

行政院環境保護署

106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以氧化銅活化過二硫酸鹽 降解地下水有機污染物之研究

期末報告（定稿）

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立台灣大學／環境工程學研究所
專案主持人： 林逸彬 教授
專案執行期間： 106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 106 年 12 月 印製

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☒修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：林逸彬	
計畫名稱	以氧化銅活化過二硫酸鹽降解地下水有機污染物之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻似不易評估。 (1) 就地下水整治而言，本系統是 insitu 或是 P&T，或是其他的工法，建議說明。 (2) 承上，因工法不同，實驗設計與操作參數即不同。 2. 本專案預估之成果績效不易評估。 3. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明不具體。 (1) 過硫酸鹽國內已有多年的研究，建議彙整參考(或是比對本計畫與既有資料的差異)。 (2) 本計畫擬開發「環境友善」的整治工法，但 ISCO 如何被認定為一友善的工法？ (3) 國內外的研究與實場經驗，建議彙整，並比對本計畫的研究內容。 4. 專案執行期限合理。 5. 預期成果評估原則與評估條件的說明不具體。 6. 專案經費編列較高(如人事費(三位兼任助理?)與耗材費編列)。		委員一： 1. (1) 本系統屬於現地化學氧化的方法之一，但預期其反應機制與傳統的硫酸根自由基有別，目前雖尚未有實際的應用案例，但具前瞻性，故在整治工作的工法應用上仍有可以被討論的空間，原則上仍以 in situ 為最有可能之應用工法。 (2) 承上說明，本系統實際應用層面尚需以模組試驗加以驗證，然非本計畫之範疇，故本計畫實驗設計與操作參數以服務建議書所列為主。將來如進行模場實驗，再視模組規模和實際污染情形加以調整。 2. 本專案屬於新穎之化學氧化處理方法，目前仍著重在其對土壤及地下水污染之反應機制的確立，可以藉由比對本系統與傳統方法對污染物降解的差異，當成其成果績效之指標。 3. (1) 謝謝委員的建議，已補充國內外使用過硫酸鹽導入實場應用的例子，並與本計畫進行比對。 (2) 就環境友善的面向來說，主要是預期本系統之反應機制為非自由基過程，可能會降低反應過程中有毒副產物的生成，避免副產物進	

	一步對環境產生影響。 (3) 請參考上述(1)之說明。 4. 本計畫將以預定進度執行 5. 氧化銅活化過二硫酸鹽為一新穎之化學氧化處理方法，將來應用之成敗在於是否對此方法之機制有完整深入之瞭解，故本專案之主要成果為確立此方法之反應機制，並探討地下水水質條件對此方法之影響。 6. 已調整人事費及耗材費之經費編列。
委員二： 1. 過硫酸鹽氧化為近年地下水研究重點之一，本計畫擬結合氧化銅催化氧化，以水中有機污染物，過去研究顯示該方法為非自由基反應，研究結果除可以出版論文外，或許可以提供一項新的現地整治技術在現地應用之參考。 2. 本研究擬結合氧化銅與過硫酸鹽技術，探討其降解地下水中常見有機污染物之降解及副產物生成特性。該研究預期可以提供該技術的反應機理，在學術上預期有貢獻，可作為產業應用的基礎。	委員二： 1-2. 謝謝委員所提供的意見，本研究團隊會在現有的學術貢獻下，盡力擴展此新的現地整治技術至產業領域。
委員三： 1. 本計畫目標、架構、內容執行性。 2. 預期成果應用性。	委員三： 1-2. 謝謝委員正面的意見。
委員四： 1. 執行同意書未填寫補助經費。 2. 在一、專案基本資料表中經費分析總表 5. 雜項費用為 80,000 萬元。但在八、研究經費中詳列雜項費用卻列 70,000 元，請確認。	委員四： 1. 已填入。 2. 已改正。 3. (1) 謝謝委員寶貴的意見。本專案之實驗設計主

3. 本計畫擬以氧化銅活化過二硫酸鹽進行降解地下水有機污染物，並以採集真實地下水與實驗室配置水樣結果，進行差異比對；惟此可能產生以下問題，無法真實於整治場址進行應用，建請卓參。 (1) 以化學方法現地進行地下水污染整治時，受背景土壤有機質影響，故建議實驗規劃改以土壤填充管柱實驗，而非直接使用水樣反應分析。 (2) 建請評估本技術於現地應用可能遭遇問題，並非只有地下水質影響，諸如背景土壤消耗量、傳輸注入方式，以及有效距離等。 (3) 應用本技術反應過程是否產生臭味、顏色等改變地下水環境狀況？以及添加氧化銅活化劑，是否造成重金屬污染疑慮？	要是希望初步釐清氧化銅活化過二硫酸鹽法之反應機制及地下水水質條件對此方法之影響，後續於真實整治場址應用中可能會遇到的問題，確實應以土壤填充管柱實驗進行探討，但進行此實驗必須對本計畫規劃之研究項目先加以釐清，考慮計畫時程，管柱實驗將不在本計畫執行，但會於將來提出。 (2) 如上，本專案先使用水質參數進行實驗，以確立其反應機制，後續探討現地可能遭遇之問題，會將土壤介質參數帶入考量，設計出一個適宜的模組，但目前不在此專案中進行。 (3) 根據初步研究結果，反應過程中並未有臭味產生且不會有明顯的顏色改變，氧化銅之銅離子僅微量溶出。本計畫規劃之實驗也將進行析出分析，檢視銅溶出是否會超過重金屬污染標準。
--	--

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：林逸彬 NO：28	
計畫名稱	以氧化銅活化過二硫酸鹽降解地下水有機污染物之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： - 執行現況、流程及方法已具體說明。 - 計畫後續執行工作項目已於P. 36中說明。 - 本計畫的執行進度並無落後。 - 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。 - 研究內容與計畫目的相符。 - 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。 - 整體研究成果符合預期。 - 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。 - 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。 - 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。 - 研究成果的應用建議討論評估。 - 本研究的關鍵產物約3~5 μm，該類顆粒如何於地下環境中傳輸，建議討論。 - 機制的說明相對重要。 委員二： - 實際進度符合預期進度。 - 在不同條件下 是否會產解離現象。 - 微粒之氧化銅存在地下水中，會影響銅的地		委員一： - 感謝委員對此研究在各面向的正面意見 - 學術產出方面會全力按照預期目標進行。 - 謝謝委員的意見，研究專利或技術轉移之申請尚需有更完善之研究成果進行配合。 - 本計畫對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益將列入期末報告進行評估。 - 此部分待較完整的反應機制確立，會於期末報告時加以補充說明。 - 謝謝委員的意見，本計畫研究方向著重於研究方法中反應動力和機制的了解，後續如進行初步的實場應用規劃，可將氧化銅顆粒於地下環境中傳輸納入討論。 - 已著手進行相關研究，預期於期末報告提出此研究之完善反應機制。 委員二： - 謝謝委員的正面意見。 - 有機污染物的解離現象與有機物本身的 pKa 和反應時 pH 條件有關，故本研究在不同的 pH	

下水水質。

4. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。

委員三：

1. 請增列後續執行工作項目與說明
2. 請確定以氧化銅活化過二硫酸鹽進行降解地下水有機污染物，不會有二次污染公害產生，對民眾觀感、環境安全無虞。

委員四：

1. 本計畫完成包括氧化銅特性分析，催化過硫酸鹽降解有機物實驗及反應動力，自由基反應確認，藥劑劑量、汙染物濃度、pH及離子濃度之影響，實驗內容豐富，結果解析佳，符合計畫進度。
2. 本計畫研究成果可以提供使用過硫酸鹽藥劑另外一項催化方法之選擇。
3. 後續建議應考慮實際地下水背景水質之影響，包括天然有機物及離子，對反應之影響；測試時也建議使用地下水中常出現之汙染物及濃度，以增加技術之應用性。

