劑之氧化還原電位	5
表 3-4 臭氧反應之機制	6
表 3-5 國內外文獻臭氧在土壤污染整治上應用之差異	7
表 3-6 臭氧溶解度與溫度的關係	8
表 5-1 模場土壤及地下水基本特性與試驗濃度	39
表 5-2 本試驗設備在不同空氣流量下所產生的臭氧產率	51
表 5-3 有機質表百分比分類表	66
表 5-4 不同臭氧濃度對於人體健康之影響	67
表 5-5 不同臭氧注氣時間試驗模場中金屬測試片重量之變化	69

一、前言

目前國內受到油品污染日益嚴重，如加油站之油槽洩漏及輸油管線破裂等眾多之場址，可能會因儲槽、管線老舊腐蝕未失修、地層下陷變動與操作管理不當，導致儲槽、管線破裂毀損，而洩漏引起土壤及地下水污染。

現地化學氧化法整治過程中，對於未飽和層液體氧化劑在添加注入時，常會因優勢流或短流現象，以及污染物接觸氧化反應的非均勻性，無法有效的完全去除柴油污染物，所以本計畫使用化學氧化法中的臭氧氣體進行高級氧化技術處理，可以針對飽和層地下水中柴油污染物降解去除，也較能充滿在未飽和層土壤孔隙之間，增加臭氧氧化污染物的機率。

二、研究目的

目前國內以現地化學氧化法整治過程中，對於未飽和層液體氧化劑在添加注入時，常會因優勢流或短流現象，以及污染物接觸氧化反應的非均勻性，無法有效的完全去除柴油污染物。而化學氧化法中使用的臭氧氣體，可以針對飽和層地下水中柴油污染物降解去除，也較能充滿在未飽和層土壤孔隙之間，增加臭氧氧化污染物的機率。在歐美國家，臭氧注氣法已是一個成熟的整治技術，據文獻指出使用一台臭氧製造機透過間歇性注氣的方式就足以支持整個污染整治系統運作，不但降低整治成本亦可提高整治效率。因此本研究擬尋求臭氧注氣操作方式與參數，能有效同時處理通氣層及飽和層的柴油污染物。臭氧氧化過程中，對於金屬管線與桶槽的腐蝕性，以及臭氧逸散至環境大氣中的濃度是否對人體具有危害性，皆為本計畫的研究範疇。

三、文獻探討

3.1 總石油碳氫化合物

總石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbons, TPHs)，其涵蓋範圍為含碳數 C_6 到 C_{40} 等之石油碳氫化合物，舉凡日常生活上所使用的汽油、柴油、燃料油、潤滑油、機油等皆是屬於總石油碳氫化合物 (環保署，2003)。總石油碳氫化合物主要分為兩種：汽油類石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbon as Gasoline, TPH-g) 和柴油類石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbon as Diesel, TPH-d)；汽油類石油碳氫化合物泛指含碳數為 C_6 到 C_9 之低碳數石油碳氫化合物；柴油類石油碳氫化合物泛指含碳數為 C_{10} 到 C_{40} 之高碳數石油碳氫化合物，兩者總和稱為總石油碳氫化合物 (環保署，2007)。

總石油碳氫化合物為加油站常見的污染物，其加油站的油品洩漏為主要污染來源，洩漏來源可能包括：

- (1) 卸油口及卸油管線：卸油口因卸油不慎溢出或管線鏽蝕破損造成油品洩漏。
- (2) 油槽：油槽大多位於地下 3 至 5 公尺處，油槽下有混凝土護槽，上方設有陰井供站方人員做日常維護。油槽防鏽蝕設備未確實運作可能造成油槽鏽蝕破損造成洩漏，若混凝土護槽有龜裂便會造成土壤與地下水污染。
- (3) 輸油管線：輸油管線連接油槽與加油機，大多埋設於地下一公尺處，輸油管線連接頭可能鬆脫造成油品外洩，或因地震造成油管擠壓破損。
- (4) 泵島 (加油島)：泵島最容易發生洩漏的位置為輸油管與泵島連接點，與加油時人為疏失而造成洩漏。

3.2 TPHs 對土壤與水體之影響

土壤遭受油品污染後具有吸持的特殊機制，進而累積於土壤環境中，土壤團粒構造可能會受到破壞，致使土壤物理及化學性質發生改變，對微生物的活性也會產生不利的影響。若受輕質油品 (汽油、燃料油) 污染土壤時，因碳數較低易形成揮發性有機氣體 (VOCs) 之影響，此氣體不僅在土壤孔隙中傳播，甚至浮出地表經光分解後形成有毒性之水溶性苯或二甲苯等；若受重質油品 (柴油、原油) 污染土壤時，會因重力而滲入土壤，而被吸附於土壤顆粒表面，且隨吸附時間越長，油品污染物之重量大於土壤吸附能力時，油品則會脫附而流入地下水中，造成地下水污染 (史，2001)。因油脂為疏水性，會附著於土壤孔隙中，阻隔水分及養分之傳輸，使土壤變成還原狀態，進而影響土壤好氧微生物的呼吸作用。土壤

一旦變成還原狀態後，所產生的硫化物，不但會毒害植物，並造成土壤中有機碳、全氮、可交換性鐵、錳、鉀等增加外，硝酸態氮及可交換性鈣則有減少之趨勢，而 C/N 值及微生物群數則比正常土壤為高（Pamukcu, 1997）。

油品污染對水體的影響主要包括地表水及地下水兩部分。在地表水方面，當油品洩漏進入地表水後，會產生擴散、蒸發、溶解、氧化、乳化及降解等過程，油的密度比水小，會在水體表面形成一層浮油，降低水體中氧氣的傳輸及光線的穿透能力，阻礙藻類及水生植物之光合作用與魚貝類等水中生物生長。而地下水影響方面，地下飽和含水層中油品的主要來源為存在土壤孔隙中之油品，經由重力及毛細管作用，沿地下水流向經由垂直或水平傳輸到達至地下水面（King, 1978）。

3.3 臭氧（Ozone）之基本性質介紹

臭氧具強烈氧化特性，是一般消毒劑中氧化能力最強者，且臭氧會刺激眼鼻之黏膜，通常0.01~0.02 mg/L 即可嗅到類似魚腥之特殊臭味。Manley與Niegowski (1967)指出在室溫中之乾淨容器內，臭氧的半衰期大約是20 至100 小時；溫度為120℃時，半衰期降為11 至112 分鐘；溫度再升高至250℃時，半衰期僅有0.04~0.4 秒而已。臭氧的密度約為氧氣的1.5 倍。在20℃狀態下，臭氧在水中的溶解度則是氧氣的11.5 倍，但水溶液中的臭氧卻極不穩定。在20℃之純水中其半衰期約為3 小時，且易受到pH、溫度及催化劑等之影響，使半衰期更短(陳氏，2001)。臭氧的物理化學性質則如表3-1所示。有關臭氧毒性與常使用的氧化還原電位(Redox potential)之比較列於表3-2與表3-3中。

表 3-1 臭氧之物理化學性質(McCarty, 1974)

性質	特性
形成	光化學反應，高壓放電
比重	1.658 (空氣比重=1 時)
水中溶解度	1.09 g/L (0℃)、0.57 g/L (20℃)
熔點	-251℃
沸點	-112℃

吸收波長	253.7 nm
氧化電位	-2.07 Volt
顏色	低濃度(無色)、高濃度(藍色)
氣味	腥味、辛辣味

表 3-2 臭氧在空氣中的性質及毒性

臭氧(ppm)	臭氧對人體的影響
0.01~0.02	無色，略帶青草味
0.1	會有刺鼻的感覺
0.2~0.6	3~6 小時的長時間接觸，會感覺到眼睛乾澀、視覺不佳
0.5	味道辛辣、呈淡藍色，明顯感覺咽喉及上呼吸道會有明顯的刺激感
1~2	接觸時間長達兩小時以上時，會感到頭痛、胸部疼痛、上呼吸道感覺乾燥，可能會造成慢性中毒
5~10	長時間暴露會導致水腫
15~30	小動物若長期暴露 2 小時以上，會導致死亡
50	人體若長期暴露 1 小時以上會有生命危險

表 3-3 常使用的氧化劑之氧化還原電位 (Prenle and Mauk, 1978)

氧化還原反應式	氧化還原電位
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	3.06 V
$2\text{O}_3 \cdot + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{O}_2 + 2 \cdot \text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.8 V
$\text{O} \cdot$	2.42 V
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07 V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77 V
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49 V
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36 V
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40 V

3.4 臭氧氧化機制

臭氧為一個強氧化劑，溶於水中後會維持臭氧分子型態。臭氧與有機化合物的反應機制主要可分為兩種（1）臭氧直接和有機物反應（2）臭氧在水中形成自由基後而產生之連鎖反應，詳細如表 3-4 所示。

表 3-4 臭氧反應之機制

項目	直接反應	間接反應
氧化劑	臭氧分子(O ₃)	氫氧自由基(OH、HO ₂)氧化
氧化力	強 2.07V	較強 2.33V
反應速率	慢	快
反應 pH 值	酸性(pH<7)、中性(pH=7)	鹼性(pH>7)
作用機制	電偶極加成反應、親電子反應、親核反應	親電子反應、脫氫反應、電子轉移作用
反應選擇性	1.未飽和芳香族、烯類、簡單胺類 2.含 OH、NH ₂ 、OCH ₃ 等官能基之化合物 3.非極性與微極性分子	無
氧化產物	醛類、酮類、羧酸、極性分子	醛類、酮類、羧酸、醇類
生成一次氧化產物	易	不易

3.5 臭氧在土壤污染整治上之應用

於1997 年Masten及Davies曾應用臭氧氣體整治土壤中PAHs，首先提到對於菲(Phenanthrene)的去除，其將臭氧氣體以每小時250 mg之臭氧通入含菲之土壤，經過實驗150分鐘後，檢測土壤中菲的含量，其去除率高達到95%；接下來對於芘(Pyrene)的去除，其將臭氧氣體以每小時600 mg之臭氧通入土壤，經過實驗240分鐘後，檢測土壤中芘的含量，其去除率也高達到91%(Masten and Davies, 1997)。

於2007 年Sung 及Huang 曾應用臭氧水溶液在pH 3 之狀態下處理土壤中2-氯酚(2-Chlorophenol)之研究，從該研究可以清楚地瞭解到使用高濃度之液相臭氧即6.3 mg/L 時，其2-氯酚在120 分鐘就已經無濃度檢出，接下來把液相臭氧之濃度提高至12.3 mg/L 時，其對於2-氯酚在70 分鐘就已經無濃度檢出(Sung and Huang, 2007)。

另有一研究指出，於2008 年Martha等人應用乙酸來提高液相臭氧之濃度，並將含臭氧之乙酸水溶液注入土壤管柱中淋洗TCE 之研究，研究發現將臭氧氣體注入於10%乙酸溶液中，其液相臭氧濃度可以提高到19.2 mg/L，並將含臭氧之10%乙酸水溶液注入至土壤管柱中，其結果於600分鐘時就可以有超過60%的去除率。

該篇研究更進一步將乙酸之濃度提高至99%，其液相臭氧濃度甚至可以提高到154.8 mg/L，並將含臭氧之99%乙酸水溶液注入至土壤管柱中，其對於TCE 之去除在140分鐘時就幾乎達到百分之百的去除效果（Martha *et al.*, 2008）。根據本篇文獻可以間接證明將臭氧氣體注入酸性水溶液中可以明顯提高臭氧在水中之溶解度。

近期在實場整治方面，Piper Environmental Group, Inc.於2012年進行現場大規模污染場址整治，處理土壤面積為12,700立方公尺，臭氧氣體總通入317,800 mg之數量通入含柴油污染之地下水中，柴油去除率可達96%且未有彈升現象(Rebound)。整治中亦有安全上的設施，整體上具有良好的降解效果，過程中同時考量節省時間與費用。

由此可見，將臭氧應用於土壤地下水污染整治是一項非常普遍的技術，但目前國內應用於整治場址並不普遍，因此本研究是將建立臭氧注氣模場，模擬土壤及地下水受柴油污染之環境，藉由臭氧同時整治受到污染之土壤及地下水。國內外文獻臭氧在土壤污染整治上應用之差異列於表3-5中。

表 3-5 國內外文獻臭氧在土壤污染整治上應用之差異

	Masten and Davies, 1997	Masten and Davies, 1997	Sung and Huang, 2007	Sung and Huang, 2007
污 染 物	菲 Phenanthrene	芘 Pyrene	2-氯酚 2-Chlorophenol	2-氯酚 2-Chlorophenol
起始濃度	100 mg/kg	100 mg/kg	unknown	unknown
處理區域	未飽和層 土壤	未飽和層 土壤	飽和層 地下水	飽和層 地下水
臭氧濃度	250 mg/hr	600 mg/hr	6.3 mg/L	12.3 mg/L
注入時間	150分鐘	240分鐘	120分鐘	70分鐘
處理效率	95%	91%	100%	100%

3.6 臭氧在水中之自身分解

臭氧在水中的溶解度和其他氣體一樣遵守亨利定律(Henry's Law)，影響臭氧在水中的溶解度的主要因素包括：通入氣態臭氧的濃度、酸鹼度及溶液溫度。

(1) 氣態臭氧的濃度：

陳氏(2002)引述Park等人研究結果，在常溫常壓下以不同臭氧濃度所測得相對在水中的溶解度。當臭氧濃度為4% 時，臭氧在水中飽和溶解度約為15 ppm，而臭氧濃度為0.35% 時，臭氧在水中溶解度約為0.7 ppm。其結果如下圖3-1所示：

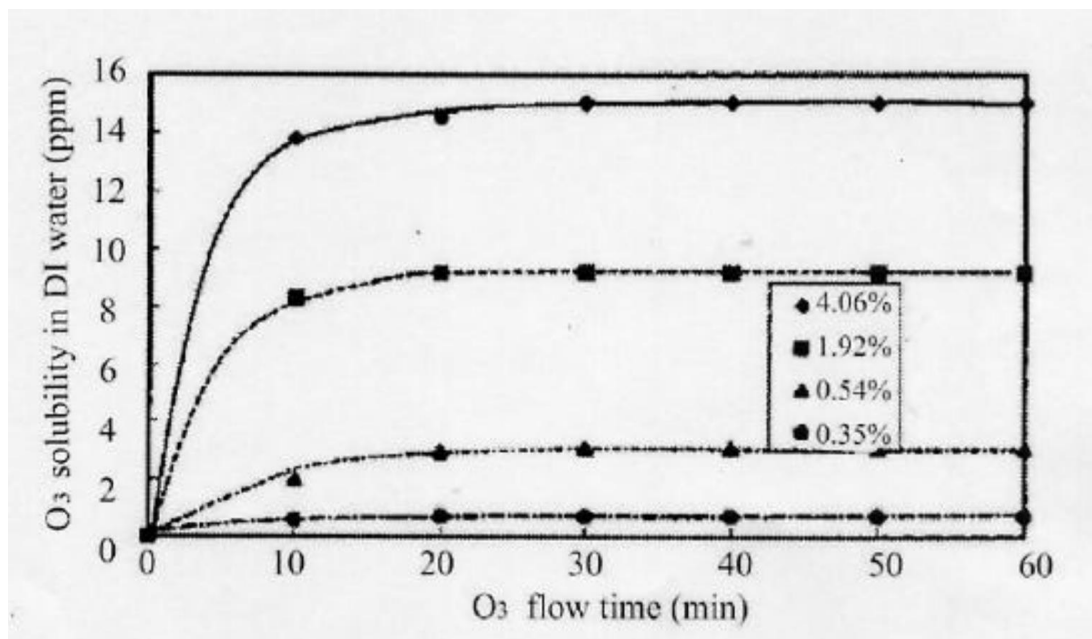


圖3-1 不同氣態臭氧濃度對臭氧於水中溶解度之影響 (陳氏，2002)

臭氧之溶解度隨溫度的上升而減少。由表3-6所示，當溫度升至60℃時溶解度趨近於0 (Feng and Johnson, 1994)。

表3-6 臭氧溶解度與溫度的關係 (Feng and Johnson, 1994)

溫度 (°C)	O ₃ (mg/1000g)
0	39.4
5	34.3
10	29.9
15	25.9
25	13.9
30	7.7
40	4.2
50	0.6
60	0.0

由於臭氧在水中不穩定，因此在水中很容易自行分解成較穩定的狀態，如在 pH=10.4 的水中，其半生期 $t_{1/2}=0.5$ 分鐘，因此臭氧自解反應極快速。雖然在鹼性溶液中其穩定性低，但當鹼性濃度升高穩定性反而會提高，如1 N NaOH 下臭氧半衰期為兩分鐘，但20 N NaOH狀態下，臭氧半衰期增加為83 分鐘(Merck Index,1989)。由圖3-2臭氧在不同pH值下於NH₄OH 溶液中溶解度之影響，可發現在溶液的pH 值較高時，臭氧的自解速率越高，因此臭氧的溶解度就越低。圖3-3為臭氧在兩種酸性溶液中的溶解狀態，在0.5%HF 溶液中 (pH=1.40) 比在0.01%HCl 溶液中 (pH=2.55) 的溶解度高，其主要原因亦為溶液的酸鹼度不同，使得臭氧的自行分解速率不同。

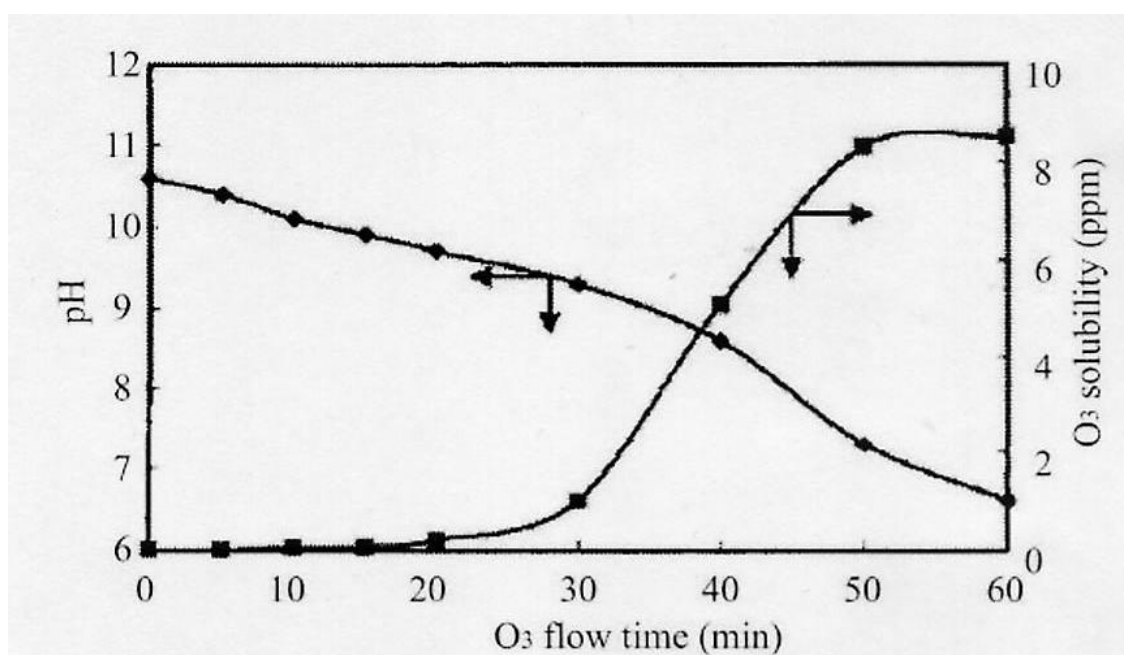


圖 3-2 臭氧在不同 pH 值下於 NH_4OH 溶液中溶解度之影響

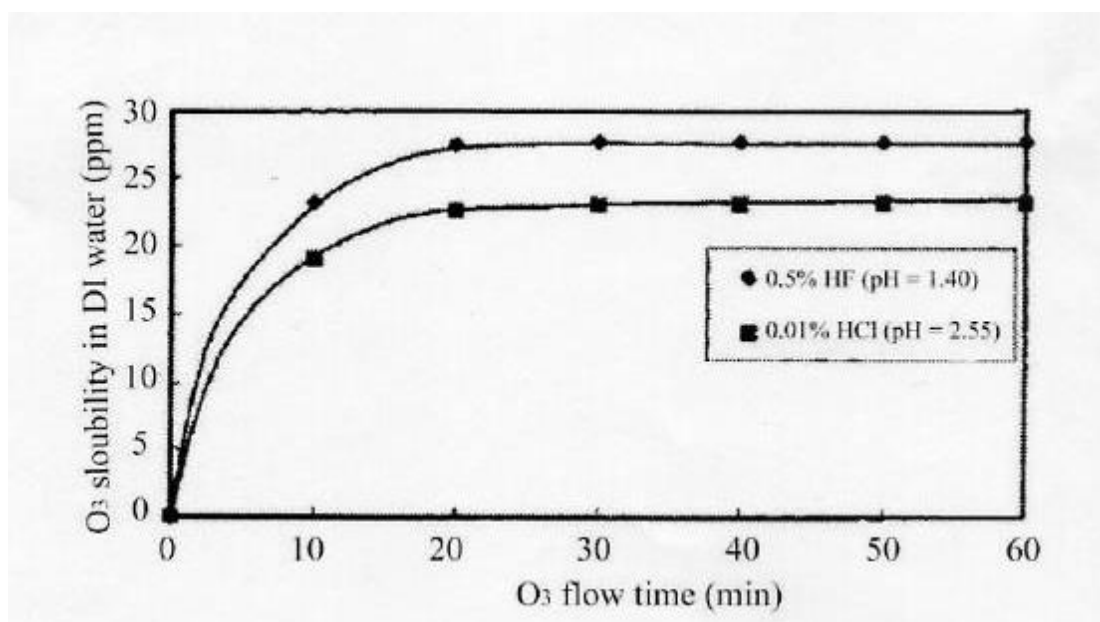


圖3-3 臭氧在不同pH 值下於HCl 與 HF 溶液中溶解度之影響

由文獻(Sotelo and Beltran, 1989)指出，在低pH值、低離子強度、高臭氧分壓及低溫下會有較高的臭氧溶解度。主要促使臭氧分解的因素是水中的 OH^- ，臭氧溶於水後形成一系列的連鎖反應（Chain reaction），如圖3-4所示。其他如溫度、 H_2O_2 、UV、 Fe^{2+} 或一些有機物皆可當作臭氧分解的起始劑（Initiators），另外有些有機或無機物可當促進劑（Promoters），可促進臭氧的分解 (Hoigine and Bader, 1996)。

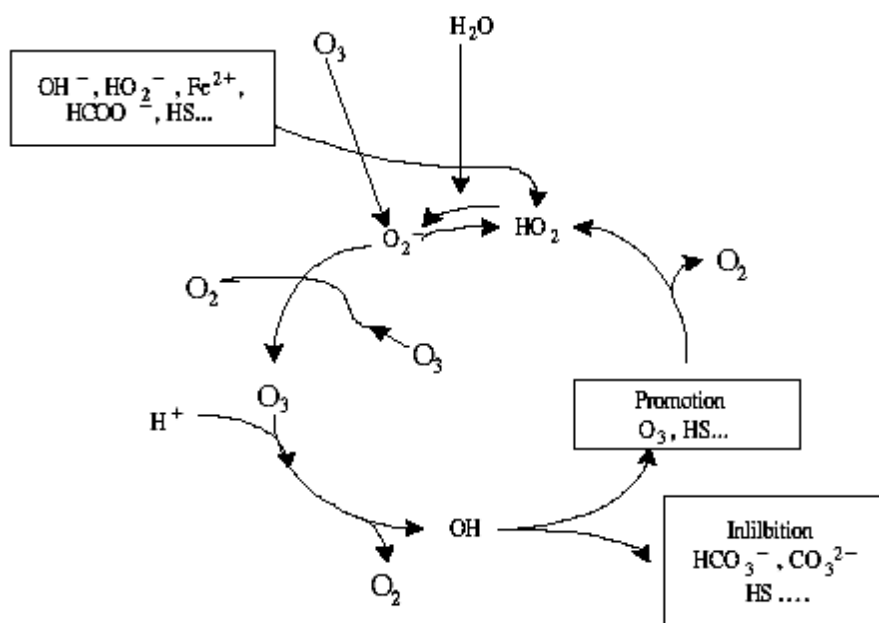
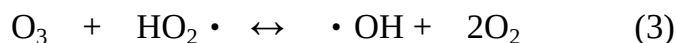
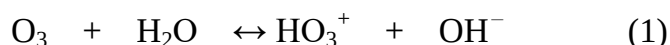


圖 3-4 臭氧分解機制(Shou *et al.*, 1987)

關於臭氧的分解反應，Alder 和Hill (1950)認為是因水中OH⁻的催化，使得臭氧在水中進行分解(Feng and Johnson, 1994)。其機制如下：



由(1)和(2)式中產生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2 \cdot$ 等自由基皆含未配對的電子，因此活性非常大，氧化力強，除了可催化臭氧分解，也會相互作用而迅速消失。在pH值的影響方面，當pH值越高，分解速率便越快，亦即因OH⁻濃度的上升而加速其分解。不過當OH⁻量增加到一定的量，依勒沙特列原理，反而會有抑制O₃分解的效果。如於濃度1 N NaOH中 $t_{1/2}=2\text{min}$ ，而於20 N的NaOH中 $t_{1/2}=87\text{小時}$ 。

3.7 臭氧與有機物的反應機制

臭氧與有機化合物的反應機制主要可分為(1)臭氧直接和有機物反應；(2)臭氧在水中形成自由基後而產生之連鎖反應。分別如下所述 (Langlais *et al.*, 1991；黃氏，2001)：

(1)直接臭氧化反應 (Direct Ozonation)

所謂直接臭氧化反應即為臭氧分子直接與有機物反應，又可細分為：

A. 電偶極環加成機制 (Cyclo addition)：又稱Cregee mechanism，臭氧本身因為電偶極結構，其分子會與有機物內之未飽合鍵發生1-3 電偶極的環加成反應形成臭氧化物，此臭氧化物在水溶液中會分解成羰基 (Carbonyl) (醛或酮) 化合物及兩性離子 (Zwitterion)，而再一步反應會生成氫基-過氧基化合物，之後又分解成羰基及過氧化氫。

B. 親電性反應機制 (Electrophilic reaction)：此反應機制中，臭氧會先攻擊分子中高電子密度之位置，如具有推電子基 (Electron donor groups) 之芳香族化合物中鄰位 (ortho-) 與對位 (para-) 之碳分子。而推電子基則包含有OH、NH₂或相似之官能基。

C. 親核性反應機制 (Nucleophilic reaction)：若有機物中含有拉電子基之取代基 (Electron-withdrawing groups)，則臭氧會局部攻擊分子中缺乏電子之位置。而拉電子基主要為-COOH 與-NO₂。此三種機制說明了臭氧分子的直

接反應具有高度選擇性，針對芳香族、不飽和脂肪族、及某些特定的官能基（如雙鍵）等有極高的反應性，對於其他的有機物相對而言反應效果較弱。

(2) 自由基鏈鎖反應 (Free radical chain reaction)

(2) 自由基鏈鎖反應 (Free radical chain reaction)

臭氧分子在水中易受氫氧根離子的催化而形成氧化力極強的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，其還原電位比臭氧分子要來的高，為2.80 volt，故氧化力十分強大，僅次於 F_2 。而自由基與有機物之反應主要有三種機制，包括有氫氧基加成 (Hydroxy addition)、氫離子抽出反應 (Hydrogen abstraction) 和電子轉移 (Electron transfer) 等三種 (Huang *et al.*, 1993)。一般而言，自由基與有機物的反應較不具選擇性，除了能氧化含不飽合鍵之化合物外，還能與具飽和鍵的脂肪族化合物作用。然而自由基鏈鎖反應易與水中自由基捕捉劑 (Radical scavengers) 產生反應，如碳酸根、碳酸氫根等，其與氫氧自由基之反應速率極大，所以會對自由基鏈鎖反應造成抑制作用。有關臭氧與水中有機物之作用機制如圖3-5所示。

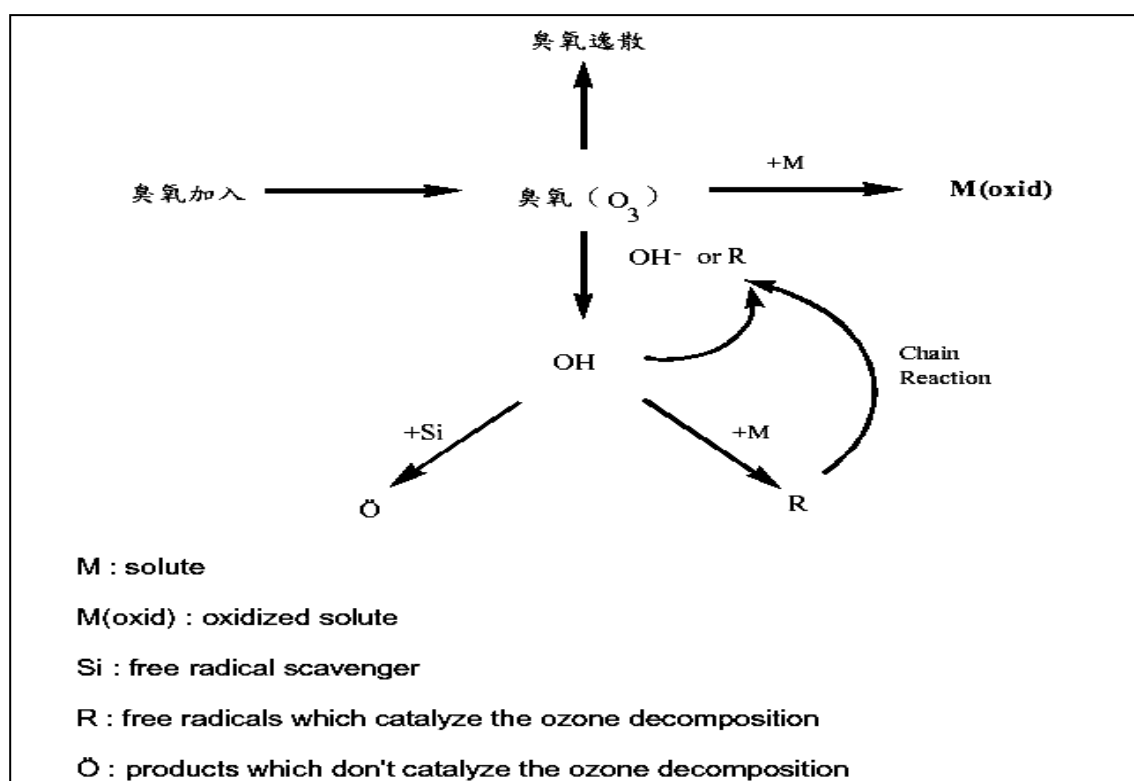


圖 3-5 臭氧與水中有機物之作用機制 (Hoigné *et al.*, 1976)

3.8 氫氧自由基/臭氧在氧化過程中的 $\cdot\text{OH}$ 轉換率

在臭氧氧化系統中，氫氧自由基的轉換率(Rct值)可藉由量測化學探針 (Probe

compound) 及臭氧降解濃度來瞭解。Rct值在大多數的水質試驗中，包含 pH-buffered 的模式系統以及自然水體，皆為常數，其計算方式為 $\cdot\text{OH}$ 與臭氧濃度在反應時間內的比值 (即 $R_{ct} = [\cdot\text{OH}]/[\text{O}_3]$)。對於水系統而言，微量污染物的降解是藉由臭氧及其產生之氫氧自由基來氧化污染物，而臭氧和 $\cdot\text{OH}$ 反應途徑可以由臭氧的反應動力及氫氧自由基轉換率 R_{ct} 來預測 (Elovitz, 1999)。作為探針化合物需有區別臭氧與 $\cdot\text{OH}$ 反應之能力，其中對氯苯甲酸 (4-Chlorobenzoic acid, *p*-CBA) 與臭氧有低的反應活性、但與 $\cdot\text{OH}$ 有較快速的反應速率 (Yao and Haag, 1991)，因此適用於作為探針化合物，其反應機制如下：

$$-\frac{d[pCBA]}{dt} = k_{\text{OH} \cdot / pCBA} [pCBA] [\text{OH} \cdot] \quad (5)$$

$k_{\text{OH} \cdot / pCBA}$ 為反應速率常數 $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Neta and Dorfman, 1968)， R_{ct} 值為 $\cdot\text{OH}$ 與臭氧反應時間內的比值，在連續操作系統內 R_{ct} 可如下式所示：

$$R_{ct} = \frac{\int [\text{OH} \cdot] dt}{\int [\text{O}_3] dt} \quad (6)$$

$\int [\text{O}_3] dt$ 為臭氧接觸時間，用方程式(5)移項積分代入方程式(6)可得下(7)式：

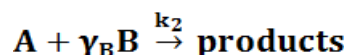
$$\ln \left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0} \right) = -k_{\text{OH} \cdot / pCBA} R_{ct} \int [\text{O}_3] dt \quad (7)$$

最後 $\cdot\text{OH}$ 濃度能夠成為一方程式並計算出轉換 ozone 產生 $\cdot\text{OH}$ 的效率，以 R_{ct} 值表示，藉由測量臭氧的反應時間內的消耗量與 *p*-CBA 的氧化降解量所推算出來。由實驗結果顯示，臭氧反應同樣是借助於 $\cdot\text{OH}$ 之強氧化力以及高反應速率來達到氧化處理之目的，氫氧自由基 R_{ct} 轉換速率為符合 $[\cdot\text{OH}]/[\text{O}_3]$ 比例，同時可藉由氫氧自由基轉換率 R_{ct} 推得 $\cdot\text{OH}$ 。但由於臭氧氧化劑之半衰期較短，所產生之自由基沒有選擇性，造成氧化劑的有效傳輸距離減少 (Elovitz, 1999)。

3.9 臭氧與有機物間的質量傳送

臭氧的反應除了包含臭氧自解之外，還包含了與有機物的化學反應，因此一般純物理性的氣液質傳模式並不能完全適用。而且臭氧的氧化反應為非均相之化學反應，會受到反應及質傳兩種機制之影響，由於其反應性很高，所以一般臭氧

的反應過程常為質傳控制。又在質傳的過程中常伴隨著化學反應，所以質傳的速率會比在純物理性質傳時的速率為快。臭氧與有機物的反應是屬於雙成分不可逆二階反應，若把溶解的臭氧表示A與液相中的有機物B反應，其反應式如下所示(黃，2001)：



$$r_A = k_2 C_{ALb} C_{BLb}$$

$$r_B = \gamma_B r_A = \gamma_B k_2 C_{ALb} C_{BLb}$$

其中 r_A ：液相臭氧A的反應速率式

C_{ALb} ：液相臭氧A的濃度

C_{BLb} ：液相中的有機物B 的濃度

k_2 ：液相臭氧的反應速率常數

r_B ：液相中的有機物B 的反應速率式

γ_B ：液相中的有機物B 與液相臭氧A之反應之分子數比

假設臭氧在氣相中沒有質量傳送阻力，而且薄膜理論可以成立，此時質量傳送的阻力只發生於液膜之中，可推得下列質量平衡式：

$$\frac{D_{AL} d^2 C_{ALF}}{dx^2} - k_2 C_{ALF} C_{BLF} = 0$$

$$\frac{D_{BL} d^2 C_{ALF}}{dx^2} - \gamma_B k_2 C_{ALF} C_{BLF} = 0$$

此兩條聯立微分方程式無法求得其解析解，需利用數值方法來求解。

3.10 Bubble Column 中的質量傳輸理論

Cho 及 Wakao (1988)探討揮發性有機物之揮發情形，其內容主要是描述將氮氣通入一具備恆溫裝置之反應管柱，氮氣以曝氣方式(經由散氣盤，形成氣泡)進入反應管柱，即為Bubble Column，並與管柱中溶液反應。該研究管柱中的溶液來自五種有機溶質— benzene、carbon tetrachloride、chloroform、1,2-dichloroethane、1,1,2-trichloroethane 以及氧氣(O₂)，進而求得其液體及氣體在Bubble Column中之體積質量傳輸係數。該模式假設如下：若液體在批次Bubble Column 中為完全混

合，揮發性的有機溶質由液體傳送到氣泡並以柱塞流(Plug flow mode)在管柱中上昇，取質量平衡後可得：

$$u_G \frac{dC_G}{dx} - K_L a \left(C_L - \frac{C_G}{H} \right) = 0$$

其中 u_G ：界面氣體流速

C_G ：有機物之氣相濃度

C_L ：有機物之液相濃度

$K_L a$ ：總體積質傳係數

H ：有機物之無因次化亨利定律常數

x ：管柱軸向長度變數

其邊界條件為 $C_G=0$ at $x=0$ 至於液相中則為連續流完全混合反應(CFSTR)，取質量平衡後可得：

$$V_L \frac{dC_L}{dt} = -K_L a V \left(C_L - \frac{(C_G)_{av}}{H} \right)$$

初始條件為 $C_L=C_{L0}$ at $t=0$ ，其中 $(C_G)_{av}$ 為溶質在管柱中的平均氣相濃度，可由下式求得

$$(C_G)_{av} = \frac{1}{x} \int_0^x C_G dx$$

定義亨利定律常數為：

$$H = \left(\frac{C_G}{C_L} \right)_{\text{equilibrium}}$$

上述方程式可解為：

$$-\ln \frac{C_L}{C_{L0}} = \frac{F_G H t}{V(1 - \epsilon_G)} \left[1 - \exp \left(-\frac{K_L a V}{H F_G} \right) \right]$$

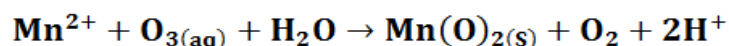
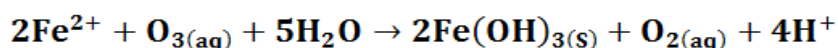
當 $K_L a V / (H F_G) > 5$ 時，上式可改為：

$$-\ln \frac{C_L}{C_{L0}} = \frac{F_G H t}{V(1 - \epsilon_G)}$$

上式與 Mackay *et al.* (1979) 以不同有機溶質測定 Henry's Law 的方程式是相同的。

3.11 鐵及錳之金屬氧化

臭氧具強氧化力，可以將溶解於水中的還原性鐵(Fe^{2+})、錳(Mn^{2+})氧化成 Fe^{3+} 及 Mn^{4+} 的氫氧化物，因此可以增加混凝沉澱的效果，學者Langlais等人指出氧化鐵、錳所需的臭氧劑量分別為Fe (0.43 $\text{mgO}_3/\text{mg Fe}$)及Mn (0.88 $\text{mgO}_3/\text{mg Mn}$)，但若水中含有機物或其他會消耗臭氧之物質，則需將臭氧劑量提高，才能有效的將鐵、錳氧化。但若添加過量臭氧劑量，於臭氧氧化錳的過程中則會導致高錳酸鹽的形成，使的水中出現淡紅色的現象。此外，臭氧氧化鐵及錳的過程，pH亦為相當重要的控制參數，與水中鐵反應需將pH值控制6-9 間，但與錳反應則需調整pH值為8，才能達到最佳的效率(Langlais *et al.*, 1991)。下列為反應方程式：



3.12 國內外相關執行情形

添加不同臭氧劑量對 MTBE 之影響

文獻指出在pH 值為8，MTBE 初始濃度為480 $\mu\text{g/L}$ 時，比較低臭氧劑量(1 mg/min)及高臭氧劑量(2.5 mg/min)對MTBE 去除效果之影響。如圖3-6所示，當臭氧劑量越高時，氧化MTBE 的效果越佳(楊，2003)，此文獻可供本研究臭氧劑量的參考。

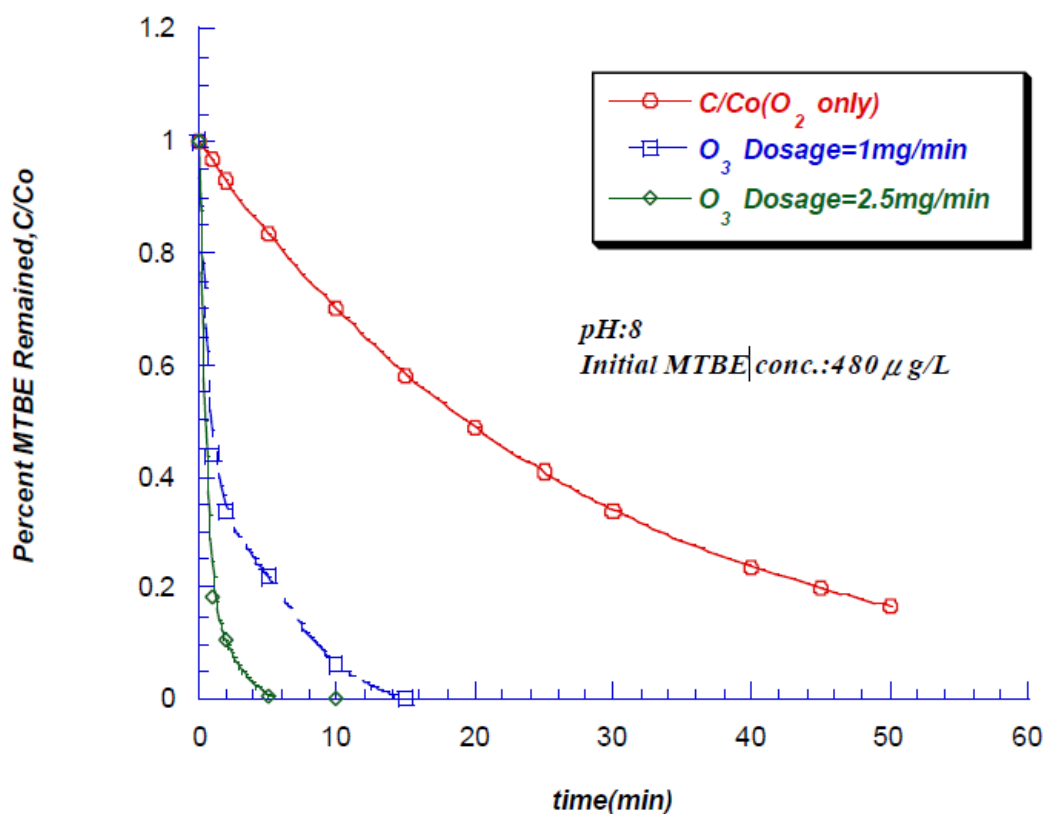


圖 3-6 不同臭氧劑量下 O_3 對 MTBE 之氧化動力(楊，2003)

MTBE 濃度對臭氧氧化MTBE效率之影響

在臭氧劑量為 2.65 mg/min 、且不改變 pH 之下(pH 為 5.75)，比較 MTBE 濃度分別為 $360 \mu\text{g/L}$ 及 $97 \mu\text{g/L}$ 對 MTBE 去除率的影響，結果如圖 3-7 所示，當 MTBE 濃度越高時，臭氧對 MTBE 的去除率也就越佳(楊，2003)，此文獻可供本研究臭氧處理不同濃度污染物的參考。

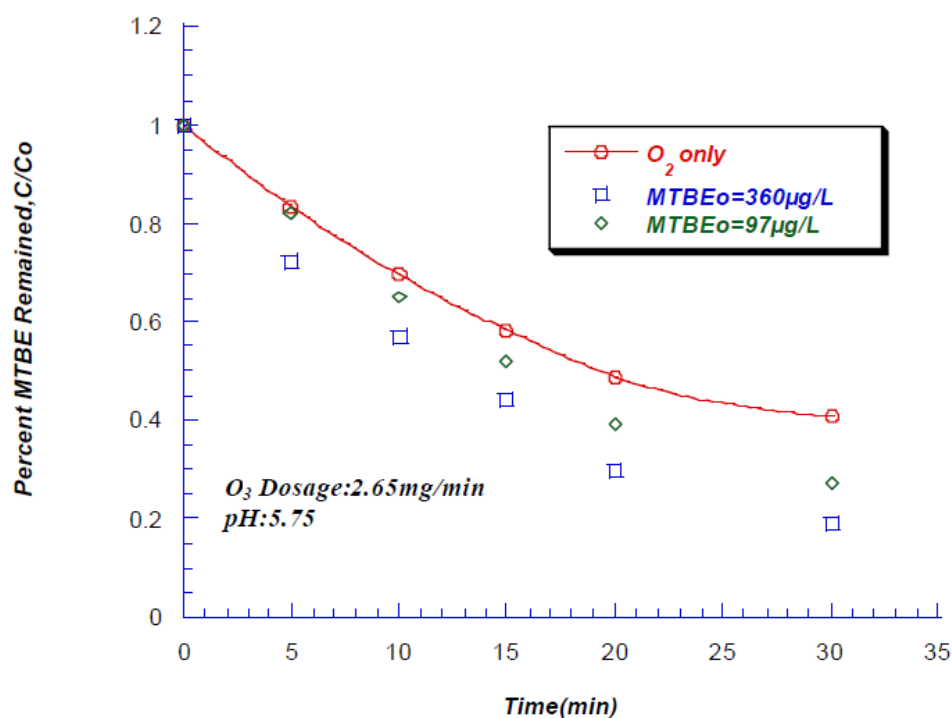


圖 3-7 不同 MTBE 濃度下 O₃ 氧化 MTBE 之氧化動力(楊，2003)

以不同臭氧濃度處理土壤管柱中甲苯

臭氧的濃度 28.5 ppm，以觀察臭氧濃度對於處理土壤中之甲苯有何影響。圖 3-8 為 28.5 ppm 時之甲苯出口濃度分布圖。圖 3-8 也顯示出流量較大，在偵測出最高濃度之後在相同的時間點下，流量快的會有比較好的效果。較大的流量也能偵測出比較高的最大吸光值。由圖 3-9 至圖 3-11 中，結果顯示以比較高的臭氧濃度來處理土壤中的甲苯時，兩者速率相差不多，但低臭氧濃度的效率會較好一些(余，2008)，此文獻證實以臭氧處理通氣層污染物的可行性。

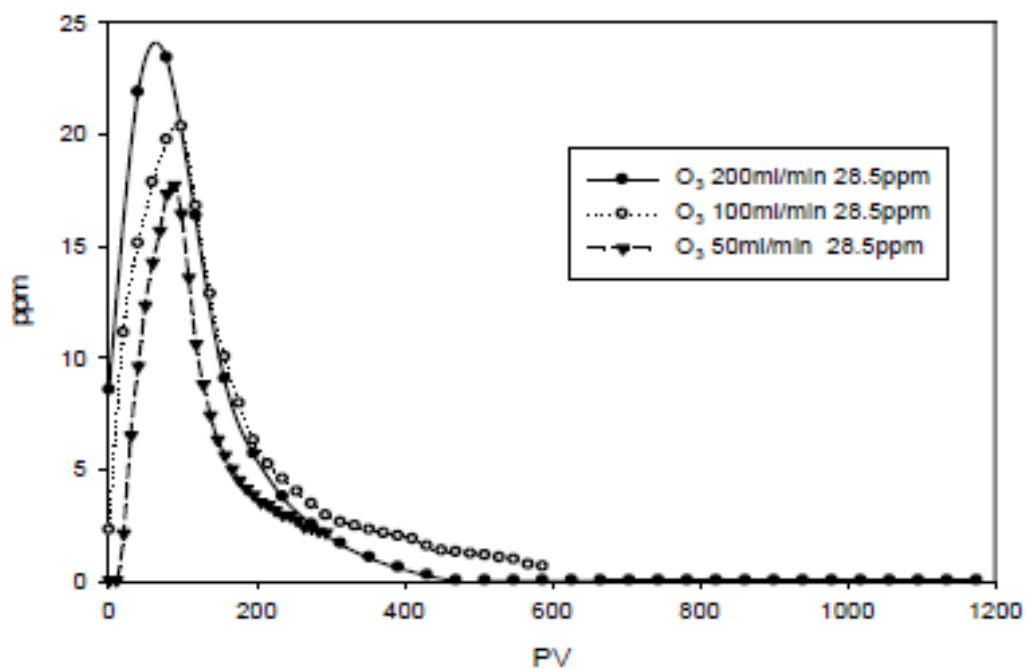


圖 3-8 不同臭氧流量下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖(余，2008)

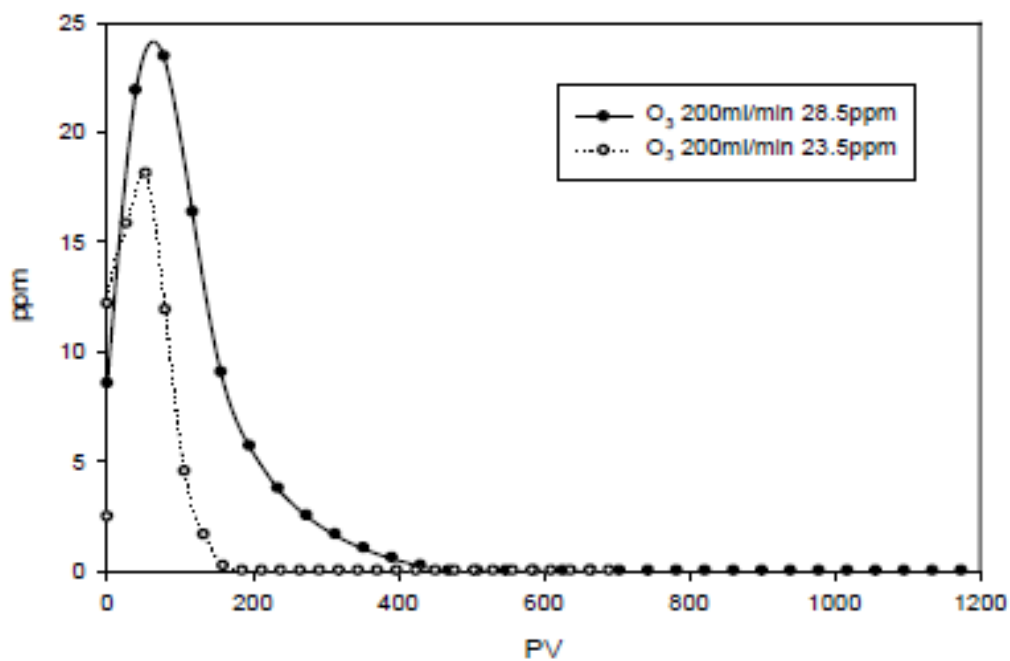


圖 3-9 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖(余，2008)

實驗條件：土壤粒徑為0.475~1 mm、土壤含水率為8%，臭氧流量200 mL/min，初始濃度為28.5 ppm、23.5 ppm，甲苯添加量為1 mL。

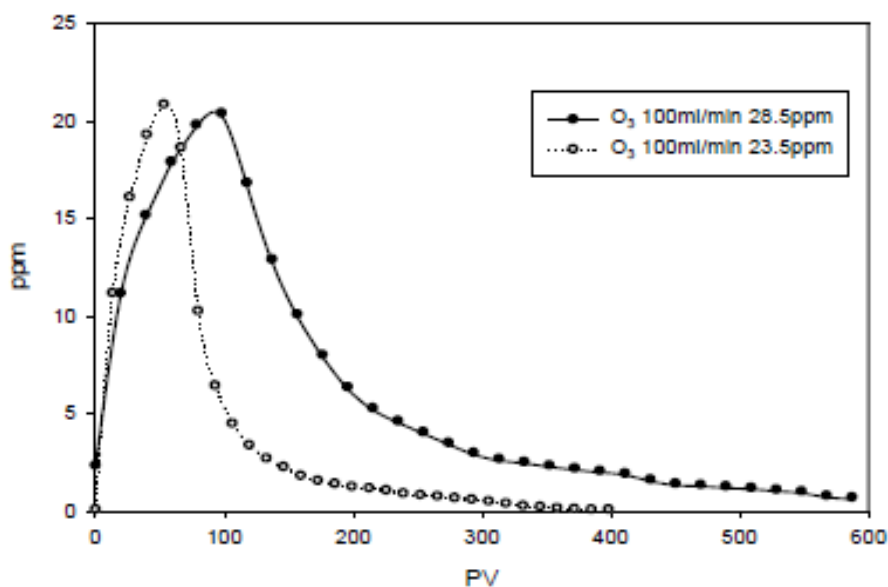


圖 3-10 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖
(余，2008)