反應條件下會有不同的反應結果。

3. 已補充於期中報告之結果與討論中。
4. 期末報告時會遵照辦理。

委員三：

1. 已補充於期中報告的結果與討論之後。
2. 謝謝委員的建議，已補充於期中報告之結果與討論中。

委員四：

1. 謝謝委員的肯定。
2. 本計劃預期可於研究成果結束後進行更進一步的過硫酸鹽催化方法之研究。
3. 謝謝委員的意見，後續的實驗內容，會調整反應條件以更接近真實地下水條件，也會進行更多常見汙染物之測試，以增加技術之應用性

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：林逸彬 NO：28	
計畫名稱	以氧化銅活化過二硫酸鹽降解地下水有機污染物之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： - 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明 - 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 55 說明 - 計畫執行進度與預定進度符合 - 執行進度並未落後 - 結案標準與原計畫相符 - 研究內容與原計畫目的相符 - 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期 - 學術產出及活動、人才培育等是符合預期 - 成果研發獲得專利、技術轉移：未說明 - 本計畫的研究成果的應用潛力建議說明 - 本系統的操作條件與情境建議討論 - 關鍵機制建議討論 委員二： - 計畫執行工作項目及內容說明完整。 - 計畫進度達成原訂目標。 - 自評表計畫成果已發表國內外研討會，國外期刊投稿中請於定稿本備註後續情形。 - 自評表期末達成率請填寫百分比。		委員一： 1-8. 謝謝委員的審核 9. 本計畫未申請專利或技術轉移，已於文末說明。 10. 謝謝委員的意見，應用潛力已於文末加以說明。經由實驗結果得知，本研究在有鹵素及天然有機物存在的條件下，仍可對特定類別之有機污染物進行降解，以減低可能升成二次毒性副產物之疑慮，故使用於含有此條件下之相關水體，為其應用潛力。 11. 謝謝委員的建議，針對此部分已於結果與討論中針對每個參數情境做更詳細的撰述。 12. 謝謝委員的建議，已於內文和結論加以補充。由實驗結果，應取決於過二硫酸鹽能否吸附於氧化銅的表面，再進一步使鄰近之有機污染物將電子經由氧化銅表面轉移至過二硫酸鹽而被氧化，且反應過程為非自由產生的機制。 委員二： 1-2. 謝謝委員的審查 3. 已補充投稿摘要於附件 4. 謝謝委員意見，此部分已修改。	

委員三：

1. 本計畫探討氧化銅與過硫酸鹽催化氧化有機物，實驗內容豐富，探討多種變數、以及在實際地下水中之測試，結果解析佳，報告可撰寫研究論文。
2. 研究成果可以提供使用過硫酸鹽藥劑，在進行水處理的另外一項催化方式之選擇。
3. 本計畫選用的氧化銅劑量非常高，在實際上如何應用？後續研究建議探討：過硫酸鹽在使用時，其優勢位可以注入地下，本技術如果要注入地下時，銅是否會造成汙染？顆粒是否會有傳輸距離問題、及造成阻塞問題？

委員四：

1. 建議自評表移至首頁後。
2. 建議補充先前深查意見 Q&A。
3. 同意修正後結案。

委員三：

1. 謝謝委員的肯定，會將相關研究撰寫成研究論文發表。
2. 謝謝委員的意見。
3. 本研究評估後續可將氧化銅應用成為透水性反應牆之填充介質，以處理地下水有機物污染問題，值得說明的是以此應用形式，氧化銅和水的固液比會更高，優點為僅需於此反應牆設計一適當過硫酸鹽注入方式，讓其吸附於氧化銅，即有處理效果，並無氧化銅顆粒傳輸及阻塞的問題。此實驗使用之氧化銅經過鍛燒，因此銅溶出量極低約 0.3 mg/L (飲用水水質標準為 1.0 mg/L)，預期不會造成銅污染，但仍需要以較大型的模組進行驗證。

委員四：

1. 已做調整。
2. 謝謝委員建議，已將先前意見補充於內文。
3. 謝謝委員的審核

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 ☐ 預防 ☐ 其他					
申請機構系所		國立臺灣大學環境工程學研究所					
機構地址		台北市大安區舟山路 71 號					
專案主持人		林逸彬		職等／職稱		副教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案 名稱	中文	以氧化銅活化過二硫酸鹽降解地下水有機污染物之研究					
	英文	Degradation of organic pollutants in groundwater by CuO-activated peroxydisulfate.					
	關鍵字	Peroxydisulfate; CuO; Groundwater; Non-radical					
執行期程		自 民 國 1 0 6 年 0 1 月 0 9 日 起 至 民 國 1 0 6 年 1 1 月 3 0 日 止					
專案主持人		姓名：林逸彬 E-mail：yipinlin@ntu.edu.tw				專線：02-33664380 手機：0978-665878	
專任助理		姓名： E-mail：				專線： 手機：	
經費 分析 總 表	專 案 預 估 總 經 費			金 額		編 列 說 明	
	1.	人事費用		276,982		(1~5 項相加之 50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費		6,990		(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用		294,682		(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		3,100		(差旅與租賃費用)	
	5.	雜項費用		25,296		(1~6 項相加之 5%為限)	
	6.	行政管理費		60,705		(1~5 項相加之 10%為限)	
	專案計畫申請總金額			667,755			

專案主持人 (簽名及蓋章)：_____

日期：_____

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

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 12 月 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	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		
申請機構系所	國立台灣大學環境工程學研究所	計畫主持人	林逸彬
專案名稱	以氧化銅活化過二硫酸鹽降解地下水有機污染物之研究		
專案執行期程	106/1/9~106/11/30		

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	1	0	0	0%	發表於國內 2017 環工年會及 第 18 屆海峽兩岸環境保護研 討會；國外期刊投稿於 ES&T
		(2)研討會論文	1	0	2	200%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	
		(2)研討會論文	1	0	0	0%	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 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	100%	
		(2)博士	1		1	100%	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍 生 利 益 金 (仟 元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍 生 利 益 金 (仟 元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額 (仟元)						
	8.促成取得 業界科專	件數						
		業界投資金額 (仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

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

1、學術成就

經由本研究計畫建立更完善的過硫酸鹽非自由基反應機制，在了解反應過程前後活材料的表面差異後，可以透過材料改質、合成等方式幫助開發更多新穎的活化材料，另一方面也可以逐漸探討此方法在不同面向對於污染物的可行性，擴大其利用的層面。透過詳細的實驗操作，亦可從中培育更多相關學術人才，進一步延伸其接觸層面。

2、技術創新

由於此過硫酸鹽活化技術尚未有應用至實場之案例，藉由計畫中深入的探討分析，如能再有更多的模組試驗，就有機會將此技術直接應用於實場的處理，也可透過與其他現有技術的配合，在固定成本上，提升其處理效益。

3、社會影響

本研究計畫對於社會層面影響可以從環境、健康風險、人為活動的角度切入，因為地下水的活動情況並非像一般的自來水或地上水體好量測及控制，許多民生、農業、工業活動用水仍會直接取用地下水進行，非自由基的降解過程可以避這些人為活動無形中對地下水產生干擾，造成水質環境的改變，導致更多有毒物質的存在，降低民眾的潛在風險。

中文摘要

有效整治受有機物污染之土壤及地下水為建立永續水資源之重要議題。現地化學氧化法 (In-Situ Chemical Oxidation, ISCO) 係直接注入氧化劑於土壤或地下水體以達到污染物降解的氧化方法，因不須將地下水抽至地面成本較低，目前被廣泛應用於土壤及地下水污染整治上。硫酸鹽屬於較新穎的氧化劑，包含過單硫酸鹽 (PMS, HSO_5^-) 和過二硫酸鹽 (PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 兩類，與其他氧化劑相比，可適用在較廣 pH 範圍及長途運輸，亦可有自由基的產生。常見的過硫酸鹽的氧化降解機制，主要活化過硫酸鹽後產生的自由基與有機物污染物結合進行反應。然而，自由基的反應機制，會受到自然水體中的鹵素、天然有機物及其他水質參數的影響，可能間接產生毒性更強的副產物。本研究計畫使用氧化銅 (CuO) 為活化劑，對過二硫酸鹽進行活化，降解常見之地下水有機污染物，研究結果顯示氧化銅活化二硫酸鹽在中性條件下為一非自由基之反應，反應機制為 PDS 先吸附於氧化銅表面，此吸附之 PDS 以氧化銅作為電子傳遞媒介，進行污染物氧化反應，值得注意的是實驗結果顯示污染物不須強烈吸附於氧化銅表面，此反應即可進行，且在未添加氧化銅的條件下，PDS 不具降解污染物之能力。鹵素離子的存在不影響 2,4-二氯酚之降解，並可透過增加氧化銅劑量解決天然有機物的干擾。此處理程序對於添加於真實地下水的有機污染物也具有良好的降解效果。