實驗條件：土壤粒徑為0.475~1 mm、土壤含水率為8%，臭氧流量100 mL/min，初始濃度為28.5 ppm、23.5 ppm，甲苯添加量為1 mL。

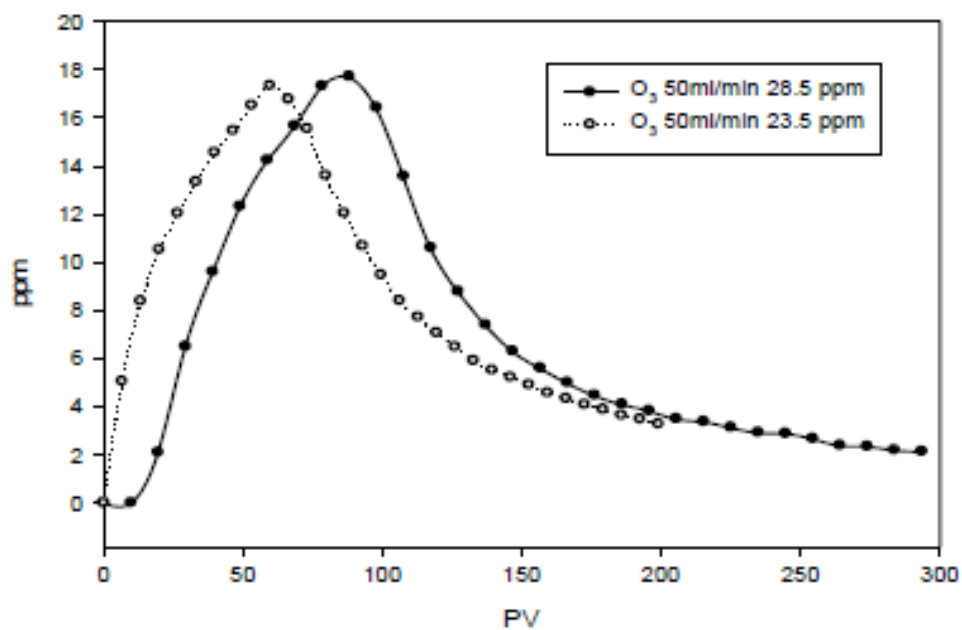


圖 3-11 不同臭氧濃度下土壤管柱出口之氣相甲苯在不同 PV 時之濃度分佈圖
(余，2008)

實驗條件：土壤粒徑為0.475~1 mm、土壤含水率為8%，臭氧流量50 mL/min，初始濃度為28.5 ppm、23.5 ppm，甲苯添加量為1 mL。

不同pH 系統對臭氧氧化 -CBA 影響

Yao and Haag (1991) 的研究結果顯示

-CBA 對氫氧自由基($\cdot\text{OH}$) 具有較高的反應速率，而臭氧對

-CBA 具有極低的反應活性，因此

-CBA 當作臭氧是否產生 $\cdot\text{OH}$ 的化學探針(Probe compound)。文獻指出初始濃度為2.0 mg/L 之

-CBA 以臭氧進行氧化，在不同時間其臭氧和

-CBA 的濃度變化，系統pH值5.3及6.7的狀況下分別如圖3-12(a)和(b)以及圖3-13(a)和(b)所示。臭氧氧化

-CBA 的氧化率會隨pH 值上升及臭氧濃度的提高而變快，當pH 值越高，臭氧分解速率則越快。臭氧在高pH值的水溶液系統中，會因較高濃度的 $\cdot\text{OH}$ ，導致臭氧分解速率越快 (陳氏，2005)，此文獻可以瞭解pH值對臭氧氧化效率的影響。

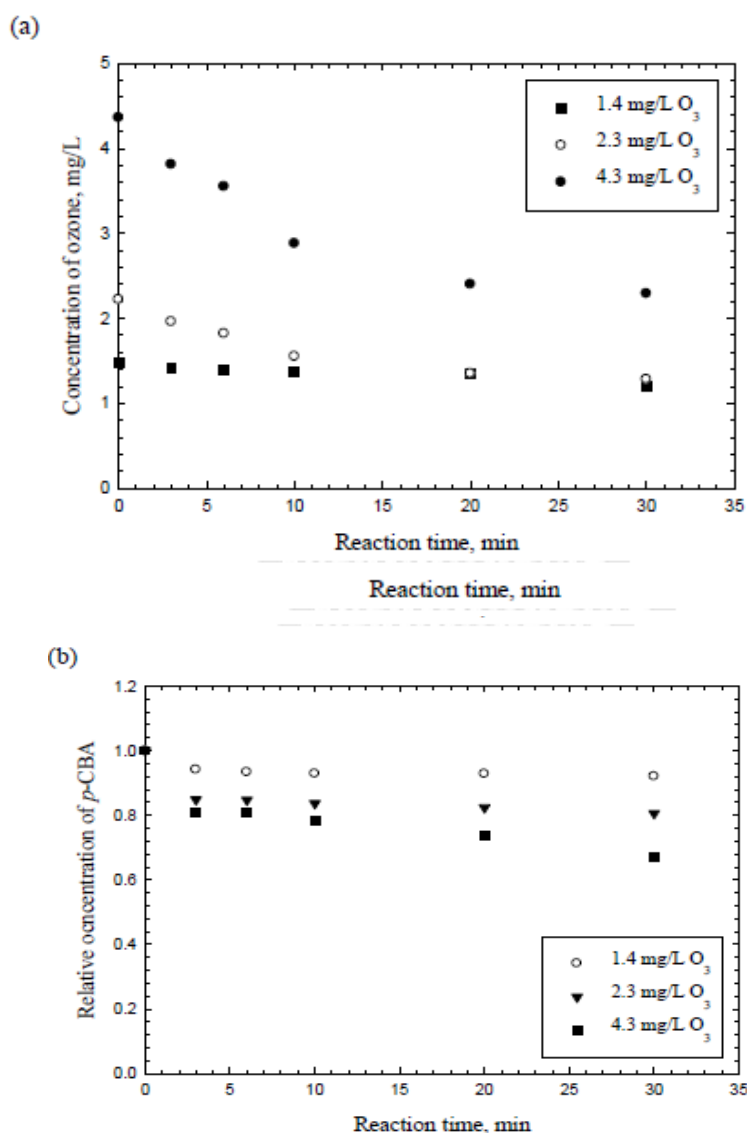


圖 3-12 臭氧氧化 *p*-CBA 之反應 (a)臭氧濃度變化；(b) *p*-CBA 濃度變化。

其中系統pH = 5.3，*p*-CBA = 2 mg/L(林，2010)

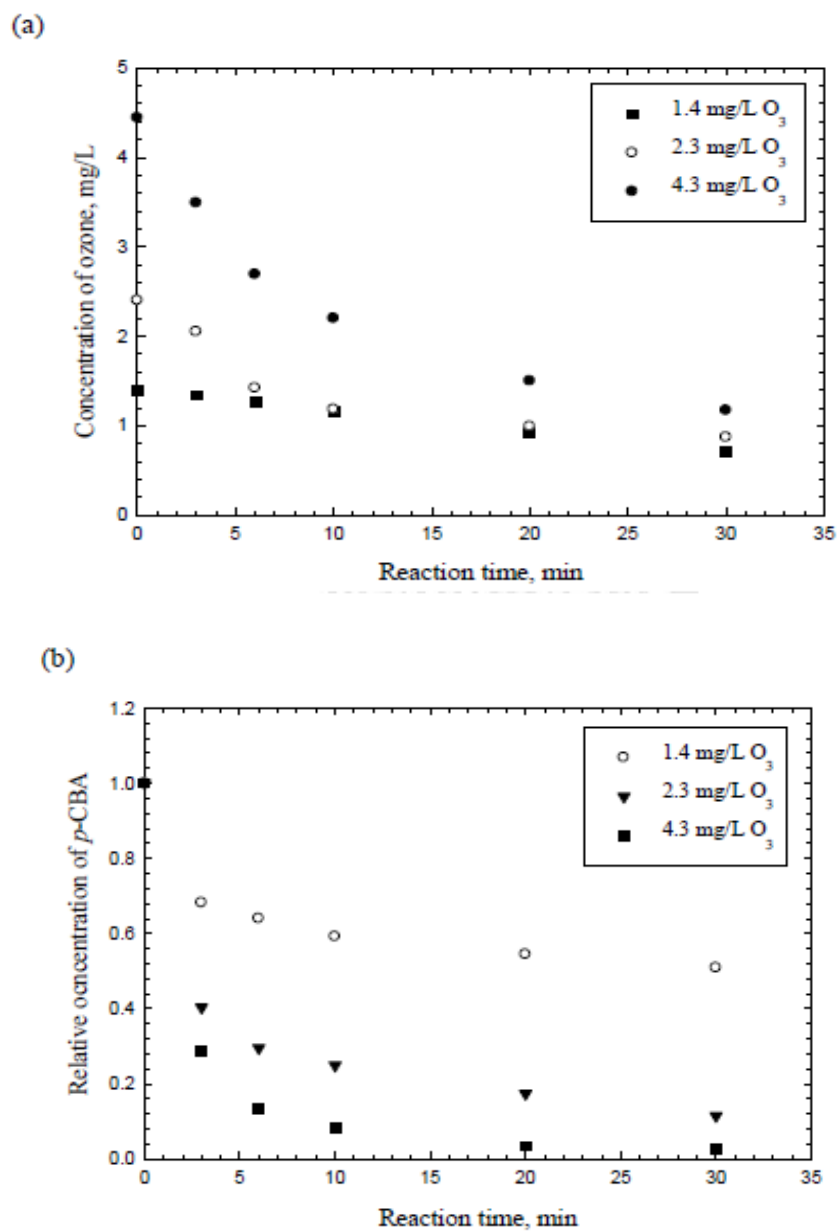


圖 3-13 臭氧氧化 *p*-CBA 之反應 (a)臭氧濃度變化；(b) *p*-CBA 濃度變化。

其中系統pH = 6.7，*p*-CBA = 2 mg/L(林，2010)

溶解相TCE 水溶液之去除實驗

根據圖3-14中可以瞭解到當使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化時，其在pH 6.6 情況下之效果有限。另外在相同pH 值狀態下，分別使用臭氧之微米氣泡、空氣之微米氣泡及氮氣之微米氣泡來進行去除實驗時，在第140 分鐘時TCE之去除效果分別為92 %、80 %及76 %，皆高於使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法的52 %，而當使用臭氧之微米氣泡時，其TCE去除效果約為92 %更優於其它氣體之微米氣泡 (楊，2012)。

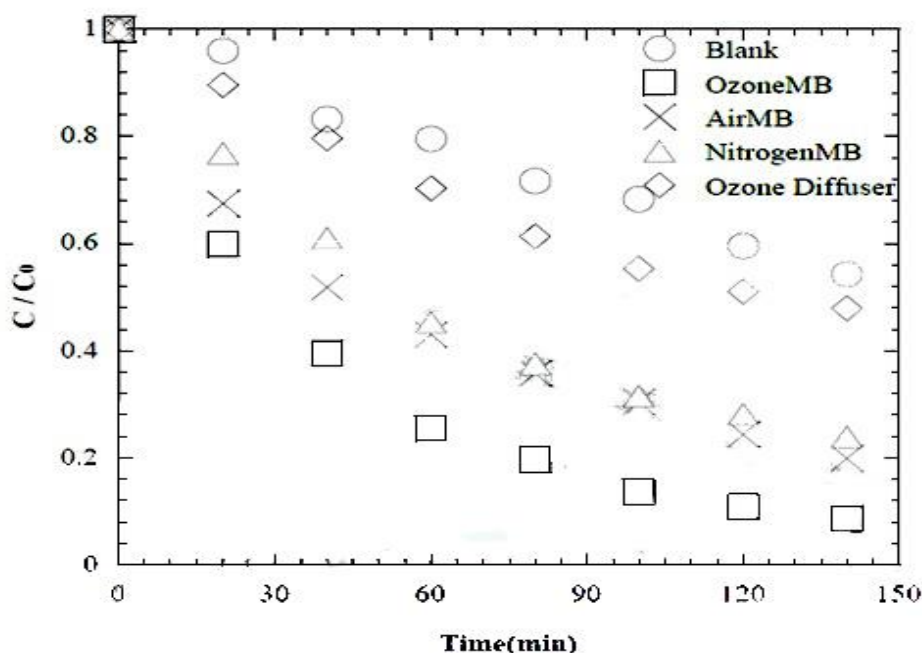


圖 3-14 在 pH 6.6 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)

(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為1513.4 ppm；Ozone Diffuser，氣相臭氧濃度為1304.6 ppm；臭氧、空氣及氮氣之氣體流量為14 mL/min)

文獻指出當在pH 3.0 狀態下使用傳統散氣盤法來進行臭氧氧化法時，於第140 分鐘時之去除效果約為78 %；而使用氮氣之散氣盤實驗時，則在第140 分鐘時之去除效果約為59 %；使用氮氣之微米氣泡實驗時，在第140 分鐘時之去除效果更高達96%；最後使用臭氧之微米氣泡實驗時，其在第100分鐘時其對TCE 之去除效果更高達100 %，遠比其它實驗時間縮短40 分鐘，如圖3-15所示 (楊，2012)。

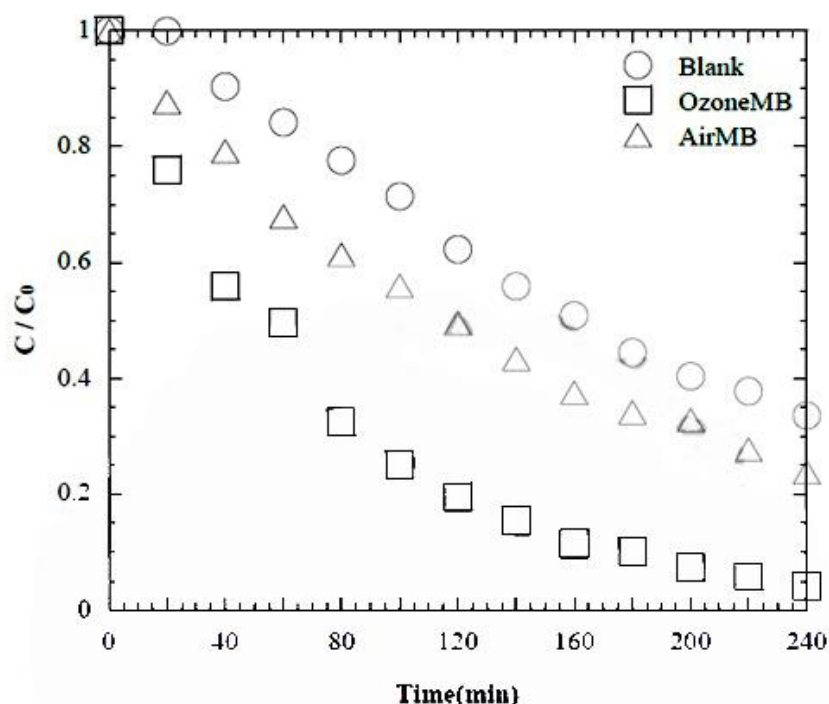


圖 3-15 在 pH 3.0 狀態下溶解相 TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)
(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為671.8 ppm；Ozone Diffuser，氣相臭氧濃度為642.3 ppm；臭氧、空氣及氮氣之氣體流量為14 mL/min)

不管在pH 3.0 或者 pH 6.6 狀態下，只要是使用微米氣泡法來進行去除水中 TCE 之實驗，其去除效果皆比傳統散氣盤法好而且更快。最後比較不同pH 值之實驗結果後，更發現當在pH 3.0狀態下使用臭氧氣體來去除水中TCE 之效果皆比 pH 6.6 來的更佳 (楊，2012)。

含NAPL 相TCE 水溶液之去除實驗

由圖3-16得知，當使用自然揮發法時，在第240 分鐘時之去除效果為67 %。而使用臭氧之微米氣泡及空氣之微米氣泡時，在第240 分鐘時之去除效果則分別為96 %及76 % (楊，2012)。

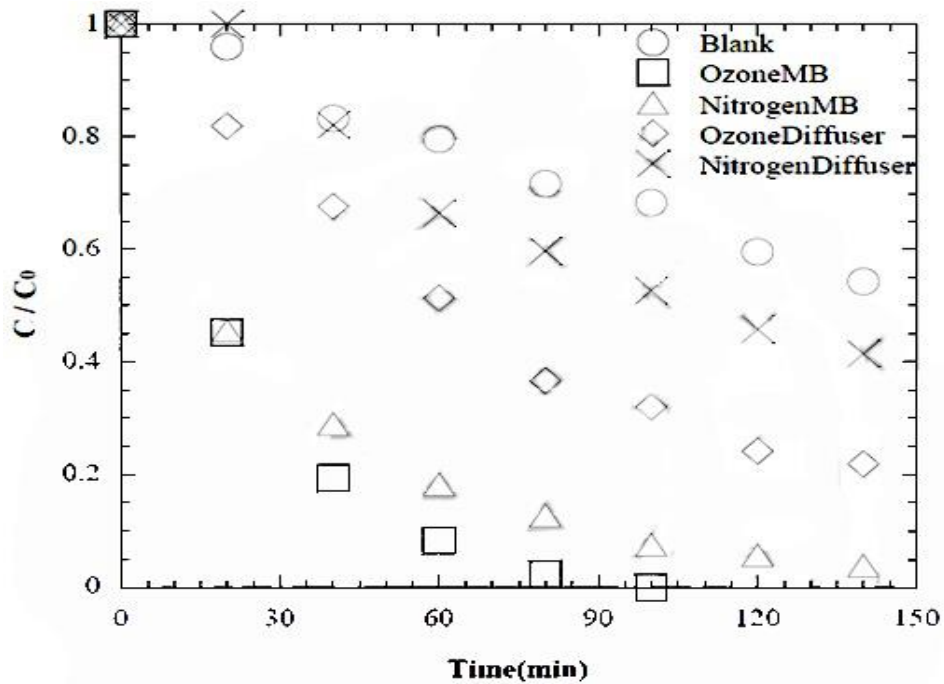


圖 3-16 在 pH 6.6 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)
(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為1314.1 ppm；臭氧及空氣之氣體流量為14 mL/min)

由圖3-17中發現當實驗為進行氮氣之散氣盤實驗與臭氧之散氣盤實驗時，使用臭氧之微米氣泡時，在第140分鐘時之去除效果已經達到100%，其去除時間比其它實驗提早了 100 分鐘。因此根據使用微米氣泡法與傳統散氣盤法來去除溶解相TCE 及NAPL TCE 兩者實驗後，瞭解到使用微米氣泡來去除揮發性有機物如TCE有著相當好的效果，其去除率都大於70%，甚至於高達100% (楊，2012)。

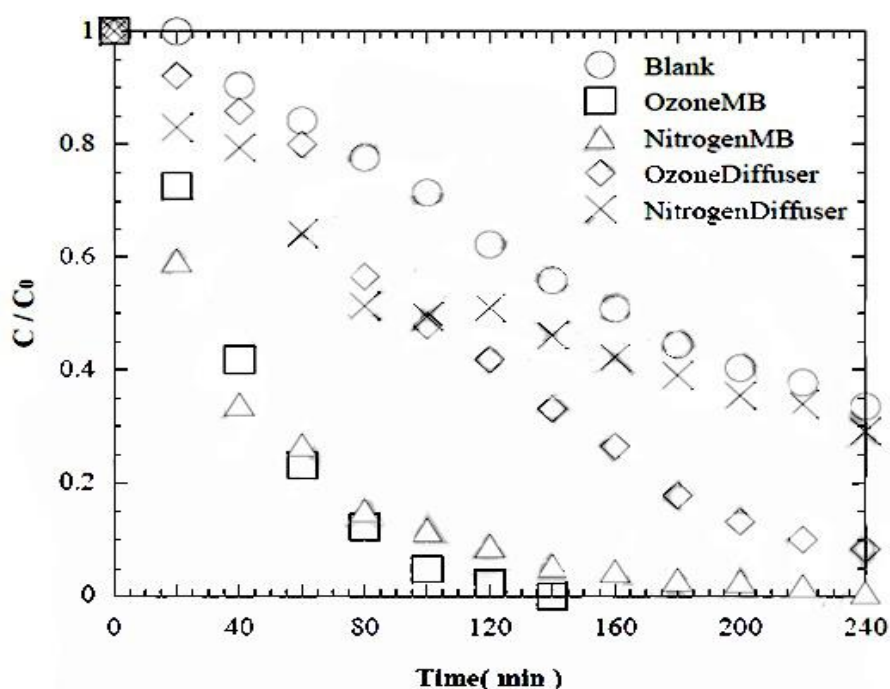


圖 3-17 在 pH 3.0 狀態下 NAPL TCE 之去除趨勢圖(楊，2012)
(Blank，採自然揮發法；OzoneMB，氣相臭氧濃度為671.8 ppm；Ozone Diffuser，氣相臭氧濃度為642.3 ppm；臭氧及氮氣之氣體流量為14 mL/min)

使用含空氣、氮氣及臭氧之微米氣泡不管在pH 3.0 或者 pH 6.6 狀態下，其去除效果都是使用微米氣泡法最佳。當在pH 3.0 狀態下使用臭氧之微米氣泡來去除含NAPL 相TCE 水溶液之效果皆比pH 6.6 來的更好，例如使用臭氧之微米氣泡法在pH 3.0 狀態下，其在第140 分鐘時之去除效果為100%；反觀之在pH 6.6 狀態下，需在第240 分鐘時之去除效果才能達到96 %。而且在pH 3.0 狀態下之實驗時間比在pH 6.6 狀態下之實驗時間更整整提早了100分鐘，更加證明了使用臭氧之微米氣泡法之可行性 (楊，2012)，此文獻可以瞭解臭氧氣泡顆粒大小對污染物之去除效率影響程度。

四、研究方法及過程

本試驗計畫之研究架構如圖 4-1 所示，研究初期分為兩部份：實驗室規模的土壤與地下水的環境建立與臭氧注氣系統建立。土壤與地下水的環境部份會先進行質地分析、pH 值、ORP、導電度，以瞭解土壤及地下水基本背景狀況。

由於文獻中指出臭氧注氣法均有臭氧尾氣的現象與處理費用昂貴，而此技術成熟穩定的歐美國家在許多場址均使用 SVE 控制其多餘的臭氧尾氣。研究初期將使用連續式的注氣方式探討最佳注氣時間以及流量，降低整治成本與風險。得到最佳操作條件後，將進行批次式臭氧注氣試驗並評估臭氧注氣法之成效。

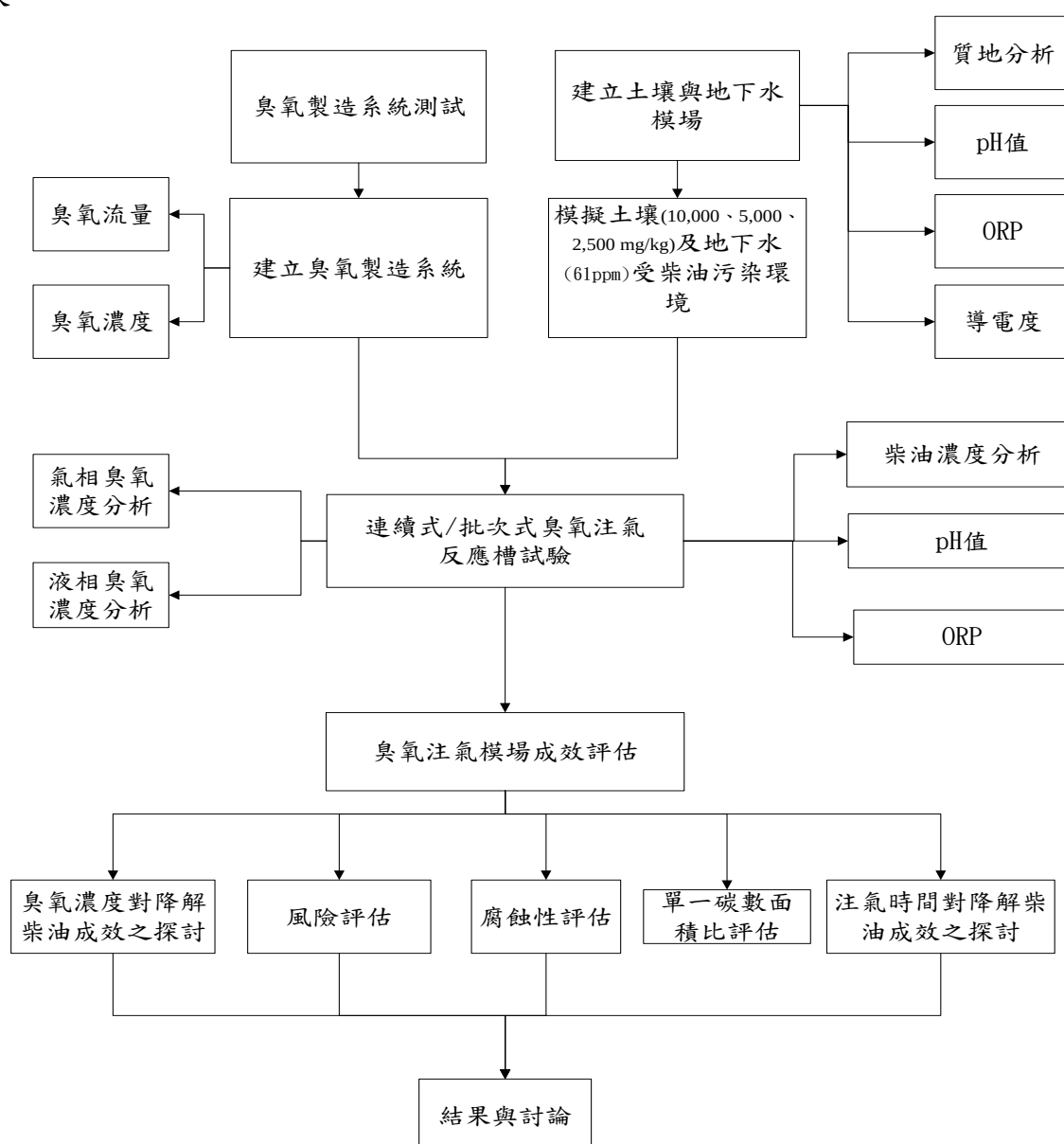


圖 4-1 本試驗計畫研究架構圖

4.1 臭氧注氣系統建立

本研究的臭氧注氣系統與土壤及地下水實驗模場已經設置完成，試驗所使用的臭氧是首先利用氧氣製造機產生氧氣，再經過臭氧製造機（EMEC, OXL-50）採用石英管放電方式，將含有氧分子的氣體通入石英放電管中，通入電壓使氧氣形成臭氧，本試驗之設備配置如圖4-2所示，各單元簡述如下：

1. 氧氣製造機：使用富氧膜兩側氣體壓力差作為推動力，利用混合氣體對於富氧膜的滲透速度不同，進而達到氣體分離以提升氧氣純度的目的。
2. 臭氧產生機(OXL-50)：外型尺寸1700 (H) x 700 (W) x 500 (D) mm，使氧氣通過石英放電之真空管，通入高壓變壓器來產生臭氧。
3. 空壓機：利用空壓機使臭氧壓力增加，進行探討各壓力之試驗。
4. 純氧流量計：利用流量計來測試氧氣流量。
5. 流量調節計：利用調節計來調整不同臭氧濃度與流率。
6. 臭氧注氣反應槽：反應槽體積約為100公升，材質為高密度聚乙烯(HDPE)。
7. 碘化鉀吸收瓶：用以定量臭氧產生之臭氧產量及反應槽出流氣體中之臭氧濃度。
8. 三向閥：控制氣流方向。
9. 管線：氣流管線之材質為高密度聚乙烯(HDPE)，水流管線則為聚乙烯。
10. 溶液之配製：
 - (1) 碘化鉀吸收液(2%)：取20 g 碘化鉀(KI)加二段水至1 L。
 - (2) 2N 硫酸(H_2SO_4)：取56 mL 濃硫酸，加二段水至1 L。
 - (3) 0.1N 硫代硫酸鈉($Na_2S_2O_3$)：取24.8 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 加二段水至1 L。

以上配製之溶液用以定量臭氧機之臭氧產量及反應瓶出流氣體中之臭氧濃度。

本研究將利用臭氧製造系統測試建立各參數，以 Soil oxidant demand (SOD) 加入計算當中。

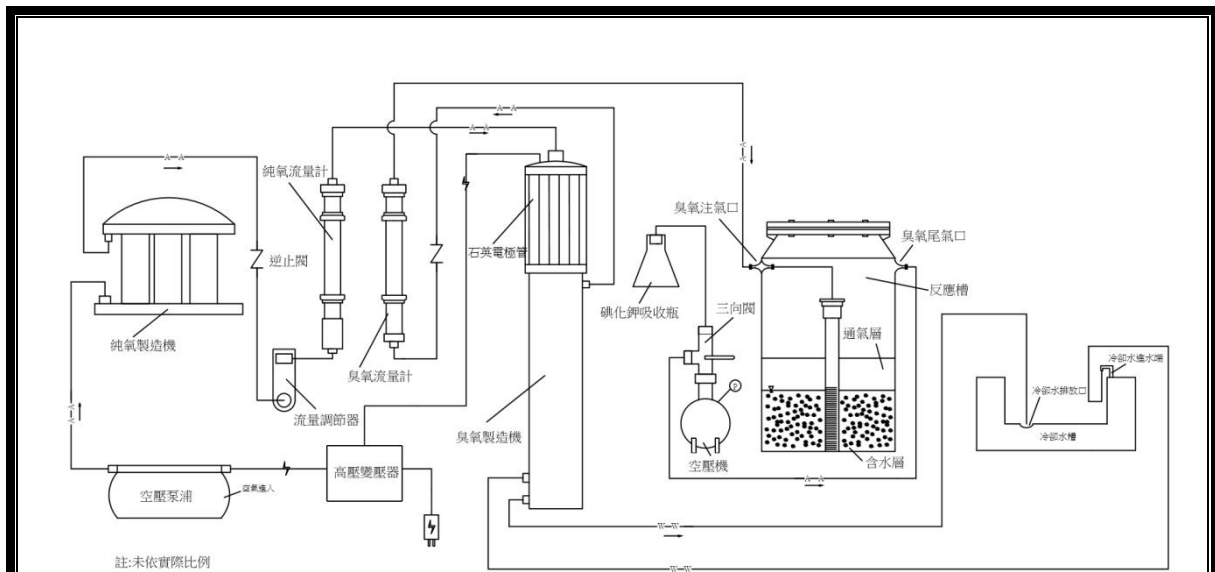


圖 4-2 本計畫臭氧注氣試驗流程圖

4.1.1 臭氧注氣系統各單元簡述

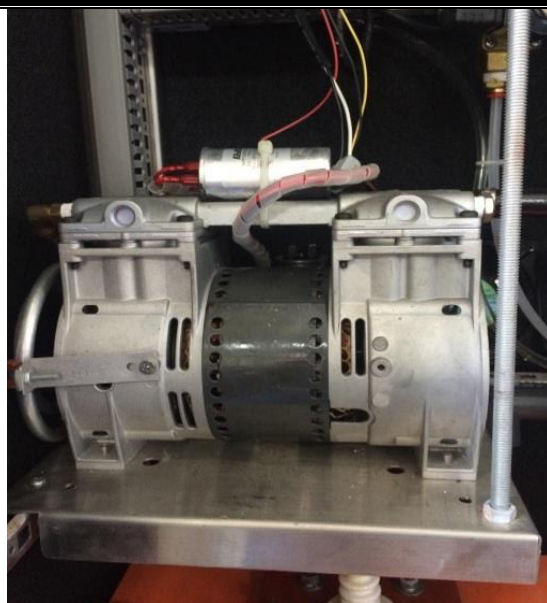
臭氧注氣系統的中重要設備單元包括高壓變壓器、空壓機、氧氣製造機、放電管等，其原理及照片圖分別簡述如下。

高壓變壓器：當氧氣進入放電管後，高壓變壓器利用電磁感應的原理使高壓變壓器開始放電。



圖 4-3 高壓變壓器構造圖

空壓機：可將外界的空氣吸入後進入氧氣製造機。



氧氣製造機：機內使用富氧膜兩側氣體壓力差作為推動力，利用混合氣體(空氣)中氮氣與氧氣對於富氧膜的滲透速度不同，進而達到氣體分離以提升氧氣純度，之後將氧氣通



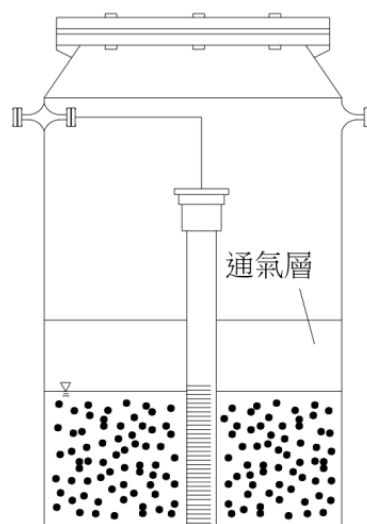
放電管：高壓進入放電管內的石英電極管，石英電極管底端的鋁管會開始產生放射性的放電，當氧氣經過高壓放電後會使氧氣電離成等離子體，進而生成臭氧。



圖 4-6 放電管構造圖

4.2 土壤與地下水模場建立

土壤與地下水模場是為了模擬加油站柴油類儲油槽因長年埋設於地底中，管線或其本身受到腐蝕與破損等原因造成柴油洩漏，導致周圍土壤受到污染之情形。為此本計畫於朝陽科技大學設置實驗室規模土壤與地下水受柴油污染環境的模場，進行以臭氧注氣探討土壤及地下水中柴油污染濃度之變化。模場製作時，土壤及柴油逐層添加再以機械攪拌，並在中心置入 2 吋井管井篩，免去未來需重新開挖土壤才能置入注氣管件，地下水部分在完成污染土壤砂質層後添加水使其飽和。管砂，避免土壤阻塞篩縫且後以無污染土壤覆蓋污成模場之製作如圖 4-7 所示。



篩周圍鋪設 2-3 mm 石英仍能保有良好通氣性，最染土層並加蓋密封，即完示。

※非依實際比例

圖 4-7 土壤與地下水模場示意圖

在本計畫試驗期程中，模場預計會以臭氧注氣系統進行連續/批次式的整治，主要分為注氣時間與臭氧流量兩大試驗。並於每批次中以監測土壤與地下水柴油濃度以及臭氧尾氣為目的，探討臭氧流量、注氣時間等條件之改變對降解柴油成效、臭氧尾氣、臭氧產生腐蝕性之影響。

4.3 柴油分析方法

本研究對於水相中柴油之烷烴類($C_{14}\sim C_{22}$)，分析方法為氣相層析/火焰離子化偵測器檢測法(環保署檢所編號 NIEA W802.50B)，是使用氣相層析儀/火焰離子偵測器(GC/FID)，分析過程以前先以重量法精秤定量求出檢量線，再以二氯甲烷進行萃取之動作，利用高純度之二氯甲烷配合分液漏斗進行柴油的萃取，萃取時間為10分鐘換一次二氯甲烷，重覆上述步驟三次，再將收集好之萃取液以無水硫酸鈉過濾，以進行脫水之動作，接著由再由真空濃縮機進行樣品的濃縮，並取1 μ L注入氣相層析質譜儀(GC/FID)分析。土壤部分則使用環檢所公告的土壤中總石油碳氫化合物檢測方法(NIEA S706.61B)與超音波萃取法(NIEA 167.00C)進行檢測。超音波萃取使用丙酮/正己烷(1:1, v/v)進行萃取，並利用GC/FID進行濃度分析，觀察柴油污染物各成分之降解情形。

4.4 GC/FID 分析條件

層析管柱：Velocity-1 30 M x 0.25 mm x 0.1 μ m 100% Dimethyl Polysiloxane Product

載流氣體(N_2)流速：30 mL/min

注射埠溫度：330°C

偵測器溫度：330°C

起始溫度：50°C，持續 5 分鐘

升溫速度：50°C 以每分鐘 10°C 升梯度溫至 330°C

最終溫度：330°C，持續 7 分鐘

氬氣流速：30 mL/min

空氣流速：300 mL/min

注射方式：split (2:1)



圖 4-8 實驗室 GC/FID 實景圖

4.5 氣相臭氧濃度分析

本實驗中氣相臭氧濃度測定依照美國水及廢水標準檢驗方法第19版之 Ozone Demand / Requirement ; Semi-Batch Method。利用碘化鉀易被臭氧氧化而產生碘分子之特性，並以硫代硫酸鈉(Sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck) 滴定，藉此計算氣相中臭氧濃度。配置2 %之碘化鉀(Potassium iodide, KI, Merck) 800 mL 裝入氣體吸收瓶中，臭氧產生機需預熱10 分鐘後，將臭氧通入裝有碘化鉀溶液之氣體吸收瓶，通入固定時間臭氧，使得氣相中之臭氧充分被吸收，此時吸收瓶內碘化鉀之顏色，隨著臭氧量之增加，由最初的無色轉變為橘紅色至紅褐色，再使用經標定之0.5N 之硫代硫酸鈉滴定至無色。最後利用臭氧產率之計算公式求出單位時間之臭氧產率(mg-臭氧/min) 及臭氧機產生之臭氧濃度(mg-臭氧/L-Air)。

$$\text{臭氧產率} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \frac{\text{硫代硫酸鈉濃度(N)} \times \text{硫代硫酸鈉滴定體積(mL)}}{\text{通入氣體之時間(min)}} \times 24 \quad (8)$$

$$\text{臭氧濃度} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{硫代硫酸鈉濃度} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)}{\text{氣體流量} \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)}$$

4.6 液相臭氧濃度分析

液相中溶解性臭氧分析方法將採用採美國水及廢水標準檢驗方法第19版之Indigo Colorimetric Method 之方法分析。首先配製Indigo 儲備液(Stock solution)，則是先將770 mg 之Potassium Indigo trisulfonate ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$, Merck)及1 mL 的濃磷酸加入純水定量至1L。接著將配製好的Indigo儲備液取100 mL，裝入1L 定量瓶中，加入7 mL的濃磷酸及10 g 磷酸二氫鈉(NaH_2PO_4)最後以純水定量至1L，即為淺藍色之indigo 試劑。臭氧濃度分析步驟，先取10 mL 之Indigo 試劑於100 mL之定量瓶中，加入未經臭氧氧化之水樣並定量至100 mL，並利用分光光度計波長為600 nm 之吸光度值測定做為空白試驗(blank)，並以相同步驟量取10 mL之Indigo 試劑並取出臭氧氧化後之水樣。分析水樣中臭氧濃度勿大於0.3 mg/L，若大於0.3 mg/L時則必須先將水樣稀釋至適當倍數，再加入以裝有Indigo 試劑之定量瓶再予以量測。則可利用公式換算液相中之臭氧濃度：

$$\frac{\text{mgO}_3}{\text{L}} = \frac{\Delta A \times 100}{f \times b \times V}$$

ΔA ：空白值與水樣之吸收差值

f：0.42

b：石英管(cell)的透光長度(Path length)以公分計

V：水樣體積

4.7 自由基化學探針(p-CBA)分析

本研究採用的高壓液相層析儀(High performance liquid chromatography, HPLC, LC-20 ATV, Shimadzu, Japan)分析p-CBA，其分析管柱選用4.6 mm×250 mm，內徑5 μm (TSK-GEL ODS-100S, TOSOH, Japan)，偵測器為UV-VIS (SPD-20A, Shimadzu, Japan)，控制系統為Shimadzu 公司出產之CBM-20A型，介面軟體為Class-VP。並配有著一個高壓移動相幫浦。分析管柱溫度維持在25°C，吸收偵測UV波長為234 nm，流速為1 mL/min，分析時間為25 min。實驗移動相流洗液比例為45% 10mM H_3PO_4 和55%甲醇，同時以0.45 μm 濾膜過濾流洗液及樣品。空氣中先曝一定的臭氧於1 升去離子水的反應瓶中，同時配置濃度2 mg/L 的p-CBA、8 $\mu\text{g/L}$ tert-Butanol (8×10^{-5} M)，並加入磷酸緩衝溶液

($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SHOWA, Japan), 調整pH 值。由於p-CBA 對 $\cdot\text{OH}$ 具有高反應速率, 而對ozone 擁有極低的反應活性, 所以實驗選用p-CBA 做為反應劑。tert-Butanol 為自由基的捕捉者(Scavengers), 可抑制p-CBA 與其它radicals 產生反應。p-CBA 分析方法係根據Rivera-Utrilla and Sanchez-Polo (2002), 然後採用HPLC分析, 依不同取樣時間將待測水樣10 mL 取出後過濾, 置入15 mL 的離心管內, 每次取1 mL 的樣品注入體積, 注入HPLC藉由UV 偵測器量測。

4.8 總有機碳分析 (TOC)

總有機碳測定是利用濕式氧化法有機碳分析儀, 型號為Aurora Model 1030, 分析技術為加熱之過硫酸鹽氧化法。此法的原理是利用非擴散性紅外線 (Nondispersive Infrared, NDIR) 偵測器, 直接偵測酸化及氧化過程中無機碳 (IC) 及有機碳 (OC) 所產生之 CO_2 濃度; 再以此反推TIC及TOC的濃度。在TIC反應過程中, 樣品預先加入磷酸 (H_3PO_4) 使樣品pH小於2, 再以高純氮曝氣, 使樣品中的磷酸鹽及過碳酸鹽分離出 CO_2 。隨著無機碳 (IC) 被偵測後, 樣品再加入過硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 溫度上升至 98°C , 進行偵測TOC反應。



圖 4-9 實驗室 TOC 分析儀器圖

4.9 土壤氧化劑需求量 (SOD)

在ISCO 之應用上, 當氧化劑注入地表中, 將有一部分氧化劑劑量與天然存在之有機質反應, 使氧化劑總消耗量超出氧化污染物所需之化學劑量, 此部分氧化劑消耗量稱為土壤氧化劑需求量(Soil oxidant demand, SOD), 另有文獻以天然氧化劑需求量(Natural oxidant demand, NOD)或總氧化劑需求量(Total oxidant demand, TOD)稱之(Haselow *et al.*, 2003)。

實驗設計以不同反應時間為影響因子，針對氧化劑在不同反應時間條件下探討土壤有機質的變化。土壤有機質的測定方法將利用重鉻酸鉀氧化法量測土壤總有機碳含量，再乘以轉換係數 1.723 計算得有機質含量。實驗以密閉小型模場中 100 g 的砂質壤土(Sand loam)為反應介質，曝臭氧時間分別為 1 min、5 min、10 min、30 min，注入臭氧後封桶 24 小時後進行採樣分析。

$$\text{有機碳(\%)} = \frac{(Fe_{blank} - Fe_{soil}) \times N \times 3 \times f \times 100}{\text{土壤重量}}$$

N : $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 之當量濃度

3 : C 之當量或毫當量

f : $K_2Cr_2O_7$ 氧化有機碳之比例

$$\text{有機質(\%)} = \text{有機碳(\%)} \times 1.724$$

4.10 風險評估

據文獻指出臭氧濃度超過 0.5 ppm 時對人體開始造成影響，在臭氧注氣過程中定期監測逸散出來的尾氣濃度包含臭氧及二氧化碳，並評估各參數之風險。

4.11 腐蝕性評估

據國外文獻指出利用臭氧氧化地下水中有機污染物時，當造成管材的鏽蝕，故本研究於模場中放置金屬測試片(Hull Cell 鐵片貼膜- 100 L x 65 W x 0.8 T mm)，在每一試驗完成參數求取後將金屬測試片取出，觀察其鏽蝕情形，並評估未來管材可能受到影響的種類。

4.12 經濟效益評估

臭氧比起液態的氧化劑成本的確較高，但氣態的臭氧相較於其他液態的氧化劑質傳方面較佳，具有同時處理通氣層與飽和層污染物的效果，本研究亦評估臭氧注氣適當的流量與注氣時間，不但降低成本，也提高整治成效。

4.13 個別石油碳氫化合物臭氧注氣前後降解之探討評估

柴油主要成分包括直鏈碳氫化合物(C10~C25)及支鏈碳氫化合物(如 Pristane 及 Phytane)，臭氧氧化過程中，針對個別石油碳氫化合物成分探討臭氧注氣前後的 GC 分析面積比(A/A_0)，以觀察各碳數的降解情形及效果。

4.14 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月 工作項目	年 月												備 註
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
土壤與地下水 模場設置	■					※							
設立臭氧注氣 試驗操作環境		■				※							
連續式臭氧 注氣試驗		■	■	■	■	■	■				※		
批次式臭氧 注氣試驗						※	■	■	■	■	■		
注氣時間對降 解柴油成效之 探討			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
臭氧流量對降 解柴油成效之 探討			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
風險評估								■	■	■	■	※	
腐蝕性評估								■	■	■	■	※	
成果報告撰寫										■	■	■	※
工作進度估計 百分比（累積數）	5%	10%	15%	20%	25%	30%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
預定查核點	期 中		完成連續式臭氧注氣試驗 進行臭氧流量與注氣時間對降解柴油之初步探討										
	期 末		進行臭氧注氣法之腐蝕性評估及風險評估 進行臭氧流量與注氣時間對降解柴油之影響探討 撰寫成果報告書										
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。													

五、結果與討論

5.1 模場背景調查

計畫試驗土壤及地下水取自台中港某場址，其土壤及地下水基本特性資料與柴油污染濃度如表 5-1 所示。土壤質地分析結果，砂粒 75%、粉粒 15%、黏粒 10%，屬於壤質砂土，相較於粉質及黏質土壤，砂質土有較好的通氣狀況。在模場完成建置後採集土壤樣品進行柴油濃度分析，從結果得知，土壤中柴油濃度約 1,600 mg/kg，而地下水柴油污染濃度約 45 mg/L，為了探討更高柴油污染濃度的臭氧降解效率，後續兩批試驗分別添加柴油至土壤及地下水中，分析結果土壤柴油濃度分別為 4,100 mg/kg 與 24,200 mg/kg，而地下水柴油污染濃度則為 190 mg/L 與 300 mg/L。

表 5-1 模場土壤及地下水基本特性與試驗濃度

土壤來源	台中港某場址		
質地分析	砂粒 (%)	粉粒 (%)	黏粒 (%)
(壤質砂土)	75	15	10
土壤密度	1.4~1.5 g/cm ³		
油品污染物	柴油		
土壤污染濃度	1,600 mg/kg (原始)、4,100 mg/kg、24,200 mg/kg		
地下水污染濃度	45 mg/L (原始)、190 mg/L、300 mg/L		

5.2 連續式臭氧注氣反應槽試驗

5.2.1 連續式臭氧注氣時間地下水氧化還原電位之探討

本研究以含臭氧的空氣流量設定為 18 L/min、臭氧流率為 2,374 mg/min 之條件，注氣於模場的 100 公升反應槽 1、5、10、20、30、60 分鐘進行臭氧降解地下水中柴油試驗，探討經過連續式曝氣臭氧後，污染地下水 ORP 變化結果如圖 5-1 所示。地下水初始值 ORP 為 -72.2 mV，氧化還原電位呈現負值，表示地下水中採樣時呈現厭氧狀態。經臭氧注氣 1 分鐘後氧化還原電位上升至正值，發現臭氧可以快速使地下水的氧化還原電位提高，氧化還原電位越高，氧化性越強，使污染物降解效率越快，如圖 5-1 所示在連續注氣 60 分鐘後 ORP 值有大幅提昇。

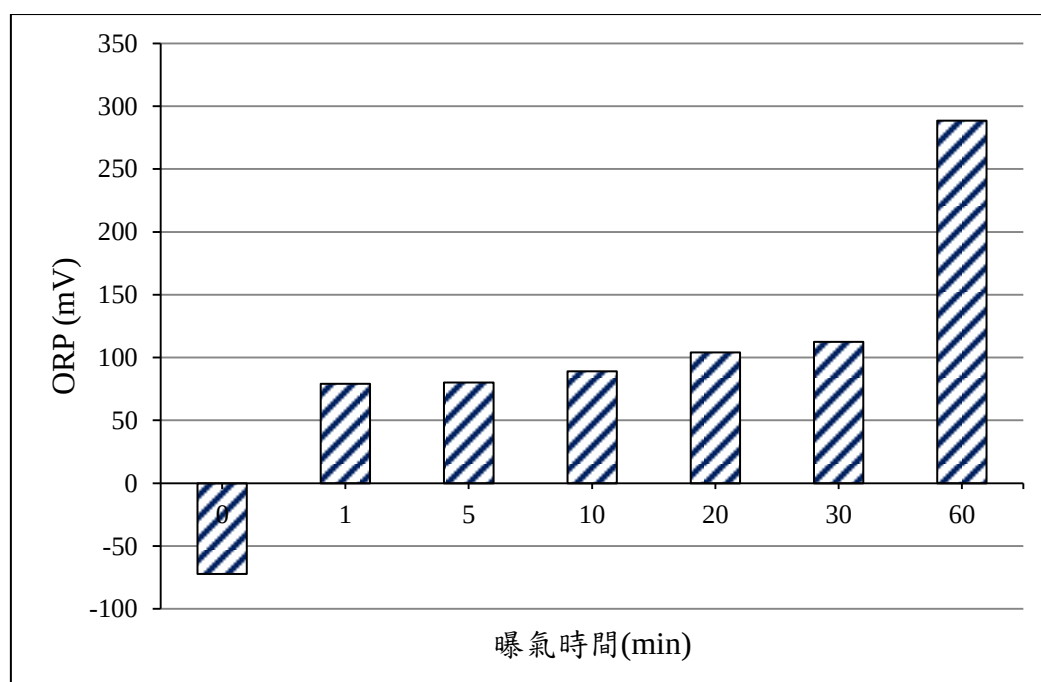


圖 5-1 連續式臭氧注氣對地下水 ORP 值之影響

5.2.2 連續式臭氧注氣對於飽和層中柴油之降解試驗

本研究欲探討此臭氧注氣系統針對對通氣層中土壤及飽和層地下水中柴油污染物的降解操作參數，故試驗規劃分為連續式注氣與批次式注氣兩種方式。首先在連續式臭氧注氣試驗上，對於飽和層地下水中柴油之降解試驗結果如圖 5-2 所示，連續性臭氧注氣試驗模場中地下水柴油污染濃度約 45 mg/L，在注入臭氧 1 小時後地下水的柴油濃度大幅下降，降解效率超過 90% 以上，因此選擇 1 小時設為為每一批次的注氣時間，後續進行批次式臭氧注氣降解飽和層中柴油之試驗。

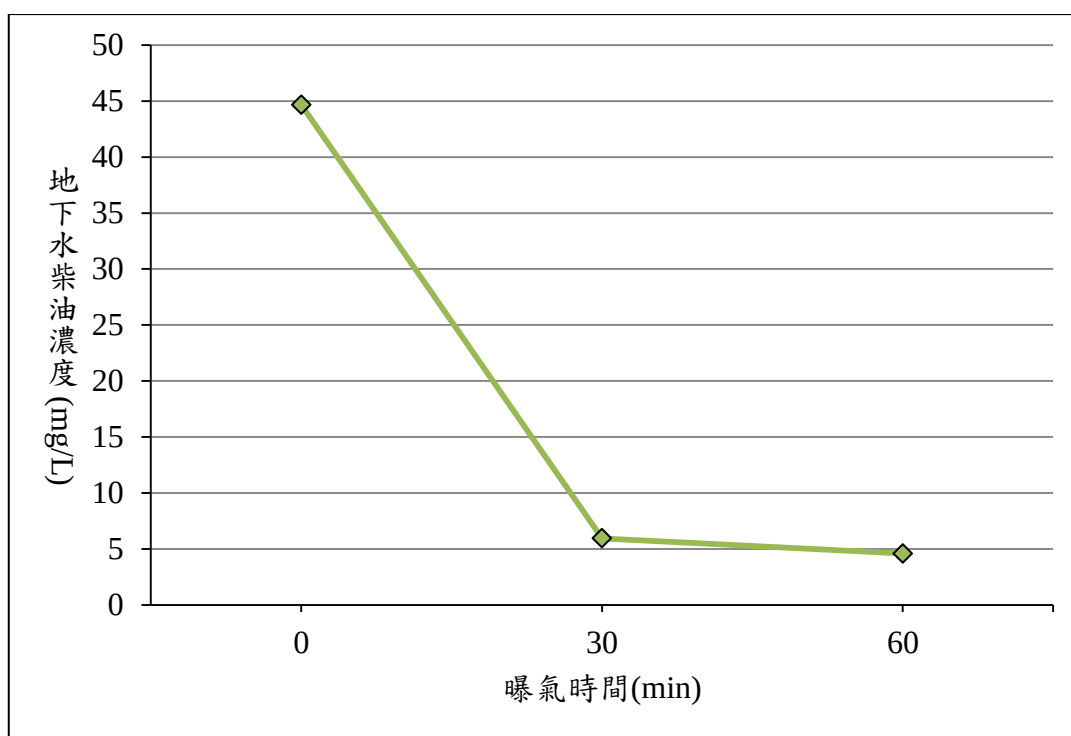


圖 5-2 連續式臭氧注氣降解飽和層中柴油之變化圖

5.2.3 連續式臭氧注氣對於未飽和層土壤中柴油之降解試驗

連續式臭氧注氣對於未飽和層土壤中柴油之降解試驗結果如圖 5-3 所示。連續性注氣臭氧試驗模場柴油土壤初始值約 1,600 mg/kg，圓筒狀反應槽中離中心注氣井篩的土壤採樣距離分別為 5 cm、15 cm、30 cm，連續曝氣臭氧五分鐘後土壤柴油濃度有明顯降解約為 1,100 mg/kg，連續曝氣 10 分鐘後 5 cm 與 15 cm 土壤濃度趨於穩定，在連續曝氣臭氧 60 分鐘後 5cm 與 15cm 土壤柴油濃度約降至 800 mg/kg 具有良好降解效果，即使距離 30 cm 所採集的土壤樣品，柴油污染濃度也可降至 1,200 mg/kg 以下。基於飽和層地下水及未飽和層土壤中柴油污染物的降解趨勢，故本計畫後續的間歇式批次臭氧注氣試驗將選擇 60 分鐘作為每批次的操作時間。