英文摘要

Remediation of soil and groundwater contaminated by organic pollutants is a key component to develop a sustainable water supply. In-situ chemical oxidation (ISCO) is a method that directly introduces the oxidant into soil or groundwater to degrade organic contaminants. Because of its relatively low cost due to the elimination of pumping, ISCO has been widely considered in real practices. Persulfates, including peroxymonosulfate (PMS, HSO_5^-) and peroxydisulfate (PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), are novel oxidants considered in ISCO. They possess a long lifetime in the aquifer and can be activated to form radicals to effectively degrade organic contaminants. The presence of halide ions and natural organic matter (NOM), however, may react with these radicals to produce unwanted toxic by-products. We propose to use CuO as an activator to activate PDS to degrade common organic pollutants found in contaminated groundwater. Our results showed that PDS activation is a non-radical process at neutral pH conditions. The degradation mechanisms involve: 1. adsorption of PDS on the CuO surface and 2. Adsorbed PDS utilizes CuO as an electron shuttle to oxidize the target organic contaminants. Experimental results demonstrated that the organic contaminants do not need to strongly adsorb on the CuO surface for the reaction to proceed and that the degradation did not proceed in the absence of CuO. The presence of halogen ions did not affect the degradation of 2,4-dichlorophenol and the interference caused by the presence of NOM can be resolved by increasing CuO dosage. The test using real groundwater showed good degradation efficiencies.

目次

第一章 前言.....	25
第二章 研究目的.....	27
第三章 文獻探討.....	29
第四章 研究方法與過程	33
4.1 研究流程圖	33
4.2 工作項目	34
4.3 分析儀器與方法	37
4.4 研究進度及完成之工作項目（甘特圖）	40
第五章 結果與討論	43
5.1 氧化銅之特性分析	43
5.2 固定水質條件下對不同有機物降解之情形	46
5.3 利用自由基捕捉劑判定反應機制	50
5.4 不同水質參數對目標污染物降解的影響	52
5.5 真實地下水測試	63
5.6 結論與建議	65
第六章 參考文獻.....	67
第七章 附件.....	73

圖次

圖 4-1 研究流程圖	33
圖 4-2 非揮發性實驗架設與採樣口裝置	37
圖 4-3 揮發性有機物實驗裝置	38
圖 4-4 密閉式採樣口	38
圖 4-5 實驗流程	39
圖 5-1 XRD 波峰圖	44
圖 5-2 不同倍率之 SEM 表面分析	44
圖 5-3 自製氧化銅之銅離子 XPS 光譜	45
圖 5-4 氧化銅表面零電荷點量測	45
圖 5-5 不同有機物(酚類、甲酸類)之降解情形	48
圖 5-6 不同有機物(三氯乙烯、苯)之降解情形	48
圖 5-7 不同有機物之擬一階反應動力方程式	49
圖 5-8 氧化銅對過二硫酸鹽的吸附情形	49
圖 5-9 2,4-二氯酚在不同條件下的降解情形	51
圖 5-10 2,4-二氯酚在不同氧化銅劑量下的降解情形	53
圖 5-11 過二硫酸鹽在不同氧化銅劑量下的降解情形	53
圖 5-12 標準化之一階反應速率常數	54
圖 5-13 2,4-二氯酚在不同 PH 值下的降解情形	55
圖 5-14 銅離子在不同 PH 值下的溶出情形	56
圖 5-15 2,4-二氯酚在不同初始過二硫酸鹽濃度的降解情形	58
圖 5-16 20 μM 過二硫酸鹽濃度變化情形	58
圖 5-17 2,4-二氯酚在不同離子強度下的降解情形	59
圖 5-18 2,4-二氯酚在不同鹵素離子條件下的降解情形	60
圖 5-19 天然有機物存在對 2,4-二氯酚降解情形	62
圖 5-20 天然有機物存在時，改變反應條件之 2,4-二氯酚降解情形	62
圖 5-21 真實地下水之 2,4-二氯酚降解情形	63

表次

表 4-1 不同水質參數之實驗組別說明($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{DO} = 0.5\text{ MG/L}$ 以下)	35
表 5-1 BET 比表面積.....	44
表 5-2 不同有機物之化學結構	47
表 5-3 地下水水樣資料	63

第一章 前言

土壤及地下水污染問題，一直是台灣及許多發展中國家所面臨的重大環境議題，在資源永續循環利用的環境保護意識下，找尋良好的土壤及地下水污染整治方法是現今重要的課題。常見的土壤及地下水污染多因農藥的使用、生活污水的排放以及工業廢水廢棄物的不當處置所導致，其中工業污染物的來源多是傳統製造業或科技業在生產製程中所添加的有機化合物，這些有機化合物若未經過良好的處理就會造成土壤及地下水的污染，長期暴露在受污染的環境下，會導致人體疾病的發生，最有名的例子即是發生在台灣桃園的 RCA 污染事件以及美國紐約州的拉芙運河事件，這些受到污染的地區都被檢出還有過量的二氯乙烷、三氯乙烯、氯仿、三氯酚等含氯有機化合物。

有效整治受有機物污染之土壤及地下水為建立永續水資源之重要議題。土壤及地下水污染整治技術類型甚多，必須考量污染物質的種類與特性、污染廠址水文地質條件、整治經費與預算等，才能選擇最適合的整治技術。依整治時的施工方法可分為現地 (in situ)、離地 (ex situ) 及離場 (off site)；污染物處理機制可分為物理方法、化學方法、生物方法、熱處理方法等；依污染物濃度及強度則又可分為污染源 (source) 整治技術、污染團中心區 (core zone of the plume) 整治技術、以及污染團邊緣區 (distal zone of the plume) 整治技術。常見的土壤及地下水污染整治技術包含土壤氣體抽取法、空氣注入法、界面活性劑、生物復育法、透水性反應牆、化學氧化法、低溫加熱脫附法等，其中現地化學氧化法 (In-Situ Chemical Oxidation, ISCO) 屬於高級氧化程序 (Advanced Oxidation Process, AOP) 的一種，係將各種化學氧化劑，直接注入土壤或地下水污染層中，透過氧化劑本身或反應產生之自由基降解各種有機污染物。

常見的氧化劑包含雙氧水、過錳酸鹽、臭氧等，但各有其應用上的限制。硫酸鹽是一個較為新穎的氧化劑，包含過單硫酸鹽 (PMS, HSO_5^-) 和過二硫酸鹽 (PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 兩類，與其他氧化劑相比，兼具了在自然中存在時間長，適合在反應介質中長途運輸，可適用在較廣 pH 範圍的特性，亦可以產生自由基，快速降解有機污染物。一般過硫酸鹽的氧化降解機制，主要是透過活化方法將過硫酸鹽轉變成的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 或進一步產生氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$)，再與有機污染物進行反應。然而，自由基的反應機制，會受到自然水體中的鹵素、天然有機物及其他水質參數的影響，可能間接產生毒性更強的副產物。為了避免高級氧化處理程序於現地土壤及地下水污染整治時產生更具毒性的副產物，以非自由基降解污染物的方式是利用過硫酸鹽於地下水污染整治急需探討開發的方向。

第二章 研究目的

本研究使用氧化銅 (CuO) 活化劑，對過二硫酸鹽進行活化，降解常見之地下水有機污染物。以氧化銅活化過二硫酸鹽用於有機污染物的整治方法的特點是，氧化銅活化過二硫酸鹽對有機物的降解可能是一個非自由基的程序 (Non-radical process)，非自由的降解過程可以避免自由基連鎖反應發生，有機物不會與其衍生物再結合，產生更具毒性的物質。基於有限的相關文獻，此方法對反應物間的作用機制以及對不同有機物的影響情形都有待釐清，也尚需要更多直接證據證明沒有其他自由基的存在。有鑑於此，本研究目的可以區分為下列幾項：

1. 測定氧化銅活化過二硫酸鹽在固定水質條件下對不同有機污染物之降解情形。
2. 測定不同地下水質參數下對目標污染物降解的影響。
3. 辨別硫酸根自由基及氫氧自由基或其他活性氧化物是否在此降解過程中生成。
4. 探討鹵素離子或天然有機物存在，氧化銅活化過二硫酸鹽對目標污染物降解的影響。
5. 測定真實地下水對於目標污染物降解之差異。

第三章 文獻探討

現地化學氧化法 (ISCO) 係將化學氧化劑注入土壤或地下水污染層中，透過氧化劑本身或反應產生之自由基降解各種有機污染物，相對於其他整治方法，現地化學氧化法具有較少的基礎設施投資、較低的操作維護成本、及較快速的處理時間等優點 (Waldener et al., 2007; Pham et al., 2012)。常見的氧化劑包括雙氧水 (hydrogen peroxide, H_2O_2) (Xu et al., 2004; Mijngos et al., 2006; Masomboon et al., 2009; Usman et al., 2016)、過錳酸鹽 (permanganate, MnO_4^-) (Hunkeler et al., 2003; Lee and Schwartz, 2007; Kao et al., 2008; Loomer et al., 2011) 和臭氧 (Ozone, O_3) (Spangord et al., 2000; Graham et al., 2003; Garoma et al., 2008)，在台灣，亦有學者研究現地污染物的去除 (Tsai et al., 2008; Yang et al., 2011; Liang et al., 2014; Chen et al., 2016)。文獻指出，從 1990 年到 2006 年間，使用現地化學氧化法發表的文章接近 600 篇，其中有關雙氧水或過錳酸鹽的研究皆超過 200 篇 (Petri and Crimi, 2008)，在美國的實場應用更達到 242 例，顯示現地化學氧化法的應用技術越來越普遍 (Krembs, 2008)。以傳統的芬頓法 (Fenton's Reagent) 為例，是利用亞鐵離子 (Fe^{2+}) 同相催化雙氧水產生氧化還原電位較高的氫氧自由基 ($\cdot OH$)，透過奪氫作用或電子轉移的方式降解污染物，為了提高污染物的去除效率，許多改良的芬頓法也陸續被提出 (Wang and Lemley, 2001; Tsai et al., 2010; Babuponnusami and Muthukumar, 2012; Huang et al., 2012)。然而，芬頓法的最佳反應條件多在酸性 pH 值下進行，且會產生大量廢棄污泥及氣體 (Duan et al., 2015a)，過錳酸鹽氧化法對苯、石油等有機物的去除效果不盡理想 (Furman et al., 2010)，也容易產生二氧化錳沉澱降低土壤滲透性 (Liu et al., 2014)，而使用臭氧做為氧化劑除了要有固定的臭氧產生設備，也要解決臭氧因半衰期短無法有效散佈在地底層的問題 (Blanchard, 2010)。由此可知，因為氧化劑本身的特性有所差異，在進行土壤地下水整治時，必須針對不同的地質條件，選擇最適當的操作方式。

由於上述氧化劑的限制，以過硫酸鹽做為氧化劑的化學氧化技術也逐漸被發展，過硫酸鹽包含過單硫酸鹽 (PMS, HSO_5^-) 和過二硫酸鹽 (PDS, $S_2O_8^{2-}$) 兩類 (Liang et al., 2006; Liang et al., 2011)，它兼具了過錳酸鹽在自然中存在時間長，適合在反應介質中長途運輸，可適用在較廣 pH 範圍的特性，亦可以像雙氧水氧化劑一樣產生自由基，以利反應快速地進行 (Waldener et al., 2007)。過硫酸鹽本身即為強氧化劑 ($E^0 = 2.1V$)，但與多數有機物反應較慢，大部分利用

過硫酸鹽化學氧化法降解有機物的原理是透過特定的活化方法將過硫酸鹽轉變成氧化性較高的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.6 \text{ V}$)，當沒有自由基抑制因子存在時，硫酸根自由基可與水反應產生氫氧自由基，在鹼性條件下，硫酸根自由基亦可與氫氧根離子產生氫氧自由基，硫酸根自由基或氫氧自由基再與水中的有機物反應，將有機物氧化成無機物或無害物質。常見的過硫酸鹽活化方法可分為以下幾項，一、熱分解活化法，是利用紫外光或微波等方式提供額外熱源使過硫酸鹽產生硫酸根自由基 (Yang et al., 2009; Lin et al., 2011)；二、改變反應的酸鹼值，將反應酸鹼值調整至鹼性的環境可加速過硫酸鹽的分解並產生超氧化物 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Furman et al., 2010)；三、利用過渡金屬離子在水中的氧化還原特性，金屬離子會失去一個電子變成價態較高的離子，而過硫酸鹽則分解成一個硫酸根 (SO_4^{2-})和一個硫酸根自由基 (Anipsitakis and Dionysiou, 2004; Liu et al., 2012)；四、異相催化方法，使用金屬氧化物或其複合材料表面的金屬氧化還原特性，亦可將由硫酸鹽分解得到硫酸根自由基，此方法可以解決金屬離子同相催化時造成水中金屬濃度超標的問題 (Ji et al., 2011; Drzewicz et al., 2012; Liang et al., 2013; Liu et al., 2015)。

硫酸根自由基的生成可視是過硫酸鹽氧化反應中重要的一環，然而，硫酸根自由基濃度的量測，多半是從過硫酸鹽的消耗或反應目標物的減少來推算，許多地下水環境因子，包括含水層天然有機物及表面礦物、水質參數等，與過硫酸鹽或硫酸根自由基反應所造成的影響尚未釐清。多數的研究機制只提及活化後的硫酸根自由基與有機化合物進行反應，硫酸根自由基會還原成硫酸根，被氧化的有機化合物則可能轉變成其他有機物的自由基型態 (Huang et al., 2002)，也未有明確的研究說明硫酸根自由基後續完整的鏈反應。此外，當自然水體中含有較高濃度的氯離子或其他鹵素離子存在時，會與自由基進行一連串反應而產生氯自由基 ($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)，可持續與其他有機物進行反應，而間接產生毒性更強的副產物 (Anipsitakis et al., 2006)。因此，為了直接避免毒性副產物的產生，非自由基 (Non-radical) 機制的過硫酸鹽活化法在近幾年的文獻中也陸續被提出，多數的研究都使用改質的奈米碳管 (Lee et al., 2015; Duan et al., 2015b; Cheng et al., 2016)或石墨烯 (Duan et al., 2016) 等碳材作為催化劑，亦有使用 CuO 、 CuBi_2O_4 等含銅材料活化過硫酸鹽，提出有機污染物的降解是非自由基的過程 (Zhang et al., 2014; Oh et al., 2015)。

從實場的應用層面來說，國外已有許多案例使用過硫酸鹽對受污染的地下水體進行現在處理，比對不同催化劑活化過硫酸鹽對現地處理的影響，以及其成本效益分析 (Rosansky et al., 2010)。文獻中指出，活化的方法必須考量到污染物的種類以污染地的條件，選用良好的活化劑皆可使污染物的去除率達到 85 % 以上，而使用雙氧水或高 pH 值為活化劑是較佳的過硫酸鹽活化方法，而其反應機制仍為硫酸根自由基或氫氧自由基的降解反應 (Cronk, 2008)。本專案所進行的研究預期得到一個不同的污染物降解之反應機制過程，所以目前尚未有實際的實場應用案例出現，在未來的應用上仍是一個很值得被探討的研究領域。