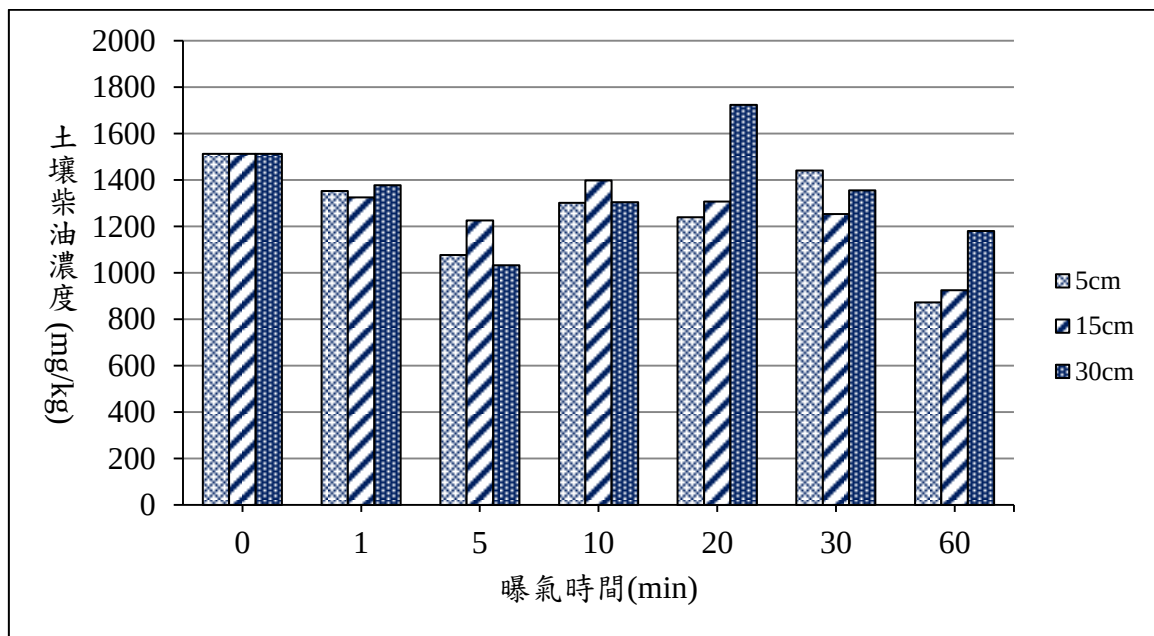


圖 5-3 連續式臭氧注氣降解未飽和層中不同距離柴油濃度之變化圖

5.3 間歇式臭氧注氣反應槽試驗

5.3.1 地下水中臭氧濃度與 pH 值

臭氧注氣系統中含臭氧的空氣流量設定為 18 L/min，臭氧流率則為 2,374 mg/min，當臭氧注入實場所採集的地下水中後，地下水中臭氧濃度可能受水中有機質的干擾，導致臭氧濃度分析值不穩定起伏不定，因此本試驗另以去離子水進行臭氧注氣試驗，探討本臭氧注氣系統在注氣的過程中可使水中保持多少的臭氧濃度，由結果得知本系統可使水中保持臭氧濃度約在 3 mgO₃/L，其結果如圖 5-4 所示。另外，由於文獻指出臭氧氧化有機物時，有機物會與所產生的氫氧自由基反應，而氫氧自由基會使水質鹼化，反之臭氧水解時會產出氫離子使水質酸化，由臭氧注氣降解飽和層中柴油污染物的試驗結果得知，在注入臭氧 1 小時後水體的水質酸化，臭氧曝氣時間與液相 pH 值關係如圖 5-5 所示。

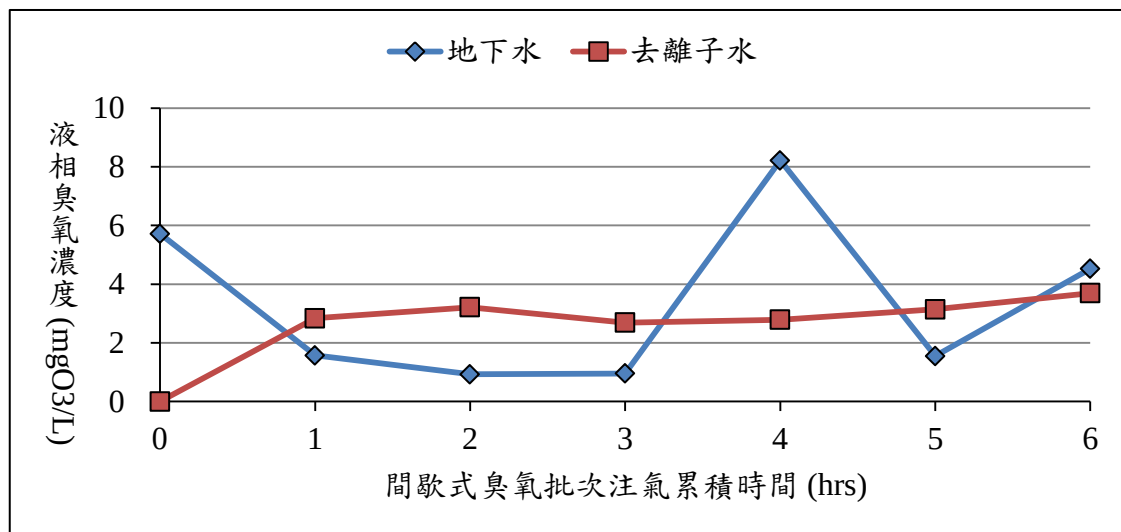


圖 5-4 臭氧注氣時間與液相臭氧濃度關係圖

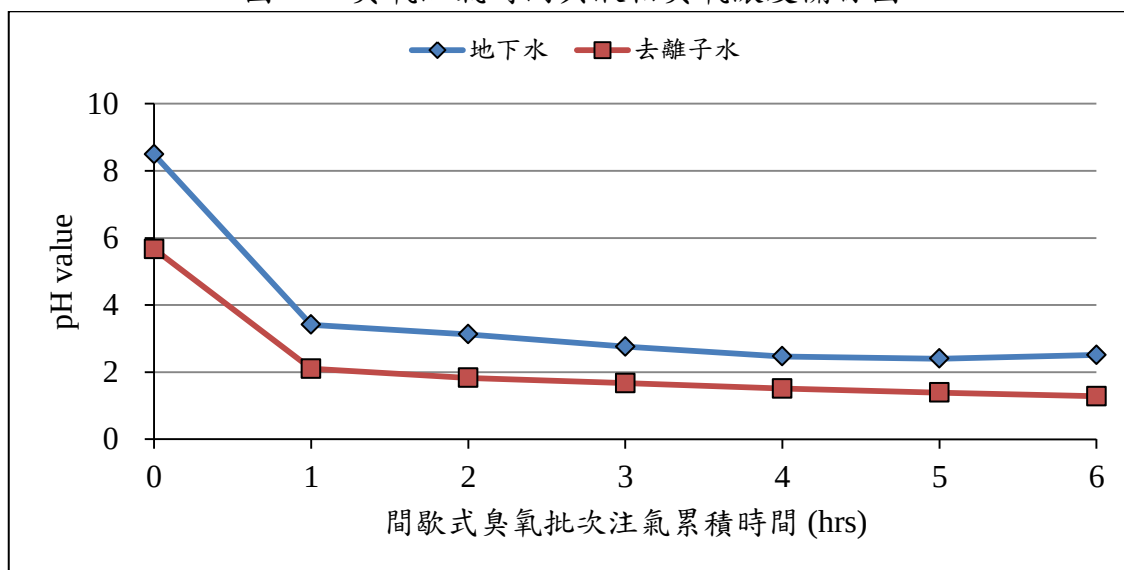


圖 5-5 臭氧注氣時間與液相 pH 值關係圖

5.3.2 批次式臭氧注氣時間地下水氧化還原電位之探討

本研究間歇式臭氧注氣以每批次注氣 1 個小時為基準，進行 6 批次臭氧降解地下水中柴油試驗，探討經過批次式注入臭氧後，污染地下水氧化還原電位(ORP)變化如圖 5-6 所示。結果顯示在連續注氣 1 小時後即有較高的氧化能力，因此後續選擇以注氣 1 小時停置 23 小時為每批次進行試驗，由結果得知以間歇式批次注入臭氧 1 小時即能維持地下水有穩定較高的氧化還原電位。

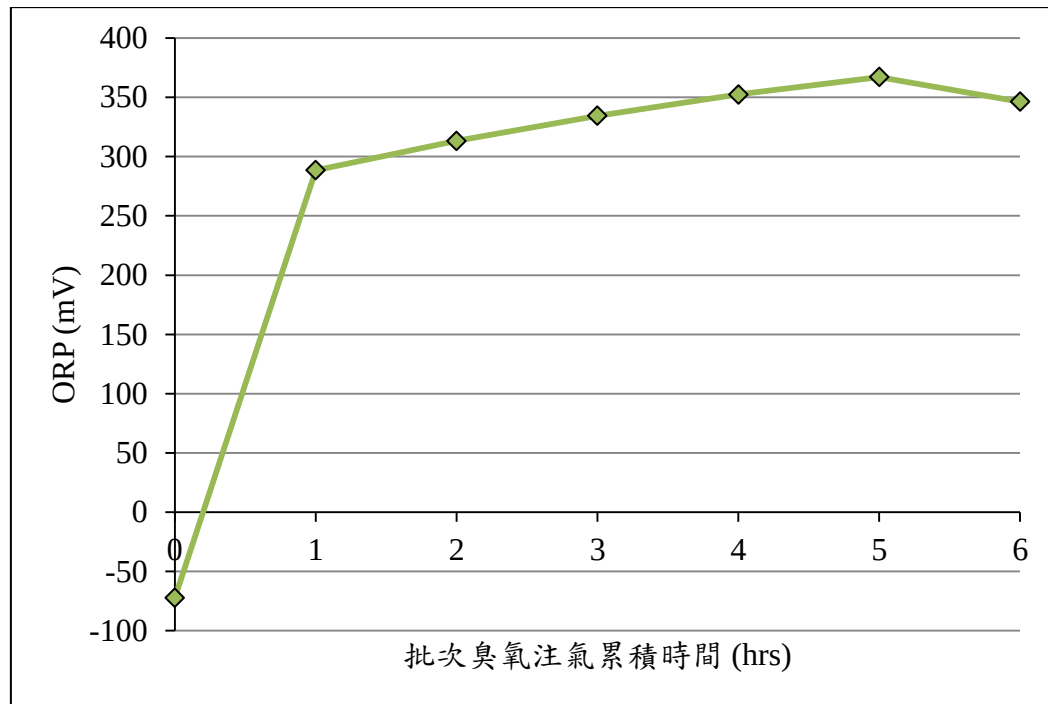


圖 5-6 批次式臭氧注氣時間對地下水 ORP 趨勢圖

5.3.3 飽和層中總有機碳之探討

本研究試驗以臭氧批次注氣累積至 5 小時以降解地下水中柴油之試驗，探討經過臭氧曝氣後，地下水中總有機碳及柴油濃度的變化結果如圖 5-7 所示。結果顯示注入臭氧可有效氧化地下水中總有機碳及柴油，由結果顯示注入臭氧 3 小時後地下水中非柴油類碳氫化合物已被氧化殆盡，但隨著柴油濃度的持續下降，總有機碳濃度卻些微上升，推斷臭氧曝氣可能導致污染地下水中的柴油組成成分結構改變，高碳數或支鏈柴油成分氧化成為短鏈的碳氫化合物等有機物，因此藉由 TOC 的量測可發現此變化。

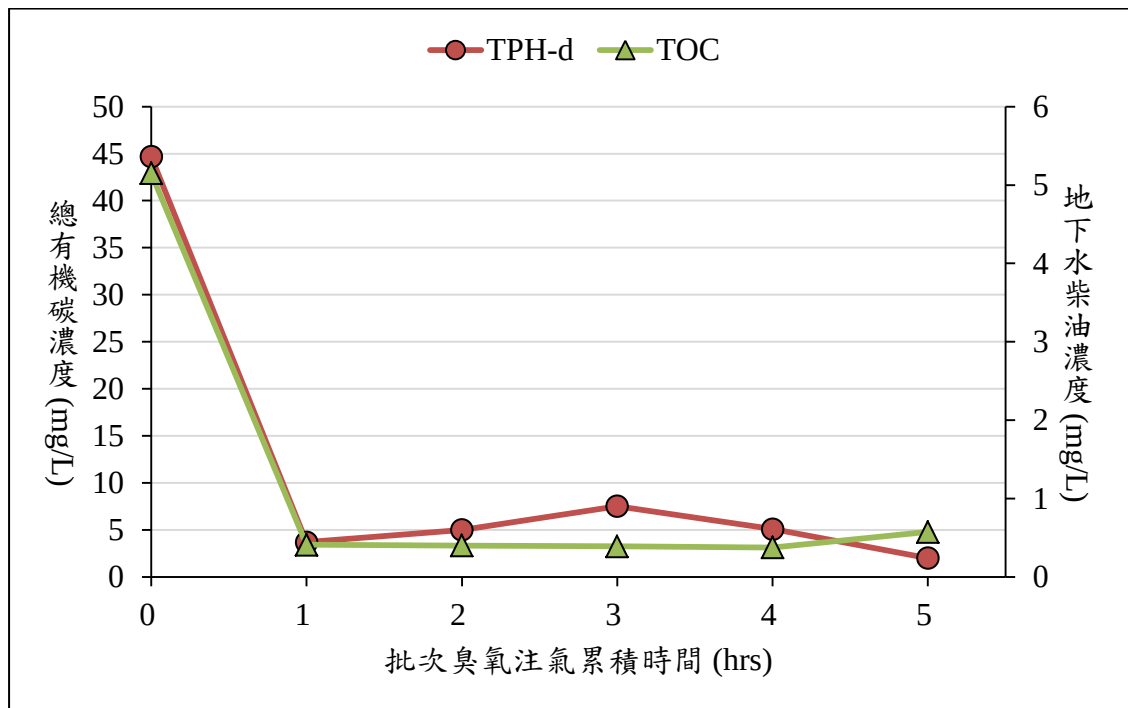


圖 5-7 臭氧注氣時間對地下水 TOC 及柴油濃度降解趨勢圖

5.3.4 批次式臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果

選擇間歇式批次臭氧注氣時間為每 1 小時進行試驗，試驗中地下水中柴油濃度降解結果如圖 5-8 所示。在臭氧注氣 1 小時後地下水的柴油濃度大幅下降，爾後 6 批次累積臭氧注氣時間達 6 小時，地下水中柴油濃度維持在 2-10 mg/L 之間，故 1 小時為每一批次臭氧注氣時間即可有效降解地下水中柴油污染物，可望後續縮短注氣時間達成節省成本之目的。

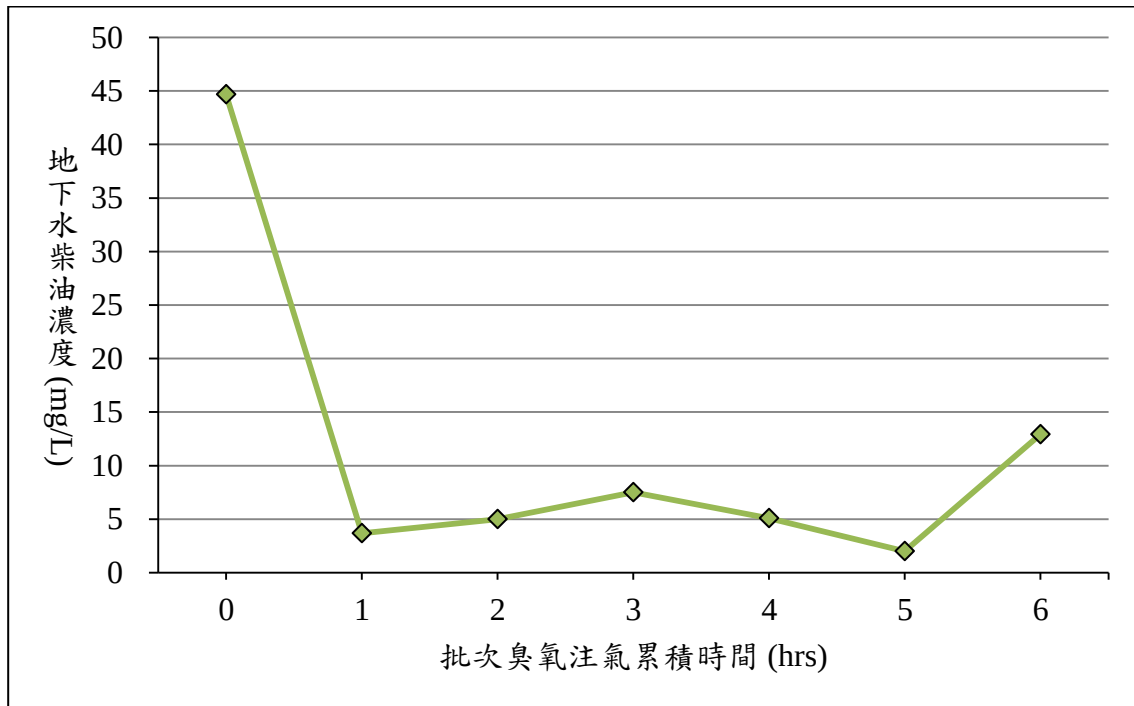


圖 5-8 間歇式批次臭氧注氣對於飽和層中地下水柴油濃度之影響

5.3.5 批次式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果

本試驗研究在間歇式批次臭氧注氣中，針對未飽和層的土壤柴油污染物之降解，土壤柴油初始濃度提升至約 9,415 mg/kg，其試驗結果如圖 5-9 所示。間歇式注入臭氧為每 1 小時作為一批次進行試驗，圓筒狀臭氧反應槽中離中心注氣井篩的土壤採樣距離分別為 5 cm、15 cm、30 cm。由圖 5-9 可知注氣 1 小時後 5 cm、15 cm 已有明顯的降解效率，柴油降解率分別為 42%與 39%，而距離 30 cm 的土壤柴油濃度在注氣 2 小時後才有明顯的降解成效，降解率約為 47%。臭氧注氣進行 6 個小時後，離井篩的各距離均在有效的影響半徑之內，柴油濃度降解率均可達 29-44%。

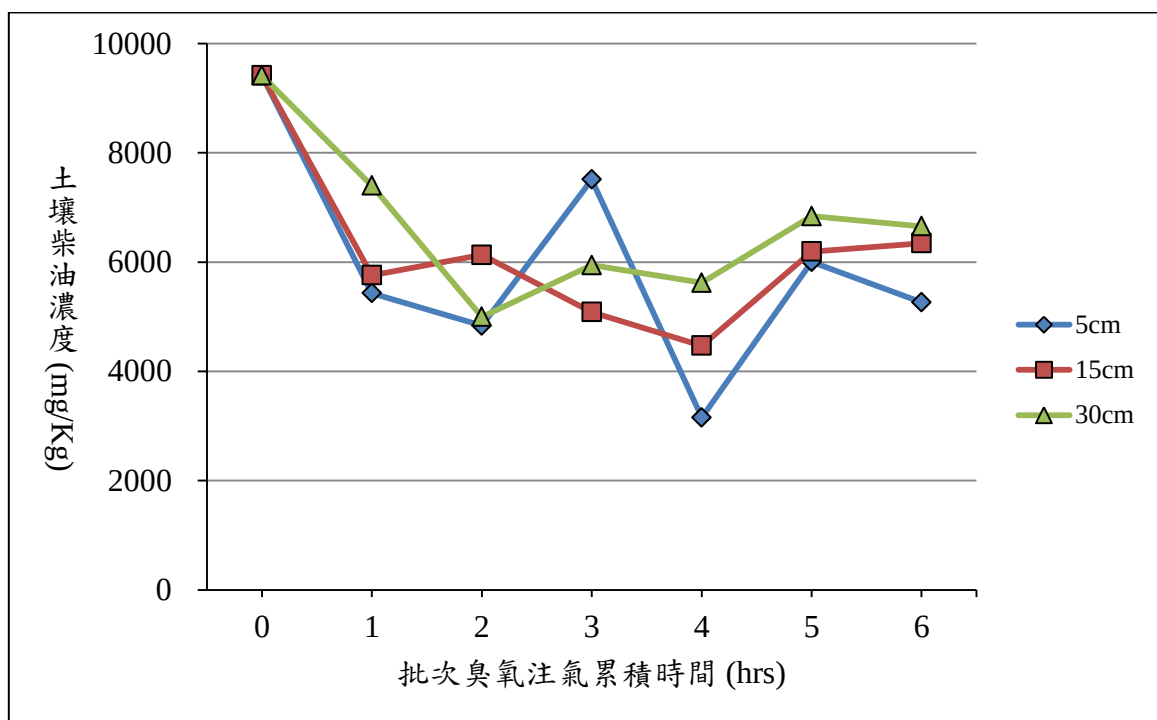


圖 5-9 間歇式批次臭氧注氣對於未飽和層中土壤柴油濃度之影響

5.3.6 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 5 cm 之柴油降解

在臭氧注氣的間歇式批次試驗中，本試驗研究自柴油主要成分包括直鏈碳氫化合物(C10~C25)及支鏈碳氫化合物如 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)，分別取 C13、C17、Pr、C18、Ph、C23 進行個別石油碳氫化合物降解成效之探討，在臭氧注氣降解個別石油碳氫化合物的成分中，各成分的氣相層析圖譜相對面積比(A/A_0)反應各成分降解效率之相對濃度比(C/C_0)，其結果如圖 5-10 所示。圖中顯示離通氣管 5 cm 中各石油碳氫化合物降解成效隨著臭氧曝氣累積時間越長各碳數也逐漸被臭氧氧化，注入臭氧第 1 個小時各石油碳氫化合物皆具有良好的氧化效果，且在注入臭氧第 4 個小時有最佳降解效果，各石油碳氫化合物相對濃度比約為 0.4，且在注入臭氧第 6 個小時有最佳降解效果，各石油碳氫化合物相對濃度比約為 0.45-0.6 其中以低碳數的 C13 降解速度較快，其相對濃度比約為 0.47。

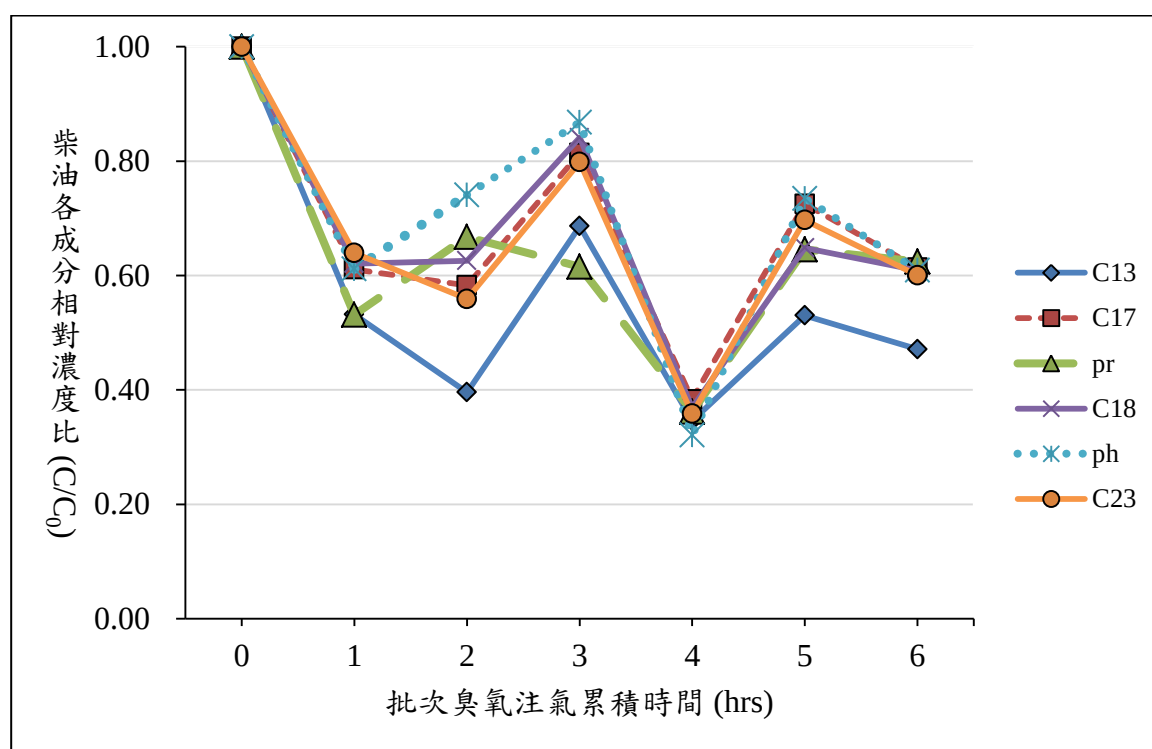


圖 5-10 有效半徑 5 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.3.7 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 15 cm 之柴油降解