本專案將從現地化學氧化處理的角度著手，對地下水污染整治進行研究，參考行政院環境保護署土壤及地下水列管場址，將常見的地下水有機污染物當作目標污染物，以過二硫酸鹽為氧化劑，使用氧化銅 (CuO) 為催化劑活化介質，評估此一新穎化學氧化方法對有機污染物降解的效果。三氯乙烯是工業常用溶劑，是常見的揮發性有機物，也是台灣地下水污染最常見的污染物，三氯乙烯因為是桃園 RCA 污染事件中最主要的有機污染物，台灣許多研究都著重在受三氯乙烯污染的地下水整治，部分研究結果顯示，使用活性碳或不同型態的鐵礦物活化過二硫酸皆可以使三氯乙烯在水體中被有效降解 (Liang et al., 2009a; Lin et al., 2016)，活性碳雖有吸附直接吸附有機物的效果，但是當地下水中存在多種污染物時，會形成競爭吸附降低處理效果，也必須耗費成本進行活性碳再生。苯、甲苯皆是石油相關產品的主要成分，其密度比水小，是不含有鹵素的碳氫化合物，也是最常見的輕質非水相液體 (Light Non-Aqueous Phase Liquid, LNAPL) 污染物，相關文獻指出，約有八成的苯、甲苯可以透過亞鐵離子活化過二硫酸的氧化方法而順利被移除 (Liang et al., 2009b; Long et al., 2014)，不過上述使用亞鐵離子或其氧化物作為活化劑的缺點是，硫酸根自由基會和亞鐵離子快速反應，降低與有機物反應的能力。2,4-二氯酚是除草劑 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 製備時的中間產物，在國際癌症研究機構 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 中被列為可能致癌物質，文獻中利用不同的含鐵奈米材料對過二硫酸鹽進行異相活化，得到不同的降解機制，代表材料表面的結構特性可能是影響過二硫酸鹽活化的因素 (Sun et al., 2015; Li et al., 2015; Cheng et al., 2016)。

第四章 研究方法與過程

4.1 研究流程圖

本研究專案是在實驗室內進行，採用批次式反應實驗，以模擬觀察氧化銅活化過二硫酸鹽對常見之地下水污染物能否達到有效的降解。整體的研究流程如圖 4-1。

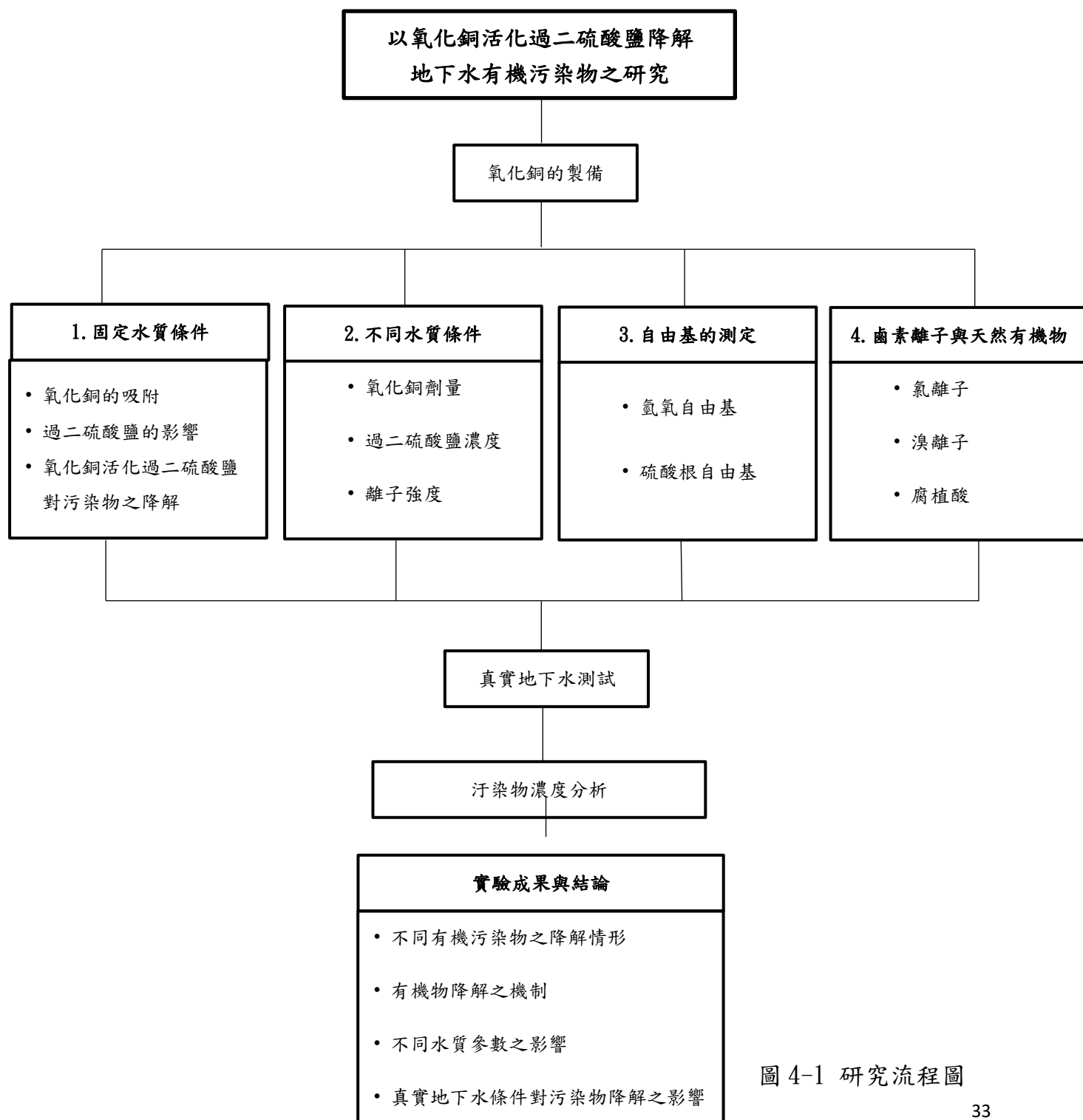


圖 4-1 研究流程圖

4.2 工作項目

針對上述的研究目的，本計劃包含以下幾個工作項目：

1. 氧化銅之製備與特性分析：

使用於實驗的氧化銅將由本研究團隊合成製備，製備方法為將三水硝酸銅置於高溫鍛燒爐內，直接通入空氣，以每分鐘 5 °C 的增溫速率上升至 450 °C，並持續鍛燒 2 小時將三水硝酸銅完全氧化成氧化銅，冷卻至室溫後存放以供後續實驗使用。實驗前會先量測氧化銅之特性，包含比表面積、零電荷點 (point of zero charge, pH_{pzc})、表面型態及礦物鑑定，實驗結束後再比較反應前後氧化銅表面元素組成之改變情形。

2. 測定氧化銅活化過二硫酸鹽在固定水質條件下對不同有機污染物之降解情形：

統整行政院環境保護署一地下水水質監測與指標資料的歷年紀錄 (2000 - 2016 年)，發現地下水 pH 值、溫度 (T)、溶氧 (DO) 等的變異量皆不大，故先選取特定的水質參數 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\text{DO} = 0.5\text{ mg/L}$ 以下) 進行實驗。首先先了解氧化銅對過二硫酸鹽的吸附情形，並以控制實驗，了解過二硫酸鹽在無氧化銅情況之下的穩定性。接著可將實驗分成非揮發性和揮發性有機物兩類分別進行：在非揮發性有機物的實驗，以 200 mg/L 之氧化銅活化過二硫酸鹽，在上述的水質條件下，分別對 5 μM 之 2,4-二氯酚、2,4-二溴酚、酚、對-氯苯甲酸和對-羥基苯甲酸五種目標污染物進行反應，實驗之步驟為將含有過二硫酸鹽、目標污染物、酸鹼緩衝液 (硼酸緩衝液) 與其他水質參數的 200 mL 水樣置於棕色血清瓶容器，控制溶氧並將水樣攪拌至平衡，而後加入氧化銅開始實驗，在固定的時間點快速取樣，並以適當的硫代硫酸鈉終止劑加入採集的樣品內，避免過二硫酸鹽與目標污染物產生反應，接著分析水中有機污染物、過二硫酸鹽及銅離子之濃度，以觀察目標污染物降解之情形、污染物降解和過二硫酸鹽消耗之關係、以污染物降解之擬一階反應動力模式計算其速率常數；在揮發性實驗的部分，有機污染物包含三氯乙烯、苯，為了避免反應容器上部的氣體空間增加有機物的揮發性，在起始實驗時必須將水樣填滿整個反應容器 (約 315 mL)，並利用針頭進行密閉式採樣以降低採樣過程的損失，接著使用與上述相同的流程進行污染物分析。

3. 測定不同地下水質參數下對目標污染物降解的影響：

探討不同水質參數下對於目標污染物降解的影響，亦為氧化銅活化過二硫酸鹽中重要的一環。本工作項目將選定去除效果較佳之目標污染物，依序改變不同的氧化銅添加劑量、過硫酸鹽濃度、離子強度及 pH 值，比較在這些參數改變的情況下，目標污染物的降解之改變並量測其濃度。實驗溫度將控制於恆溫 25 °C、溶氧小於 0.5 mg/L，各實驗之水質參數條件如下表 4-1。預期由不同氧化銅劑量得到的結果，釐清反應速率是否和氧化銅劑量成正比，而可獲得表面積均化後之有機污染物擬一階反應速率常數；由不同過氯酸鹽濃度及 pH 值的實驗結果，了解反應過程時否受離子強度和 pH 值的影響，並配合氧化銅零電荷點，解釋此影響是否因不同過二硫酸鹽於氧化銅上之吸附量造成。

表 4-1 不同水質參數之實驗組別說明(T = 25 °C, DO = 0.5 mg/L 以下)

水質參數	實驗組別			
氧化銅劑量(mg/L)	100、200、 400、1000	200	200	200
過二硫酸鹽濃度(μM)	5	0.8、1.5、 5、20	5	5
過氯酸鹽濃度(mM)	0	0	0、1、 50、100	0
pH	7	7	7	3、5、 7、9

4. 辨別硫酸根自由基及氫氧自由基是否在降解過程中生成：

過往文獻中硫酸根自由基和氫氧自由基為現地化學氧化法可能產生的自由基，故鑑別自由基的存在與否是一個關鍵的問題。在此工作項目中，我們將使用自由基捕捉劑（Radical quencher）進行實驗，在固定的實驗條件下，加入 10 mM 的乙醇（ethanol），觀察目標污染物的反應趨勢是否有改變，因為乙醇可以快速地與氫氧自由基和硫酸根自由基發生反應，進而捕捉此兩種自由基，透過自由基捕捉劑所造成的實驗結果，可以辨別反應過程是否為自由基主導以及主要的自由基，若在兩種自由基皆不存在下，有機物污染物仍可快速降解，此反應則為過硫酸鹽和有機污染物間以氧化銅做為介質之電子轉移，此系統之氧化還原反應機制可藉由此工作項目的結果加以釐清。

5. 探討鹵素離子與天然有機物存在，氧化銅活化過二硫酸鹽對目標污染物降解的影響：

鹵素離子與天然有機物是自然水體中常見的物質，故有必要探討鹵素離子及天然有機物存在時，是否會對氧化銅活化過二硫酸鹽法對目標污染物降解造成影響。腐植酸（Humic acid, HA）是一種天然有機高分子化合物，為土壤主要有機成分之一，本研究在固定的水質條件下，觀察有無腐植酸（2.4 mgC/L）的條件下，固定濃度的鹵素離子（ $\text{Cl}^- = 50 \text{ mg/L}$, $\text{Br}^- = 0.5 \text{ mg/L}$ ）分別存在時，對降解情形較佳之污染物的影響。

6. 真實地下水測試

前述的工作項目（2、3、5）中雖然可以幫助理解氧化銅活化過二硫酸鹽在常見的水質環境下對目標污染物可能的降解情形，不過真實的地下水體可能因為自然事件、人為活動等影響，存在許多複雜的變因，因此本工作項目將採集實際地下水再自行添加有機污染物進行測試，可以修正實驗室模擬水樣實驗條件的不足，也有利於評估實際現地處理的可行性。本計畫採集台南地區的地下水進行實驗，先進行地下水的水質分析，再以此地下水進行實驗，觀察氧化銅活化過二硫酸鹽對有機污染物降解的效率。

4.3 分析儀器與方法

自製氧化銅之比表面積將以氣體吸附法進行量測，表面型態將以掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 進行觀察，礦物鑑定將使用 X 光繞射 (X-Ray Diffractometer, XRD) 加以分析，實驗前後氧化銅表面元素組成之改變情形將利用 X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS) 及傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 加以鑑定。本專案將使用高效液相色譜法 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 分析目標污染物濃度隨反應時間的變化情形，並用氣相層析質譜分析儀 (Gas Chromatography - Mass Spectrometry, GC-MS) 進行含鹵素有機副產物之分析，部分樣品亦使用總有機碳分析儀 (TOC Analyzer) 測定污染物降解的效率。過二硫酸鹽濃度的量測是參考文獻所提出的方法 (Liang et al., 2008)，讓過二硫酸鹽先與過量的碘化鉀 (KI) 進行反應，再使用紫外光可見光分光光譜儀 (UV/VIS Spectrophotometer) 量測樣品中錯碘離子 (I_3^-) 的吸光度，以推算過二硫酸鹽的濃度。反應時氧化銅析出的銅離子濃度將以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) 加以測量。每組實驗樣品反應前後亦需量測其溶氧及 pH 值。實驗架設和簡易的實驗流程可以參閱以下圖 4-2~圖 4-5。