離通氣井篩 15 cm 處各石油碳氫化合物成分降解趨勢如由圖 5-11 所示，顯示隨著臭氧曝氣時間越長各碳數也逐漸被臭氧氧化，臭氧注入第 1 個小時各碳數成分除 Pristane 外，其餘皆有良好的氧化效果，且在注入臭氧累積第 4 個小時各石油碳氫化合物皆有最佳降解效果，各成分相對濃度比約在 0.5-0.6 之間，而且各石油碳氫化合物成分降解趨勢呈較穩定狀態，在注氣累積第 6 個小時後各成份的相對濃度比約為 0.65-0.8，其中以較低碳數的 C13 降解速度較快，其相對濃度比約為 0.66。整體上距離通氣管 15 cm 的降解成效較 5 cm 來得不明顯，可能 15 cm 距離通氣管相較於 5 cm 遠，導致臭氧至 15 cm 的濃度下降，使得各石油碳氫化合物成分降解成效相較不佳。

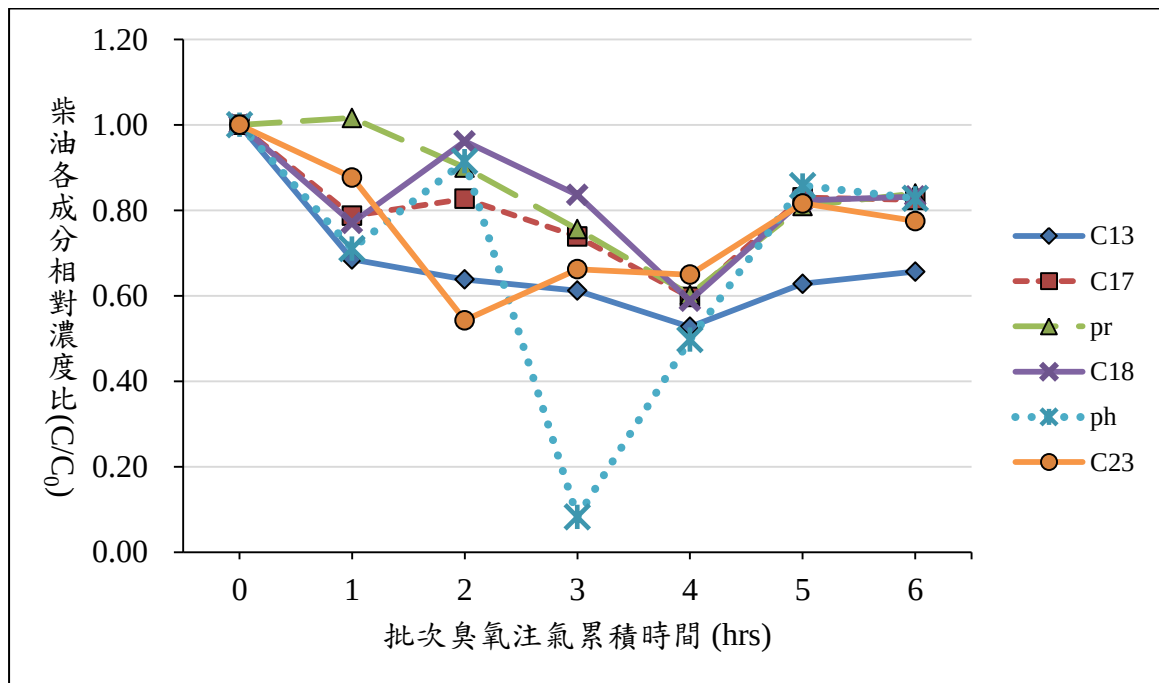


圖 5-11 有效半徑 15 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.3.8 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 30 cm 之柴油降解

離通氣井篩 30 cm 中各石油碳氫化合物成分降解趨勢如圖 5-12 所示，隨著臭氧曝氣時間越長各石油碳氫化合物成分也逐漸被臭氧氧化，注入臭氧累積第 2 個小時各石油碳氫化合物成分即有良好的氧化效果，且在注入臭氧累積第 2 個小時各石油碳氫化合物相對有較佳的降解效果，各成分相對濃度比約在 0.5-0.7 之間，而各石油碳氫化合物成分降解呈較不穩定狀態，可能因為臭氧氧化的反應影響半徑有限，導致各石油碳氫化合物成分降解效果 30 cm 處不如 5 cm 與 15 cm 處的土壤，在注氣累積第 6 個小時後各石油碳氫化合物成分相對濃度比約為 0.6-0.9 之間，其中以 C13 降解速度較快，其相對濃度比約為 0.65。

由累積第 6 個小時注氣結果顯示，在臭氧濃度不足時，低碳數直鏈碳氫化合物仍較易被氧化，而高碳數直鏈碳氫化合物其次，支鏈碳氫化合物如 Pristane 及 Phytane 則相較不易被氧化，使得降解成效不佳，因此當臭氧注氣距離半徑增大時，對於支鏈碳氫化合物的降解效率影響相對也較大。

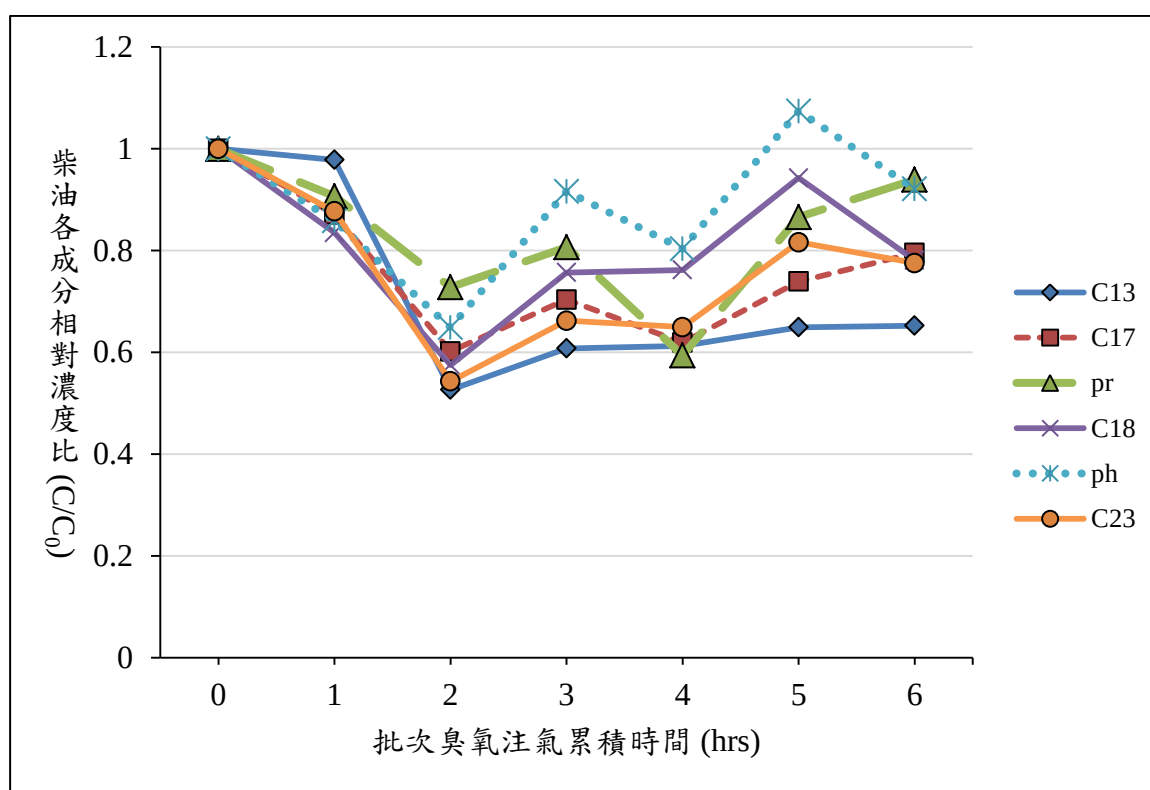


圖 5-12 有效半徑 30 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.4 改良間歇式臭氧注氣反應槽試驗

由期中的試驗發現，在模場的原本設計對逸散控制上可以有改良的空間，因此已重新改良臭氧注氣模場，將原先模場的塑膠螺旋蓋置換成盲法蘭材質搭配上乙烯丙烯橡膠(Ethylene-Propylene-Diene Monomer, EPDM)墊片以及螺絲，改善模場上方較容易逸散臭氧的瑕疵，EPDM 材質較耐臭氧腐蝕且密閉效果較佳，因此選擇 EPDM 的材質進行密封。

本試驗研究所分析的氣相臭氧濃度乃以碘化鉀吸收測定，當以五種不同氣體流速測定氣相中臭氧濃度時，經換算後可得到臭氧產率如表 5-2 所示。結果發現五種不同氣體流速中流速 10 L/min 時，可得到最佳化臭氧產率 2,888 mg/min，若將流速調高至 15 L/min 時發現臭氧產率降低至 2,560 mg/min，經探討發現當氧氣經過放電管中高壓放電後會使氧氣電離成等離子體，進而生成臭氧，若氧氣流速進入過快時，反而會使放電管中的高壓放電速度來不及形成臭氧，因而使臭氧產率下降，以結果得知將空氣流量設定為 10 L/min 時，可得到最佳化臭氧產率 2,888 mg/min。

改良間歇式臭氧注氣反應槽試驗先以先前試驗模場設定的空氣流量 18 L/min 以間歇式操作 12 批次，以利於和先前的數據進行驗證。驗證後，改良間歇式臭氧注氣反應槽試驗改以空氣流量 10 L/min 進行試驗，目的希望可降低臭氧尾氣濃度，以及減少機器和能源的耗損，進而提升污染物降解效率。

表 5-2 本試驗設備在不同空氣流量下所產生的臭氧產率

空氣流量(L/min)	臭氧產率(mg/min)
5.0	2,047
7.5	2,734
10	2,888
15	2,560
18	2,374

5.4.1 地下水中臭氧濃度與 pH 值

改良後的臭氧注氣系統中含臭氧的空氣流量設定為 18 L/min，臭氧流率為 2,374 mg/min，當臭氧注入實場所採集的地下水中後，由結果得知本系統可使水中保持臭氧濃度約在 2 mgO₃/L。另外，由於文獻指出臭氧氧化有機物時，有機物會與所產生的氫氧自由基反應，而氫氧自由基會使水質鹼化，反之臭氧水解時會產出氫離子使水質酸化，由臭氧注氣降解飽和層中柴油污染物的試驗結果得知，在注入臭氧 1 小時後，液相臭氧濃度快速增加，然而地下水的酸鹼質呈酸性，水質酸化導致臭氧不易溶於水，因此使液相臭氧濃度呈現下降趨勢，最終維持在 2 mgO₃/L 左右，臭氧注氣時間與液相臭氧濃度和 pH 值關係如圖 5-13 所示。

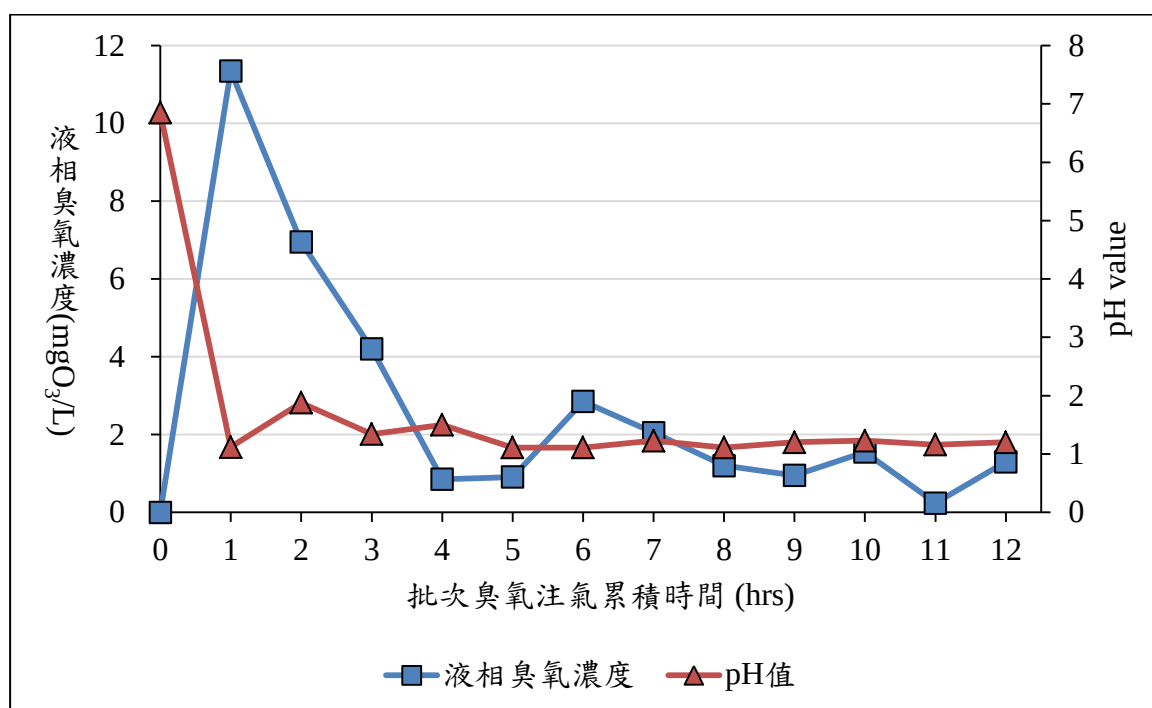


圖 5-13 臭氧曝氣時間與液相臭氧濃度和 pH 值關係圖

5.4.2 批次式臭氧注氣時間地下水氧化還原電位之探討

本研究試驗以每批次臭氧注氣 1 個小時為基準，進行 12 批次臭氧降解地下水中柴油污染物，經過批次式注入臭氧後，柴油污染的地下水 ORP 變化趨勢如圖 5-14 所示。結果顯示在連續注氣 1 小時後即有高氧化能力，因此選擇以注氣 1 小時停置 23 小時為 1 批次進行試驗，結果得知以批次式注入臭氧 1 小時後水體的水質酸化，但地下水 ORP 即能維持有穩定且高的氧化還原電位，表示臭氧雖使地下水質酸化但確實能提高水中的氧化能力，而且有效的進行降解地下水中污染物。

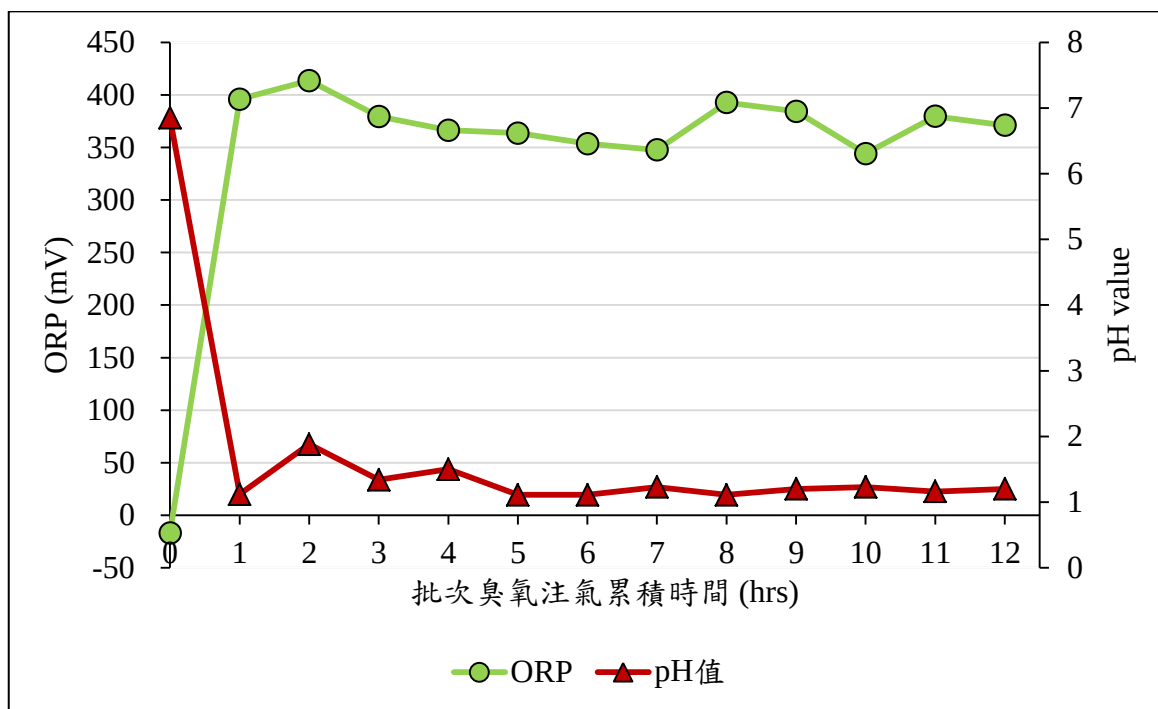


圖 5-14 批次式臭氧注氣時間對地下水 ORP 及 pH 值之影響

5.4.3 批次式臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油試驗

本研究試驗利用實場所採集的地下水添加柴油至污染濃度約 190 mg/L 再進行試驗，以臭氧批次注氣累積至 12 小時分別進行臭氧降解地下水中柴油污染物，經過臭氧注氣後，地下水中柴油濃度及總有機碳的變化趨勢如圖 5-15 所示。試驗結果顯示，注入臭氧可有效氧化地下水中柴油及總有機碳，而結果亦顯示在注入臭氧 1 小時後柴油濃度呈現下降，但總有機碳濃度卻反而呈現上升，推斷臭氧曝氣可能導致污染地下水中的柴油組成結構改變，高碳數碳氫化合物成分氧化成為短鏈的碳氫有機物。當注入臭氧 2 小時以後，飽和層中的地下水總有機碳濃度維持在 300 ppm，經探討發現實場所採集的地下水中有機質含量甚高，經臭氧注氣 12 批次後柴油污染物已降至低於法規標準，但總有機碳濃度同樣維持在 300 ppm，無法降低水中背景有機質。經過臭氧注氣 12 小時過程中，地下水中柴油濃度維持在 2-10 mg/L 之間。

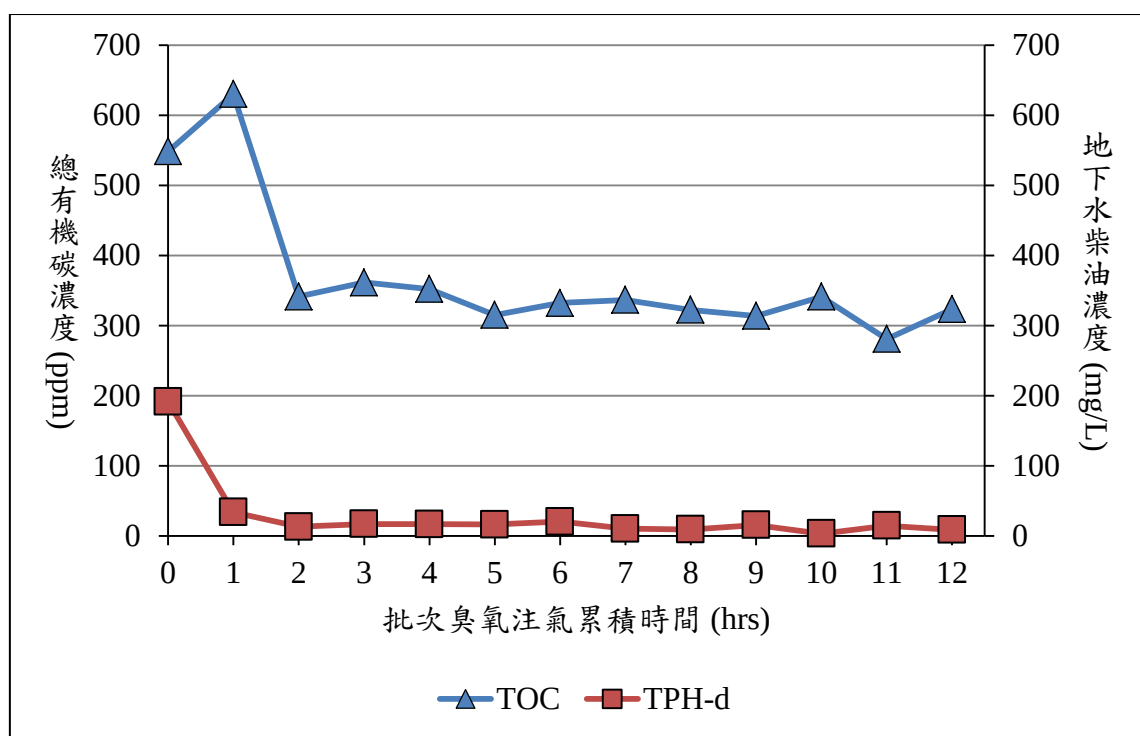


圖 5-15 臭氧曝氣時間對地下水柴油及 TOC 濃度降解趨勢

5.4.4 間歇式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果

本研究試驗在間歇式臭氧注氣模場中，土壤柴油污染濃度添加為約 4,100 mg/kg，針對未飽和層中土壤柴油之降解試驗結果如圖 5-16 所示。間歇式注入臭氧為每 1 小時作為一批次進行試驗，圓筒狀臭氧反應槽中離中心注氣井篩的土壤採樣距離分別為 5 cm、15 cm、30 cm。由圖 5-16 可知注氣 1 小時後 5 cm、15 cm、30 cm 已有明顯的柴油降解成效，降解率分別為 57%、67%與 71%，而注入臭氧第 4 小時後土壤柴油濃度趨於平緩，雖已低於土壤污染管制標準 1,000 mg/kg，但仍有柴油殘餘量約 600-700 mg/kg。為瞭解臭氧降解柴油組成成分的極限，後續因此選用部分成分探討個別的降解效率，以釐清柴油殘餘量的由來。

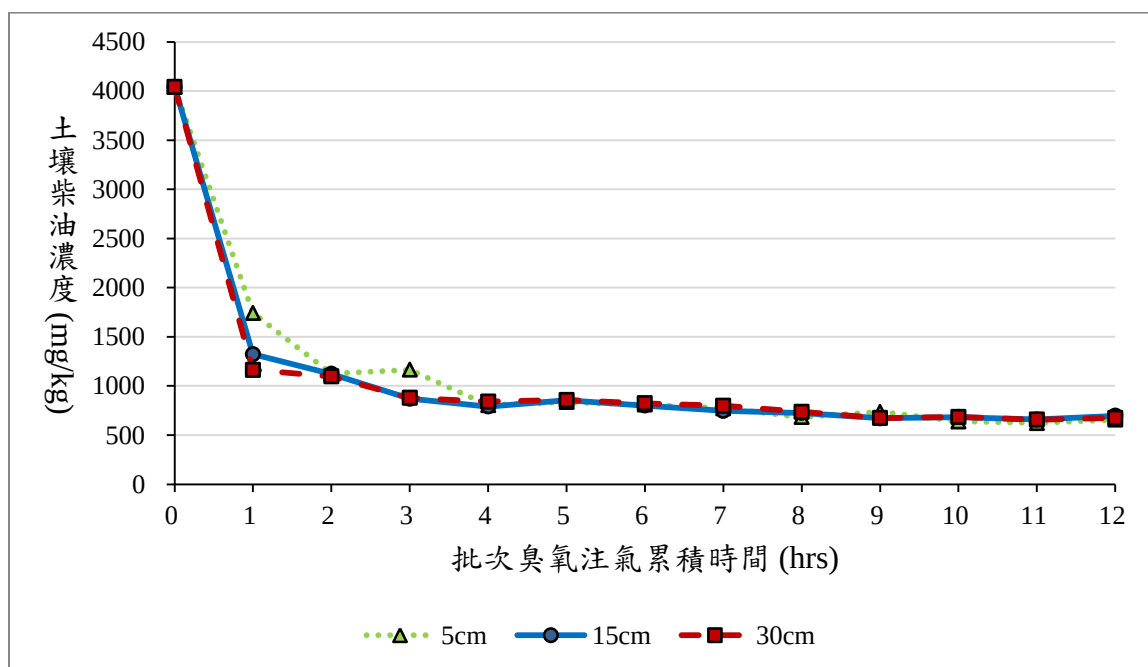


圖 5-16 批次式臭氧注氣對未飽和層中土壤柴油濃度之降解趨勢

5.4.5 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 5 cm 之柴油降解

在臭氧注氣的改良間歇式批次試驗中，本試驗研究自柴油主要成分包括直鏈碳氫化合物(C10~C25)及支鏈碳氫化合物如 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)，分別取 C13、C17、Pr、C18、Ph、C23 進行個別石油碳氫化合物降解成效之探討，在臭氧注氣降解個別石油碳氫化合物的成分中，各成分的氣相層析圖譜相對面積比(A/A_0)反應各成分降解效率之相對濃度比(C/C_0)，其結果如圖 5-17 所示。圖中顯示離通氣管 5 cm 中各石油碳氫化合物降解成效隨著臭氧曝氣累積時間越長各碳數也逐漸被臭氧氧化，注入臭氧第 1 個小時各石油碳氫化合物皆具有良好的氧化效果，且在注入臭氧第 4 個小時有最佳降解效果，C13、C17 降解效果最佳，其相對濃度比趨近為 0，表示接已降解完成。整個過程中注入臭氧第 11 個小時達較佳降解效果，各相對濃度比約僅為 0.01-0.04。

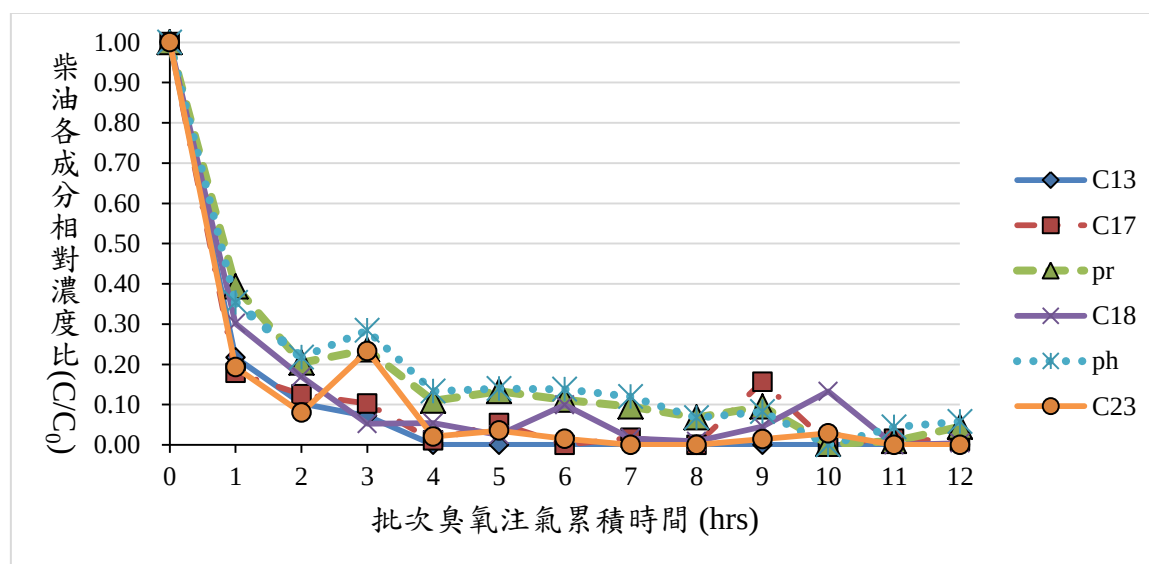


圖 5-17 改良式模場半徑 5 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.4.6 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 15 cm 之柴油降解

離通氣井篩 15 cm 處各石油碳氫化合物成分降解趨勢如由圖 5-18 所示，顯示隨著臭氧曝氣時間越長各碳數也逐漸被臭氧氧化，臭氧注入第 1 個小時後各碳數成分有良好的氧化效果，且在注入臭氧累積第 3 個小時後各石油碳氫化合物降解呈較穩定狀態，且在注入臭氧累積第 9 個小時各石油碳氫化合物成分皆有最佳降解效率，其中除 Pristane 及 Phytane 相對濃度比仍分別為 0.6 及 0.8 外，其餘成分相對濃度比已趨近於 0。總而言之，在注氣時間累積至 12 個小時後，各柴油組成相對濃度比皆僅約為 0.01-0.08，整體降解趨勢而言，以最低碳數直鏈碳氫化合物 C13 降解速度較快。本試驗驗證臭氧氧化法中，對於不同碳數或支鏈的碳氫化合物的降解速率具有差異性。

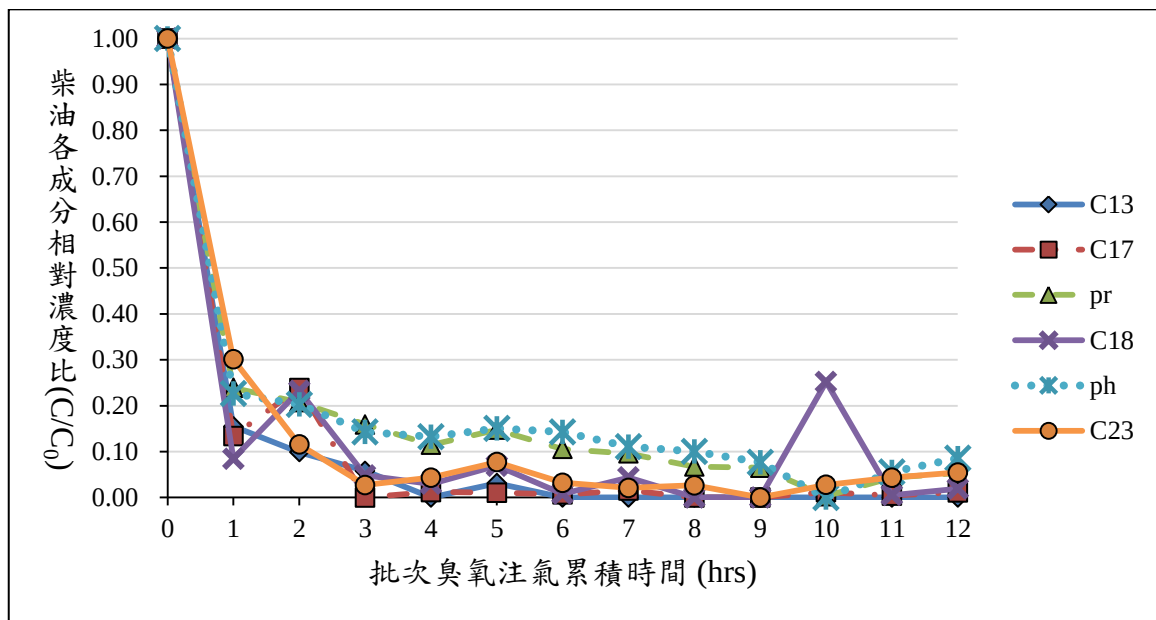


圖 5-18 改良式模場半徑 15 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.4.7 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 30 cm 之柴油降解

離通氣井篩 30 cm 中各石油碳氫化合物成分降解趨勢如圖 5-19 所示，隨著臭氧曝氣時間越長各石油碳氫化合物成分也逐漸被臭氧氧化，注入臭氧累積第 1 個小時各石油碳氫化合物成分即有良好的氧化效果，相對濃度比可達 0.09-0.22 之間，在臭氧注氣累積第 10 個小時後各石油碳氫化合物成分相對濃度比約為 0.01-0.31。整體試驗在臭氧注氣累積至 12 個小時後，各石油碳氫化合物成分相對濃度比皆在 0.07 以下，其中以 C13、C17、C18 降解速度較快，其相對濃度比皆趨近為 0。

由累積第 12 個小時注氣結果顯示，低碳數直鏈碳氫化合物仍較易被氧化，而高碳數直鏈碳氫化合物其次，支鏈碳氫化合物(Pristane 及 Phytane)則相較不易被氧化。

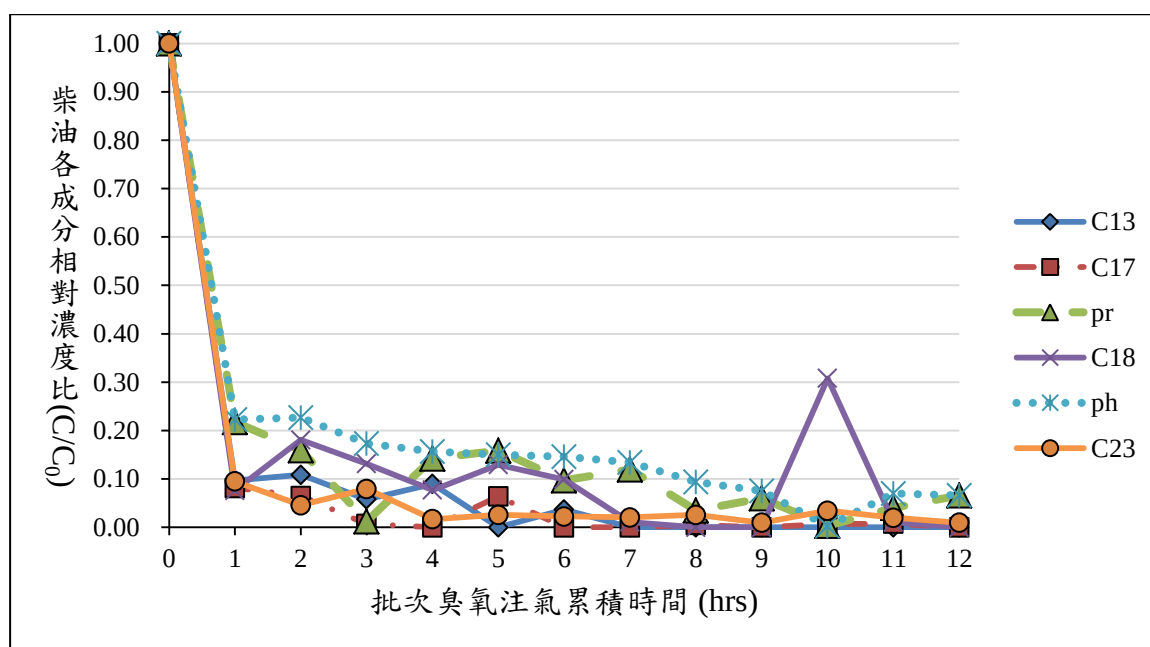


圖 5-19 改良式模場半徑 30 cm 的土壤之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.5 臭氧注氣降解柴油之最佳參數試驗

重新改良模場後，本研究試驗利用氣相臭氧濃度試驗的量測結果，將臭機製造機的空氣流量設定為 10 L/min，因此可產生最佳的臭氧產率 2,888 mg/min，在最高的臭氧產率下，試驗模場提高污染物濃度進行試驗，以求得最佳臭氧氧化法的最佳操作參數。模場的通氣層土壤配置柴油濃度為 24,200 mg/kg，而飽和層的地下水柴油污染濃度配置為 300 mg/L。在進行試驗中同時尋求臭氧尾氣的減少，以及降低設備及能源的耗損，進而探討在提升柴油污染物的降解效率時，臭氧氧化對地下金屬管線或桶槽腐蝕的可能性。

5.5.1 批次式臭氧注氣時間地下水 pH 值及氧化還原電位之探討

臭氧注氣系統中含臭氧的空氣流量設定為 10 L/min，臭氧流率則為 2,888 mg/min，當臭氧注入實驗室所配置的地下水後，由臭氧注氣降解飽和層中柴油污染物的試驗結果得知，在注入臭氧 1 小時後地下水的水質酸化，臭氧曝氣時間與液相 pH 及 ORP 值關係如圖 5-20 所示。由於文獻指出臭氧氧化有機物時，有機物會與所產生的氫氧自由基反應，而氫氧自由基會使水質鹼化，反之臭氧水解時會產出氫離子使水質酸化。實驗室所配置的地下水因自然有機質較少，因此水質酸化程度較小，地下水中的 pH 值維持在 3 左右。而地下水中的 ORP 值在批次式注入臭氧 1 小時後，即能維持有穩定較高的氧化還原電位，表示臭氧雖使地下水質酸化下，仍能確實提高地下水中的氧化能力且有效地進行降解地下水中污染物。

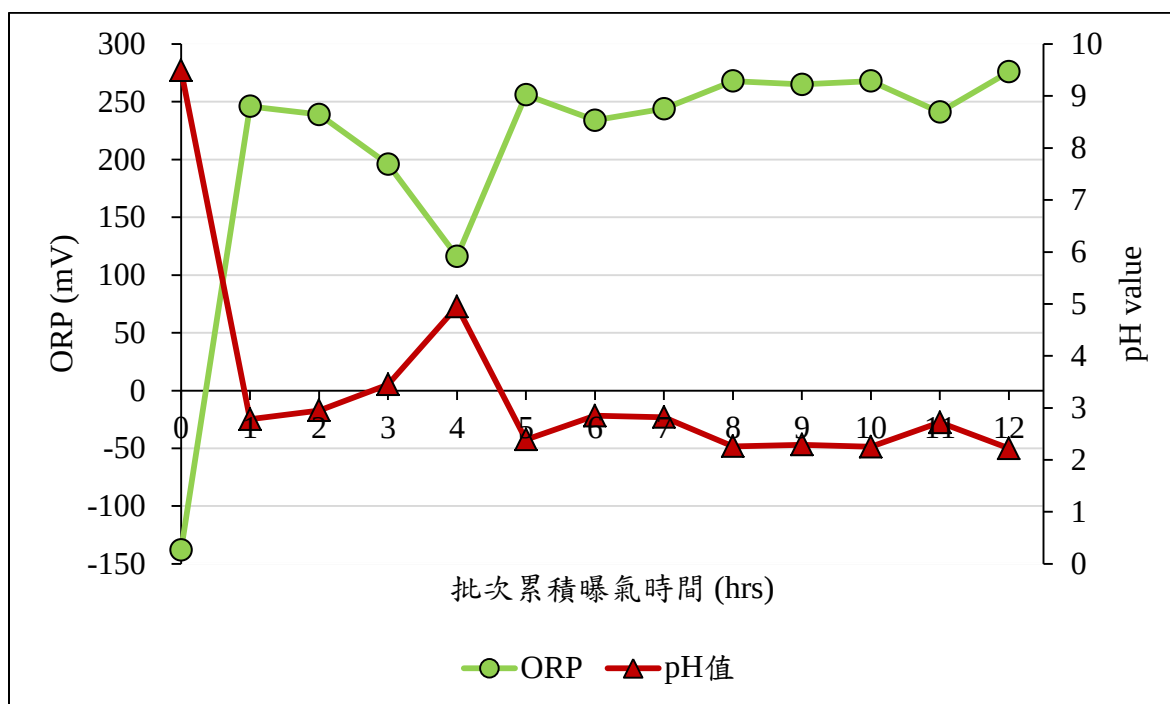


圖 5-20 批次式臭氧注氣時間地下水 pH 及 ORP 值之關係圖

5.5.2 飽和層中總有機碳之探討

本研究是以自行配置的柴油污染濃度 300 mg/L 之地下水進行試驗，以臭氧批次注氣累積至 12 小時分別批次進行臭氧降解地下水中污染物，經過臭氧注氣後，地下水中柴油濃度及總有機碳的變化趨勢如圖 5-21 所示。試驗結果顯示，注入臭氧可有效氧化地下水中總有機碳及柴油，由結果亦顯示在注入臭氧 1 小時後柴油濃度呈現快速下降，隨後注入臭氧 2 小時後總有機碳濃度才呈現下降，推斷臭氧曝氣可能導致污染地下水中的柴油組成結構改變，高碳數碳氫化合物成分氧化成為短鏈的碳氫有機物。由於試驗所使用的地下水為實驗室所配置，天然有機質相對較低，造成臭氧注氣後飽和層地下水中的總有機碳濃度僅維持在 100-150 ppm 之間。

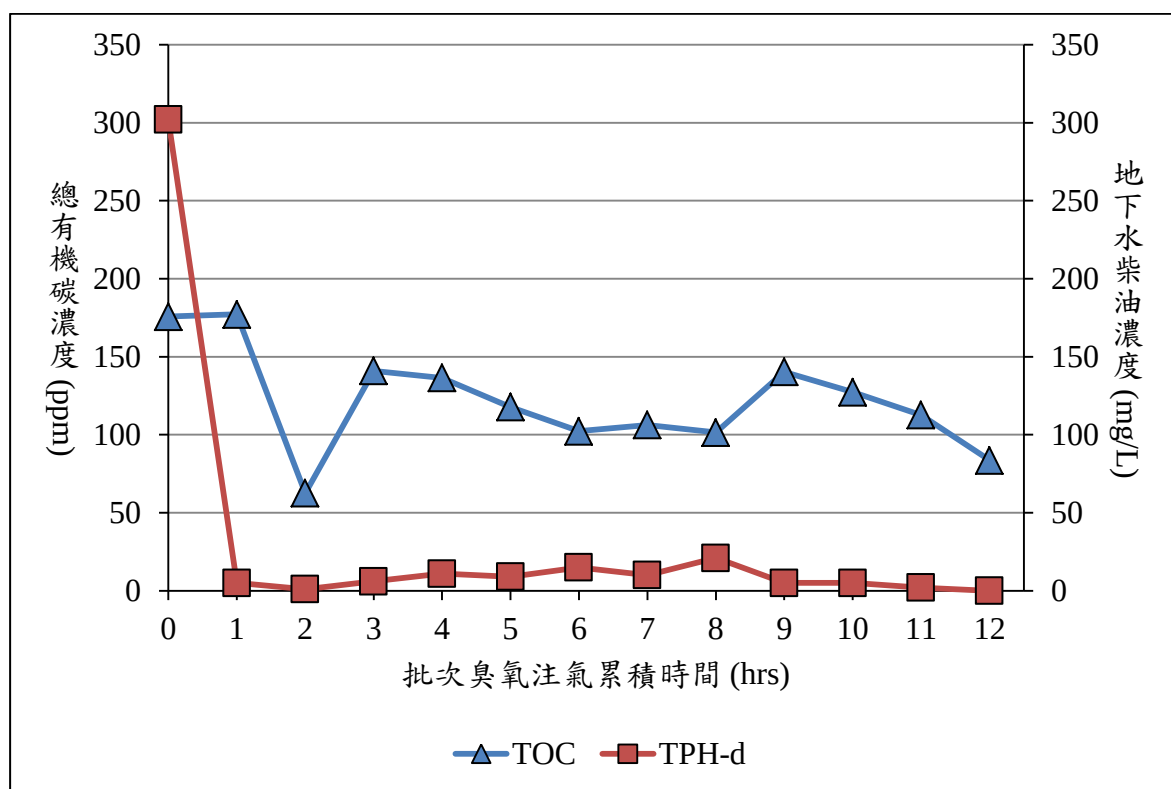


圖 5-21 臭氧曝氣時間對地下水柴油濃度及 TOC 之降解趨勢

5.5.3 批次式臭氧注氣降解飽和層地下水中柴油之試驗結果

選擇每次臭氧注氣 1 小時，停置 23 小時為 1 批次進行試驗，地下水中柴油濃度降解的試驗結果如圖 5-22 所示。在注入臭氧 1 小時後地下水的柴油濃度即大幅下降，爾後 12 批次累積臭氧注氣時間達 12 小時，在注氣臭氧 12 小時後地下水的柴油濃度降解至低於儀器偵測極限值以下。故 1 小時注氣時間即可有效降解地下水中 300 mg/L 濃度的柴油污染物，可望後續縮短注氣時間達成節省成本之目的。最佳化試驗中發現，若將地下水中柴油濃度從 190 mg/L 提高至 300 mg/L，注氣時間同樣以注入臭氧 1 小時後即可降解至低於法規標準值 10 mg/L 以下。

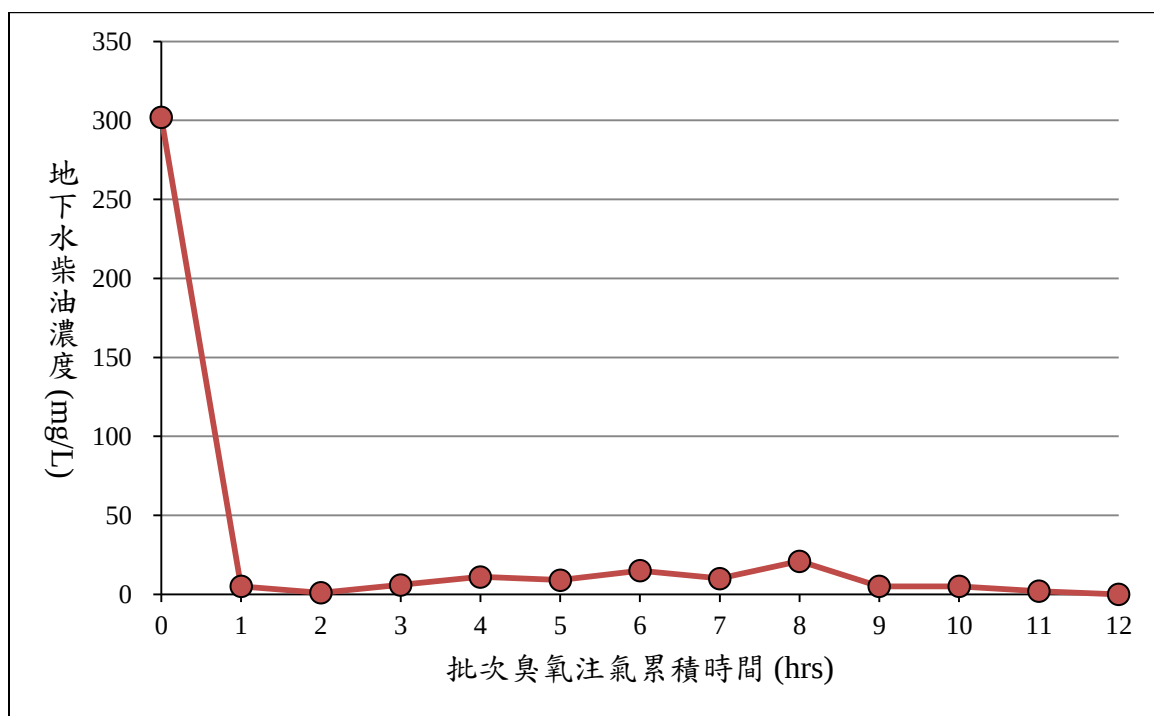


圖 5-22 批次式臭氧注氣對於飽和層中地下水柴油濃度之影響

5.5.4 批次式臭氧注氣降解未飽和層中土壤柴油之試驗結果

本研究在間歇式臭氧注氣模場中，土壤柴油污染濃度添加為約 24,200 mg/kg，針對未飽和層中土壤柴油之降解試驗結果如圖 5-23 所示。間歇式注入臭氧為每 1 小時作為一批次進行試驗，圓筒狀臭氧反應槽中離中心注氣井篩的土壤採樣距離分別為 5 cm、15 cm、30 cm。由圖 5-23 可知注氣 1 小時後 5 cm、15 cm 與 30 cm 土壤已有明顯的柴油降解成效，降解率分別為 42%、31%與 50%，臭氧注氣進行 15 個小時後，效果最為顯著 5 cm、15 cm、30 cm 土壤柴油降解率分別為 69%、68%、63%。而之後 16 小時至 24 小時則無明顯的持續柴油降解效果，降解趨勢趨於平緩，可能未飽和層中是利用在飽和層中所逸散上來的臭氧氧化，臭氧濃度相對較低。而且在注氣 15 個小時後可能僅剩被土壤團粒所吸附的柴油污染物，較不易被臭氧氧化，代表在未飽和層中靠單一臭氧氧化劑效果有限，可望爾後擬結合過氧化氫增加氫氧自由基，增強在未飽和層中的氧化能力，不僅能達成節省成本，還可提升柴油降解效率。

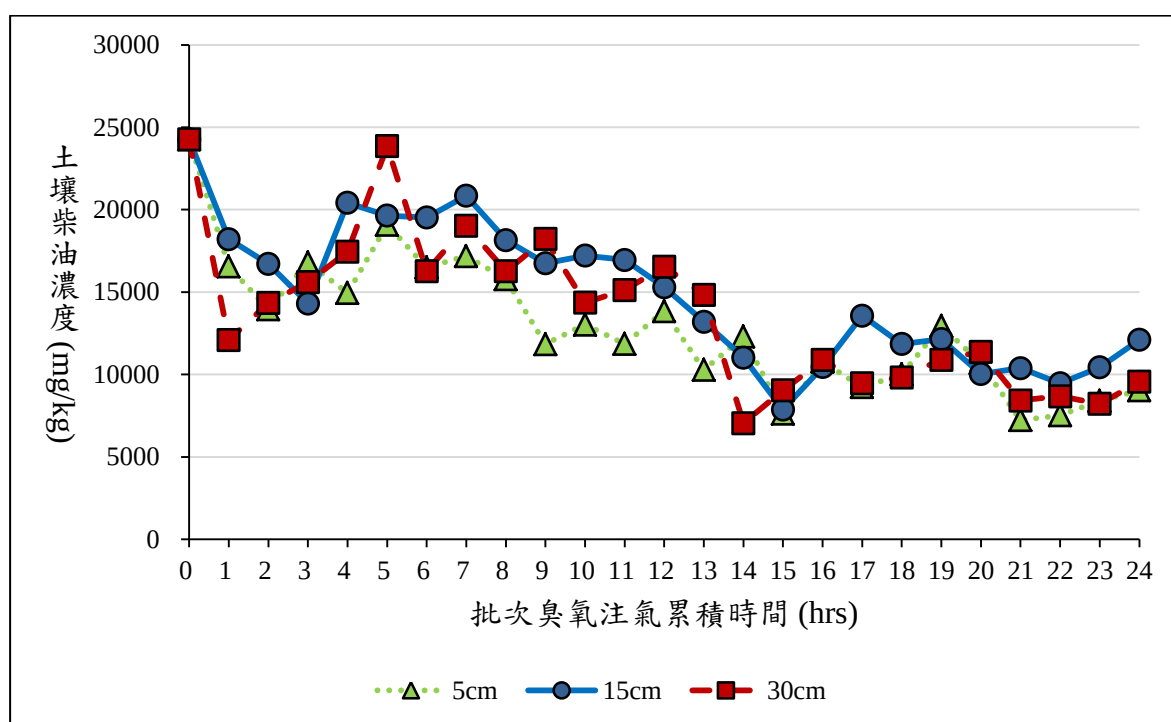


圖 5-23 批次式臭氧注氣對未飽和層中土壤高柴油濃度之降解趨勢

5.5.5 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 5 cm 之柴油降解

在臭氧注氣的高柴油濃度間歇式批次試驗中，本試驗研究自柴油主要成分包括直鏈碳氫化合物(C10~C25)及支鏈碳氫化合物如 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)，分別取 C13、C17、Pr、C18、Ph、C23 進行個別石油碳氫化合物降解成效之探討。在臭氧注氣的改良間歇式批次試驗中，在臭氧注氣降解個別石油碳氫化合物的成分中，各成分的氣相層析圖譜相對面積比(A/A_0)反應各成分降解效率之相對濃度比(C/C_0)，其結果如圖 5-24 所示。圖中顯示離通氣管 5 cm 中各石油碳氫化合物降解成效隨著臭氧曝氣累積時間越長，各石油碳氫化合物也逐漸被臭氧氧化，且越低碳數的降解效率相較於越高碳數碳氫化合物高。在注入臭氧第 1 個小時各石油碳氫化合物皆具有良好的氧化效果，且在注入臭氧第 15 個小時有最佳降解效果，除 Pristane (Pr)及 Phytane (Ph)外，各石油碳氫化合物相對濃度比可達 0.18-0.34 之間，在注氣第 24 個小時後各石油碳氫化合物相對濃度比約為 0.24-0.42，其中以 C13 降解速度較快，其最終相對濃度比為 0.24。結論可推斷臭氧氧化土壤高柴油污染物時，效率的癥結點往往是高碳數即支鏈難分解的碳氫化合物。