圖 4-2 非揮發性實驗架設與採樣口裝置

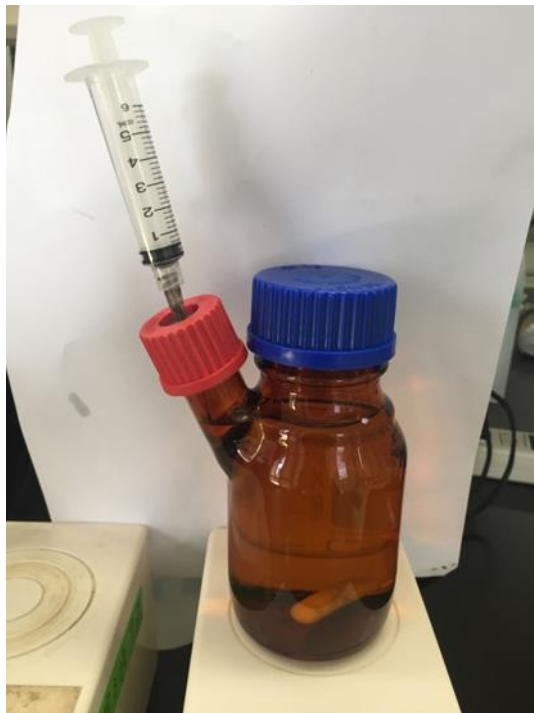


圖 4-3 揮發性有機物實驗裝置



圖 4-4 密閉式採樣口

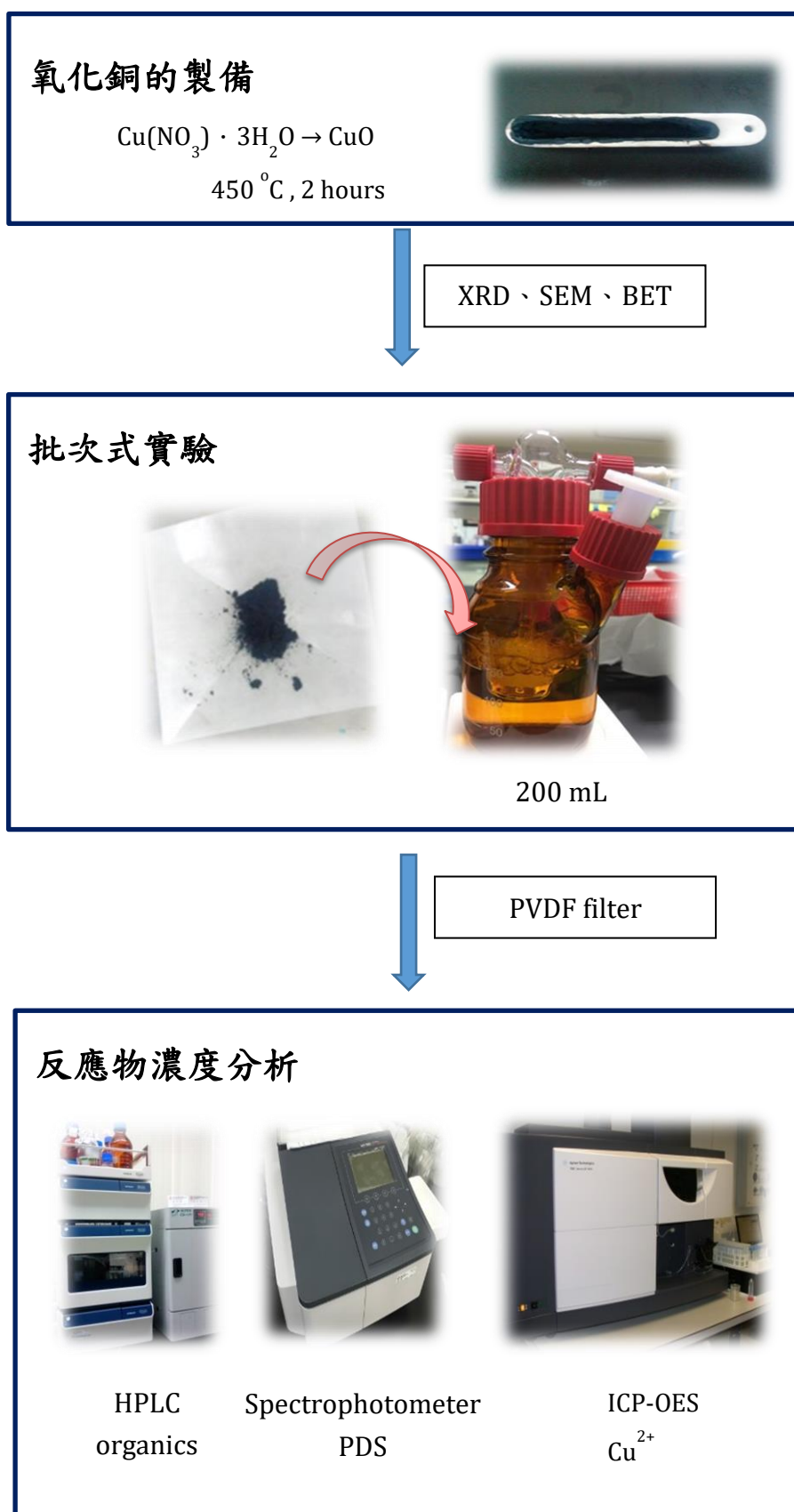


圖 4-5 實驗流程

4.4 研究進度及完成之工作項目（甘特圖）

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備 註
資料蒐集與文獻回顧	■											
實驗儀器架設		■										
A1 不同有機物之情形			■									
A2 在不同水質條件下，目標污染物降解的情形			■	■	■	■						
A3 建立反應速率與不同參數的相互關係				■	■	■						
B 辨別自由基存在與否					■	■						
C1 分析不同鹵素離子對反應之影響						■	■	■				
C2 天然有機物存在與否對有機物降解之差異							■	■	■			
C3 探討降解反應機制							■	■	■	■		
D1 量測地下水水質參數									■	■		
D2 真實地下水測試									■	■	■	
國際期刊論文投稿與成果報告撰寫											■	■
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	15%	30%	40%	55%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	

預定查核點	期中	1. 探討不同有機污染物降解情形之差異 2. 比較不同水質參數所造成的影響
	期末	1. 確立反應機制 2. 探討真實水體與配置水樣之差異

第五章 結果與討論

5.1 氧化銅之特性分析

經過高溫爐鍛燒而得之氧化銅為黑色粉末，利用 X 光繞射儀鑑定其表面晶體結構並使用市售氧化銅進行對比（圖 5-1），由結果可以看出，製備氧化銅與市售氧化銅隨著 X 光入射角度的變化在相同的入射角度時皆有訊號峰產生，代表氧化銅的製備程序妥當，可提供給下一步的批次式反應使用。表 5-1 列出經由 BET 氮氣吸脫附而得知比表面積，製備氧化銅與市售氧化銅之比表面積分別為 1.32 和 2.13 m^2/g ，此比表面積的差異推測會與異相催化反應中的表面活性有關連。

透過掃描電子顯微鏡（SEM）觀察氧化銅的表面型態，圖 5-2 依序為不同尺度下（5000x、20000x、50000x）的氧化銅型態分析，可以發現氧化銅顆粒為球型，顆粒直徑約 3-5 μm 且個別氧化銅顆粒彼此會聚集在一起，此外，從放大後的圖 5-2 (c) 可以仔細觀測到氧化銅表面具有桿狀結晶結構由表面向外側延伸，其長度約為 0.5 μm 。

氧化銅表面之銅離子價態組成可經由 X 射線光電子能譜儀（XPS）進行分析，由圖 5-3 所呈現的結果與美國國家標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 提供之 XPS 資料庫 (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database) 進行比對，可以得出圖中藍色實線區域之組成為二價銅離子 (Cu^{2+})，所佔比例約為 91.2 %，進一步確認本研究中自製之氧化銅具有良好的表面特性。

零電荷點 (pH_{pzc}) 的量測方法為 Immersion Technique，配置好不同初始 pH 的 NaNO_3 電解溶液，並放入一定量的氧化銅在室溫下攪拌 24 小時直至溶液的 pH 達到平衡，量測並記錄平衡時的 pH，計算反應前後的 pH 差值 ($\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{平衡}}-\text{pH}_{\text{初始}}$)，繪製初始 pH 與 ΔpH 之關係圖，當 $\Delta\text{pH}=0$ 所對應之初始 pH 即為氧化銅表面之零電荷點。圖 5-4 為實驗之結果，可以判定自製氧化銅的 $\text{pH}_{\text{pzc}}\approx 8.2$ ，此值將用於後續與不同 pH 下之實驗結果討論。