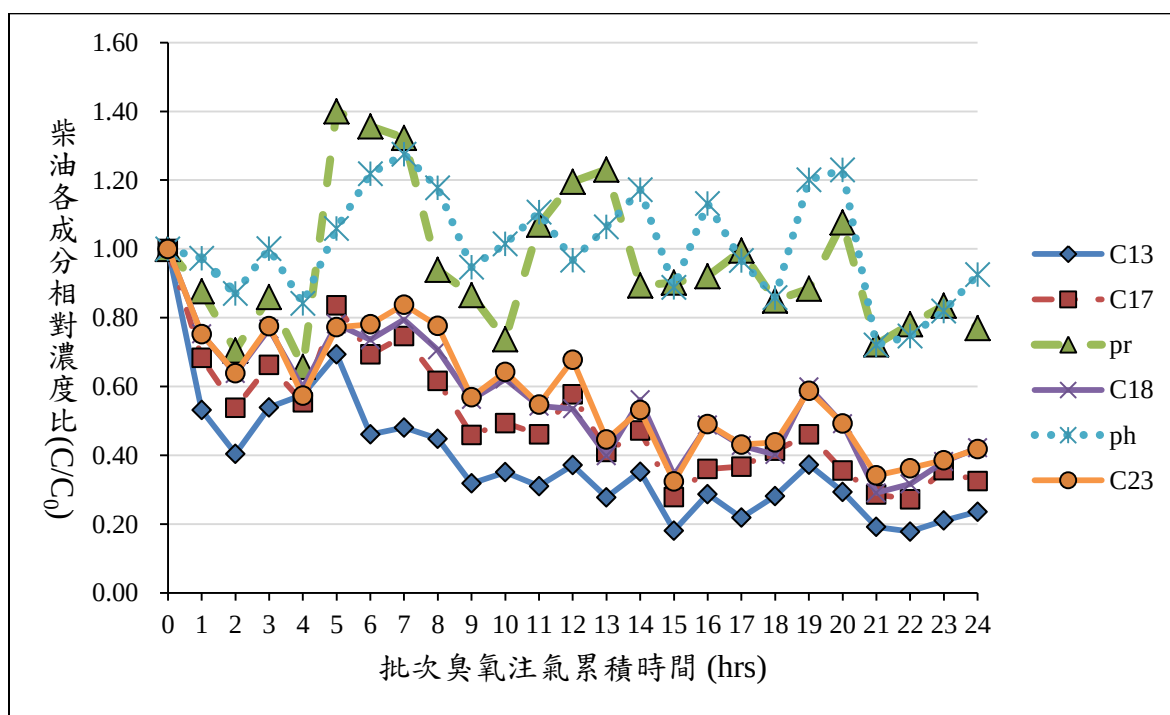


圖 5-24 半徑 5 cm 的土壤高濃度柴油之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.5.6 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 15 cm 之柴油降解

離通氣井篩 15 cm 處各石油碳氫化合物成分降解趨勢如圖 5-25 所示，顯示隨著臭氧曝氣時間越長各碳數也逐漸被臭氧氧化，注入臭氧第 1 個小時後各石油碳氫化合物皆有良好的氧化效果，且在注入臭氧累積第 15 個小時後，除 Pristane (Pr) 及 Phytane (Ph) 外，各石油碳氫化合物皆有較佳降解效果，相對濃度比介於 0.20-0.36 之間，在注氣累積第 24 個小時後各柴油成分相對濃度比約為 0.28-0.99，其中以 C13 降解速度較快，其相對濃度比為 0.28。

由圖 5-25 亦可發現，隨著影響半徑的增加，不管低碳數或高碳數直鏈碳氫化合物皆可以被臭氧氧化完全，但 Pristane (Pr) 及 Phytane (Ph) 則越不容易被氧化。

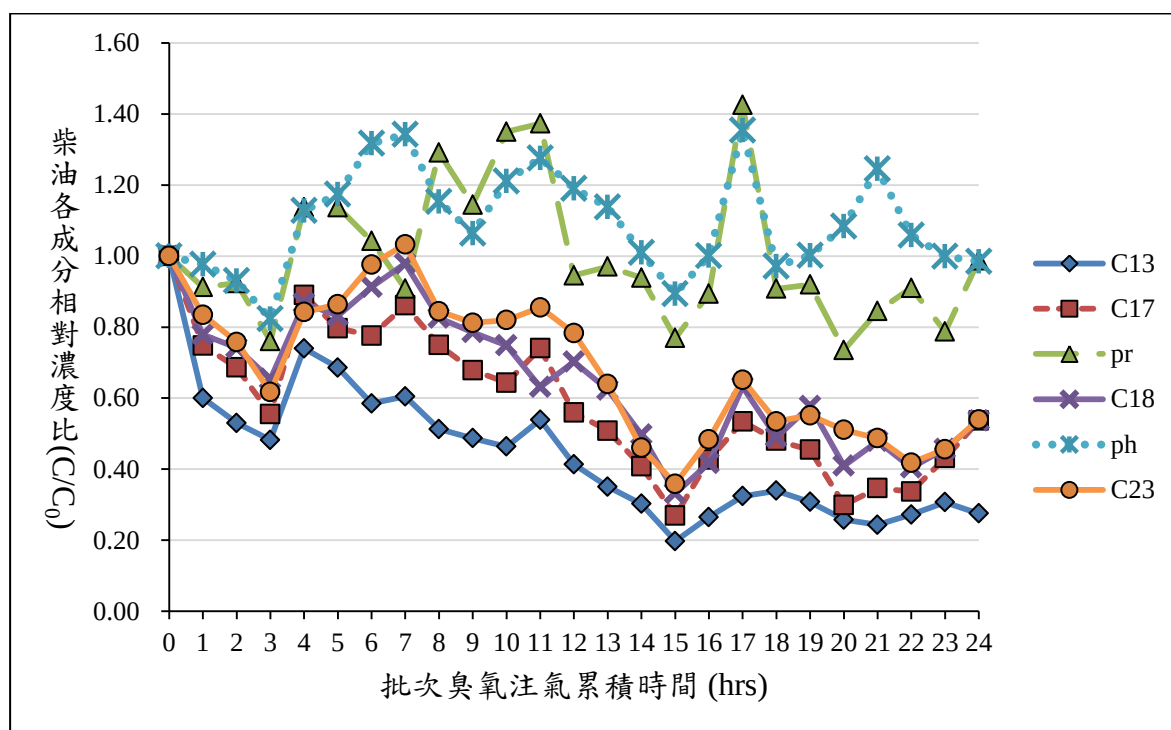


圖 5-25 半徑 15 cm 的土壤高濃度柴油之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.5.7 柴油個別石油碳氫化合物降解探討-有效半徑 30 cm 之柴油降解

離通氣井篩 30 cm 中各石油碳氫化合物成分降解趨勢如圖 5-26 所示，隨著臭氧曝氣時間越長各石油碳氫化合物成分也逐漸被臭氧氧化，注入臭氧累積第 1 個小時各石油碳氫化合物成分即有良好的氧化效果，相對濃度比達 0.39-0.68 之間，在注入臭氧累積至第 14 個小時，除 Pristane (Pr) 及 Phytane (Ph) 外，各石油碳氫化合物成分的相對濃度比皆可達 0.16-0.3，在注氣累積至第 24 小時後，各石油碳氫化合物成分的相對濃度比約為 0.20-1.43，其中以 C13 降解速度較快，其相對濃度比為 0.2。

由圖 5-26 亦可發現，隨著影響半徑的增加，不管低碳數或高碳數直鏈碳氫化合物皆可以被臭氧氧化完全，但 Pristane (Pr) 及 Phytane (Ph) 則越不容易被氧化，因此加入過氧化氫輔助臭氧在未飽和層高柴油濃度的降解上可增加其成效。

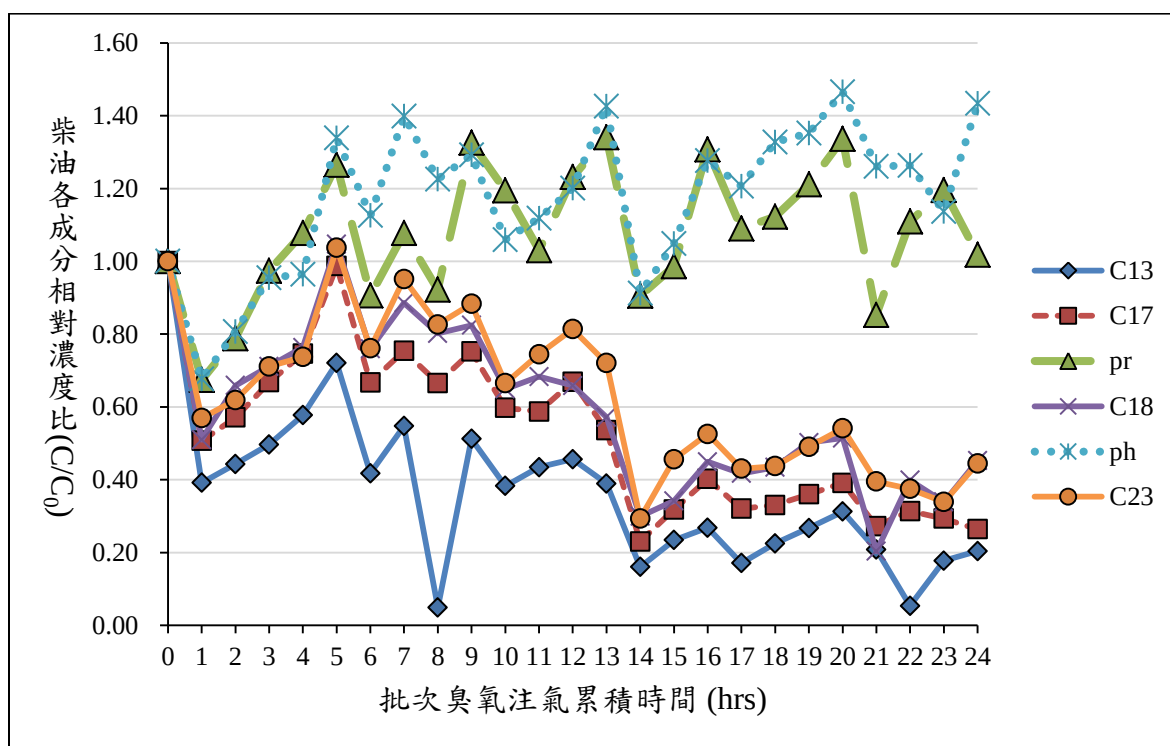


圖 5-26 半徑 30 cm 的土壤高濃度柴油之各碳氫化合物相對濃度比變化趨勢

5.6 土壤氧化劑需求量試驗

實驗設計以不同反應時間為影響因子，針對氧化劑在不同反應時間條件下探討土壤有機質的變化。土壤有機質的測定方法乃利用重鉻酸鉀氧化法量測土壤總有機碳含量，再乘以轉換係數 1.723 計算得有機質含量。實驗設計以密閉小型模場中 500 g 的砂質壤土(Sand loam)為反應介質，曝臭氧時間分別為 0 min、10 min、20 min、30 min、60 min、120 min，每批次注入臭氧後封桶 24 小時後在進行土壤採樣分析，採樣樣品分為表土層和裏土層進行探討。

由圖 5-27 可得知，隨著注入臭氧注氣時間越長，土壤中有機質含量也越高，經探討推論土壤中原本較高分子量的有機質以測量方法偵測不出有機碳含量，但經臭氧氧化的過程中將有機質斷鏈形成比較小分子的有機物，而此小分子的有機物可測得為有機碳含量。隨著注入臭氧時間增加，有機質反而增加可推論土壤氧化劑需求量(Soil oxidant demand, SOD)在此極低腐植質的土壤樣品(表 5-3)中可以忽略，應該不需納入臭氧需求量的考量。

表 5-3 有機質表百分比分類表

有機質(%)	類別
0-1	極低腐植質(Very low humic)
1-2	低腐植質(Low humic)
2-4	中腐植質(Medium humic)
4-8	高腐植質(High humic)
8-20	極高腐植質(Very high humic)

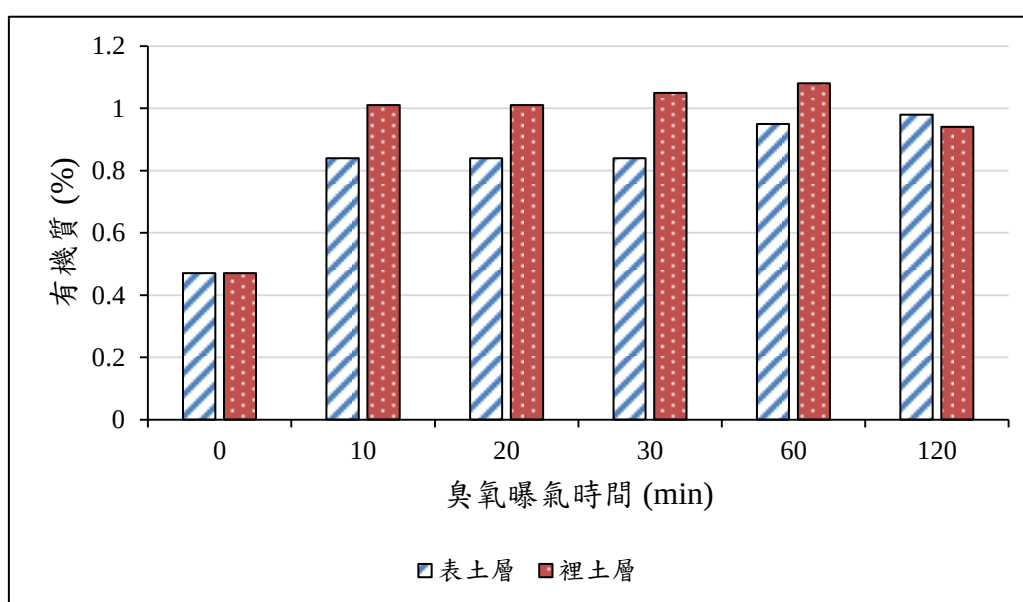


圖 5-27 不同臭氧注氣時間對於未飽和層中土壤有機質之變化影響

5.7 風險評估試驗

由表 5-4 得知臭氧濃度超過 0.3 ppm 時對人體開始造成影響，在實場污染場址改善整至時以臭氧注氣法進行，過程中定期監測逸散出來的尾氣濃度包含臭氧及二氧化碳，並評估各參數之風險。

表 5-4 不同臭氧濃度對於人體健康之影響

臭氧濃度(ppm)	對人體健康之影響
0.06	無影響
0.12	普通
0.3	刺激眼睛、對人體不良
0.5	減低肺功能、對人體極不良
1.0	咳嗽、疲勞、呼吸阻力增加、對人體有害
10.0	肺水腫、急性細支氣管炎、脈搏微弱、對人體極有害

而依據空氣品質標準所規範，臭氧每小時平均值 0.12 ppm、8 小時平均值 0.06 ppm。由圖 5-28 得知本臭氧注氣系統中測試的五種不同空氣流量所產生之臭氧尾氣濃度皆符合空氣品質標準，且皆低於 0.06 ppm 並不會造成人體健康影響及空氣污染。

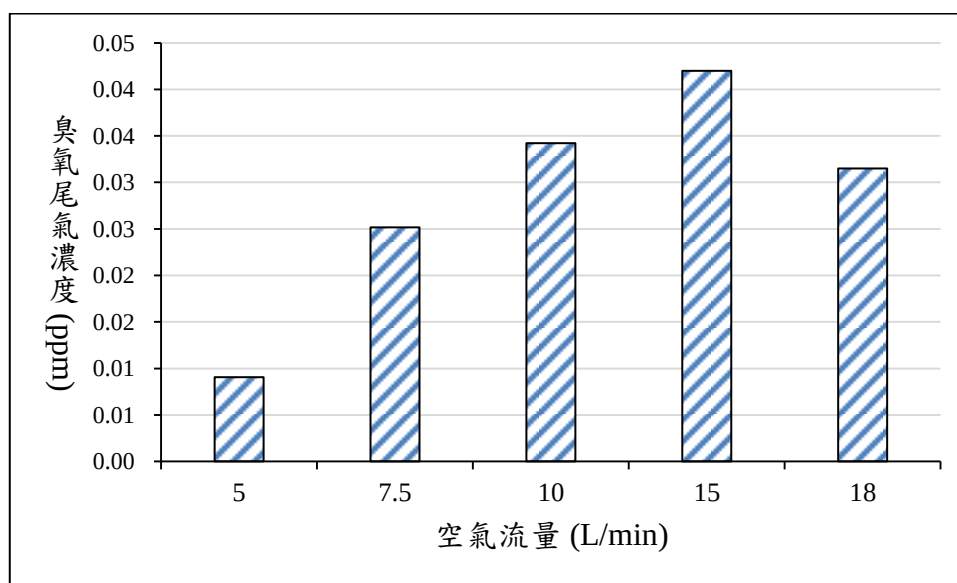


圖 5-28 不同空氣流量下所產生的臭氧尾氣濃度

5.7 腐蝕性評估試驗

據國外文獻指出利用臭氧氧化地下水中有機污染物時，容易造成金屬管材的鏽蝕，故本研究在模場中設立金屬測試片，規格為 Hull Cell 鐵片貼膜- 100 mm (L) x 65 mm (W) x 0.8 mm (T)，在每一試驗完成後將設施中的金屬測試片取出，觀察其鏽蝕情形，並評估未來金屬管材可使用之種類。

本研究中金屬測試片放置的位置分為三處，分別為飽和層、毛細管層、通氣層，其中飽和層為監測水中 pH 值變化對金屬測試片所造成的鏽蝕情形，通氣層與毛細管層為監測臭氧注入通氣井篩後所擴散的臭氧對金屬管材的鏽蝕情形。

由表 5-5 不同臭氧注氣時間試驗模場中金屬測試片重量之變化，可得知臭氧注氣反應槽試驗中鏽蝕狀況。其中毛細管層金屬測試片重量增加最大，顯示金屬測試片的鐵已經氧化成為氧化鐵，鏽蝕情形較為顯著，原因為毛細管層最接近通氣井篩所開篩的位置，而導致接觸臭氧的時間較長而使鏽蝕情形較為顯著。而通氣層會接觸到剩餘臭氧向上逸散，使通氣層有輕微的鏽蝕情形。飽和層中因注入臭氧後水體的水質酸化因而導致鐵片剝落，造成重量數值呈現負值。此數據可供未來若運用於實場整治，評估未來地底下管線或統槽等管材之鏽蝕性。

表 5-5 不同臭氧注氣時間試驗模場中金屬測試片重量之變化

位置 時間	飽和層	毛細管層	通氣層
1 hr	-0.01%	-0.06%	-0.01%
2 hr	0.00%	0.94%	0.03%
3 hr	-0.50%	1.13%	0.73%
4 hr	-0.02%	1.94%	1.07%
5 hr	-0.14%	1.65%	0.37%
6 hr	0.00%	1.96%	0.66%
7 hr	0.00%	2.18%	0.44%
8 hr	-0.03%	2.98%	0.43%
9 hr	-0.03%	2.23%	0.55%
10 hr	-0.02%	3.60%	1.70%
11 hr	-0.02%	5.69%	3.23%
12 hr	-0.06%	3.37%	2.51%

5.7 經濟效益評估試驗

臭氧比起液態的氧化劑的確成本較高，但氣態的臭氧相較於其他液態的氧化劑質傳方面較佳，具有同時處理通氣層與飽和層污染物的功效，本研究中討論適當的流量與注氣時間，不但可以降低成本，也可以提高整治成效。

本研究試驗臭氧機器輸出電流為 5.6 A，進行換算可得知臭氧設備耗電量每運作 1 小時為新台幣 3.8 元，而使用作為冷卻所需要的水換算為新台幣 7 元，而臭氧注氣系統經濟效益評估每運作一批次 150 公斤柴油污染土壤 1 小時所需費用約為新台幣 10.5 元，而使用 5%過氧化氫僅需約新台幣 1.5 元，相較之下臭氧的確是成本較高的整治技術，但因臭氧為氣體氧化劑能克服液體氧化劑在土壤中不均勻性之問題。

結論

本試驗研究計畫已建立臭氧氧化各單元與設備流程，主要成果特色為直接使用空氣純化成氧氣候，經過石英管放電方式產生臭氧，不但可以應用在本計畫的通氣層與飽和層模場進行高濃度柴油污染的降解實驗，未來也可使用於實際柴油污染場址，達到產學技術之移轉。試驗過程中發現重要結論分別以條列式敘述如下。

1. 當氧氣經過放電管中高壓放電後會使氧氣電離成等離子體，進而生成臭氧，若氧氣流速進入過快時，反而會使放電管中的高壓放電速度來不及形成臭氧，因而使臭氧產率下降，本研究試驗結果得知將空氣流量設定為 10 L/min 時，可得到最佳化臭氧產率 2,888 mg/min。
2. 改良後臭氧注氣系統可使飽和層地下水中保持臭氧濃度在 2 mgO₃/L，此濃度證實可達到柴油污染物之氧化功效，同時地下水的氧化還原電位能夠大幅提升，但地下水水質有酸化現象。
3. 以間歇式批次臭氧注氣方式，並以 1 小時為注氣時間配合停置 23 小時，即可大幅氧化高濃度柴油污染物，尤其在飽和層中的地下水，此方式應該避免能源的浪費，同時達到預期的成果。
4. 以臭氧注氣氧化通氣層中柴油污染物時，當離臭氧注氣井篩距離半徑越遠時，臭氧對支鏈碳氫化合物成分的降解效率影響相對也較大，降解效率降低無法有效氧化。
5. 以本研究臭氧注氣方式處理含柴油污染濃度 4,100 mg/kg 土壤時，注入臭氧第 4 小時後土壤柴油濃度即可低於土壤污染管制標準 1,000 mg/kg，但仍有柴油殘餘濃度約 600-700 mg/kg 難以氧化降解。
6. 以本研究臭氧注氣方式處理含柴油污染濃度 300 mg/L 地下水時，注入臭氧 1 小時後地下水柴油濃度即可低於地下水污染管制標準 10 mg/L，柴油降解效率達 95% 以上，顯示以臭氧氧化地下水中柴油污染物成效極佳。
7. 本臭氧注氣系統中測試的五種不同空氣流量 5-18 L/min 所產生之臭氧尾氣濃度皆符合空氣品質標準，且皆低於 0.06 ppm 並不會造成人體健康影響及空氣污染。
8. 本研究中以金屬測試片放置於為飽和層、毛細管層、通氣層中，其中毛細管層金屬測試片的鐵氧化成氧化鐵，鏽蝕情形最為顯著，顯示毛細管層最接近通氣井篩所開篩的位置，而導致接觸臭氧的時間較長而使鏽蝕情形較為顯著。

建議

本研究使用臭氧氧化技術處理飽和層及未飽和層中柴油污染物，試驗分析結果注入臭氧氣體能在短時間內對土壤及地下水柴油污染物有明顯的降解效果。但往往臭氧氣體的整治費用金額昂貴，本研究不論在改良間歇式或臭氧注氣降解柴油之最佳參數試驗中，在飽和層操作 1 小時後皆有良好之成效，但發現在未飽和層中注氣時間需要較長，且往往無法降至法規土壤污染管制值以下，其原因可能為被土壤團粒所吸附住之柴油污染物，不易被臭氧氧化，代表在未飽和層中靠單一臭氧氧化劑效果有限，建議爾後可將臭氧結合過氧化氫增加氫氧自由基，增強在未飽和層中的氧化能力，不僅能達成節省成本，還可提升高濃度柴油降解效率，能作為後續污染場址實場整治操作之參考。

參考文獻

- Alcantara-Garduño, Martha E., Tetsuji Okuda, Tsung-Yueh Tsai, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, "Experimental and mathematical evaluation of trichloroethylene removal from saturated soil using acetic acid with saturated ozone," *Separation and Purification Technology*, 60, pp. 299-307, 2008.
- Alder, M. G. and G. R. Hill, "The kinetics and mechanism of hydroxideion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 72, pp. 1884, 1950.
- Elovitz, M.S., Von Gunten, U., "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept. Ozone: Science & Engineering," *The Journal of the International Ozone Association*, 21, pp. 239- 260, 1999.
- Feng, J. and Johnson, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: evolution of ozone," *Electrochem. Soc.*, 141, 2708, 1994.
- Hoigné, J. and H. Bader, "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions," *Water Research*, 10, pp. 377-386, 1976.
- Hoigine, J. and H. Bader, "Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water", *Water Res.*, 17, 1996.
- Huang, T.C. and D.H. Chen, "Kinetics of ozone decomposition in aqueous solution with and without ultraviolet radiation," *J. Chin. I. Ch.E. (Taiwan)*, Vol. 24, No.4, p.207, 1993.
- Langlias, B., D.A. Reckhow and D.R. Brink, *Ozone in Water Treatment Application and Engineering*, Lewis publishers, Inc., Michigan, U.S.A., 1991.
- Masten, Susan J., Simon H.R. Davies, "Efficacy of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils," *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 28, Issue 4, pp. 327-335, 1997.
- McCarty, J. J. and Smith, C. H., "A Review of Ozone and It's Application of Domestic Wastewater Treatment", *Jour. AWWA*, 66, 12, pp. 718-726, 1974.
- Merck Index, 1989, Ozone, p. 1105, Merck & Co. Inc., N. J., U. S. A.
- Neta, P., Dorfman, L.M., "Pulse radiolysis studies. XIII, Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions," *Australian Journal of Chemistry*, 81, 222-230, 1968.

Piper, J. and J. Salvage, “Successful Ozone Applications for Petroleum Hydrocarbons” Presented: International Petroleum Environmental Conference, November 2, 2012.

Prengle, H. W. and Mauk C.E., “New technology ozone/UV chemical oxidation wastewater process for metal complex, organic species and disinfection,” *AIChE Sym.*, 74, 228, 1978.

Sotelo, J. L. and Beltran, F. J., “Henry’s law constant for the ozone-water system”, *Water Res.*, 23, 1989.

Sung, M. and C.P. Huang, “Kinetics of the degradation of 2-chlorophenol by ozonation at pH 3,” *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), pp. 140-147, 2007.

Yao, C.C.D. and W.R. Haag, “Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants,” *Water Research*, 761-773, 1991.

陳心誼，以臭氧水製程改善薄閘極氧化層特性之研究，國立交通大學電子工程研究所碩士論文 (2002)。

黃世峰，“以臭氧/紫外光去除印刷電路板電鍍液中亞甲基二萘磺酸鈉之研究”，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，2001。

楊士賢，“水中MTBE 氧化特性之研究”，國立成功大學環境工程學研究所碩士論文，2003。

余哲民，“以臭氧處理未飽和層砂中甲苯之研究”，嘉南藥理科技大學環境工程與科學研究所碩士論文，2008。

陳佳郁，2005，「臭氧與氯對水中微生物殺菌效果之評估」，國立台灣大學環境衛生研究所碩士論文。

林育寬，“活性碳吸附MTBE 及臭氧氧化再生之研究”，國立成功大學環境工程學研究所碩士論文，2010。

魏雅梅，“以臭氧氧化復育受油品污染之土壤”，國立屏東科技大學環境工程與科學研究所碩士論文，2004。

曾柏銘，“探討以臭氧處理土壤油品污染之氧化力分布”，國立屏東科技大學環境工程與科學研究所碩士論文，2005。

林沂侯，“利用臭氧通氣法整治砂土管柱中汽油污染物之研究”，東海大學環境科學與工程學系碩士班碩士論文，2014