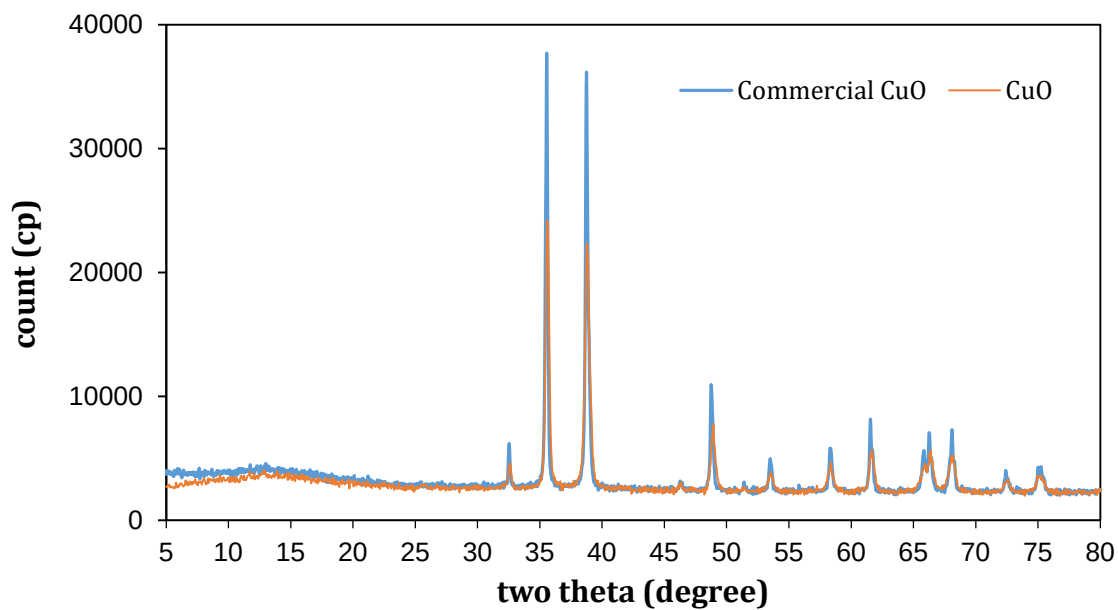


圖 5-1 XRD 波峰圖

表 5-1 BET 比表面積

Metal oxide	CuO	Commercial CuO
BET Surface Area (m^2/g)	1.32 ± 0.016	2.13 ± 0.02

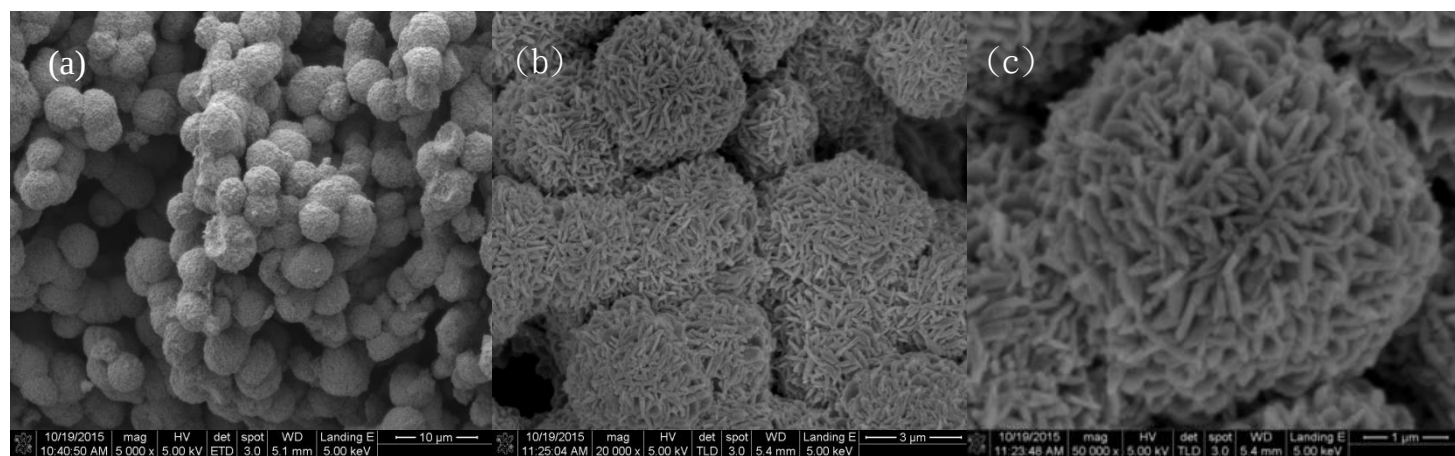


圖 5-2 不同倍率之 SEM 表面分析 (a)5000x、(b)20000x、(c)50000x

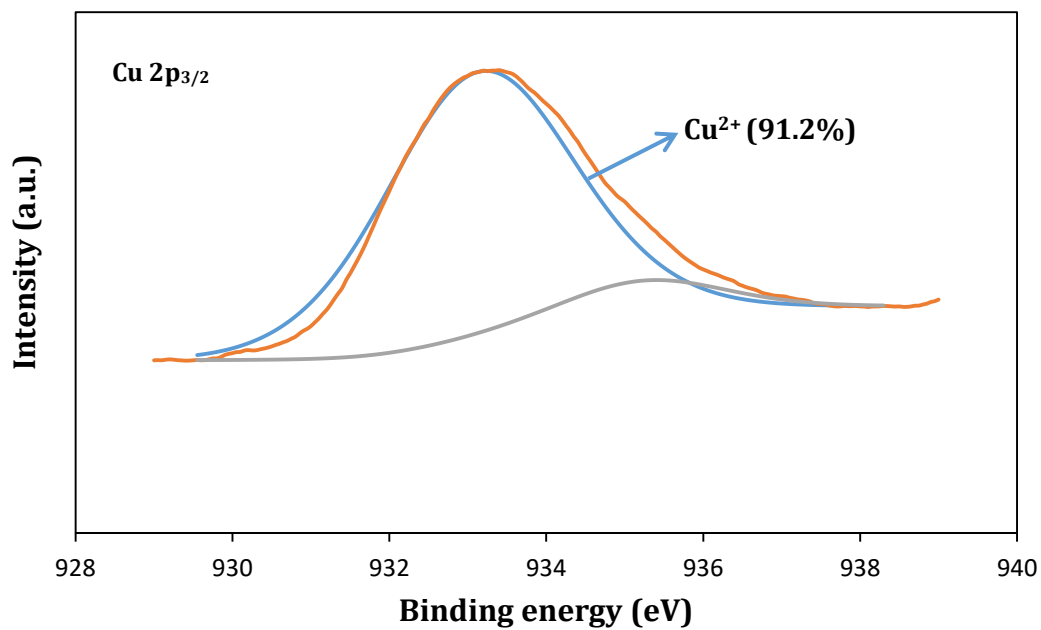


圖 5-3 自製氧化銅之銅離子 XPS 光譜

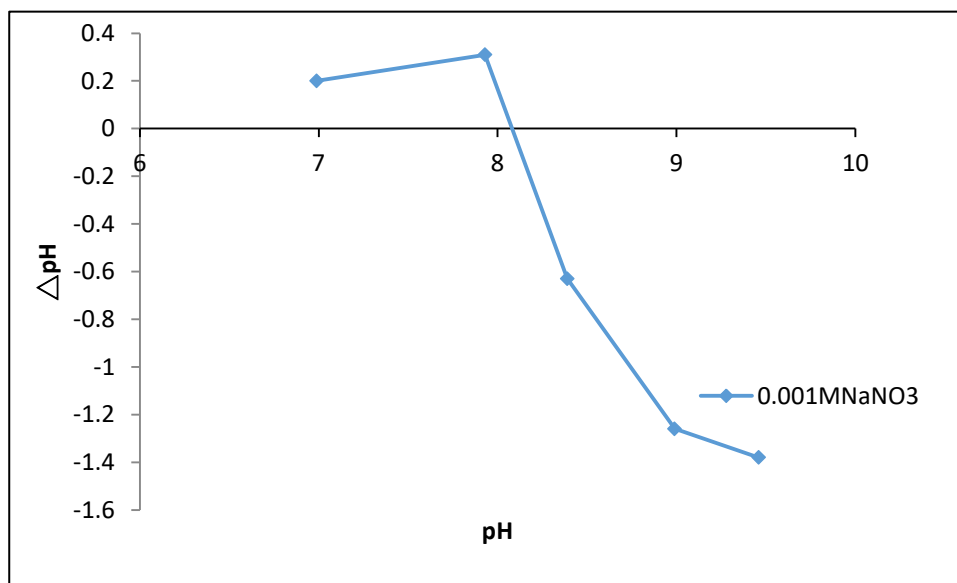


圖 5-4 氧化銅表面零電荷點量測

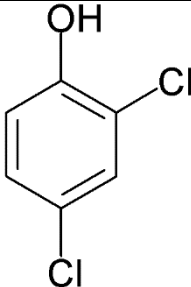
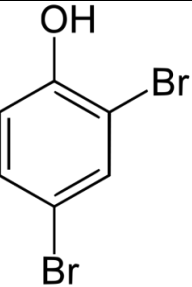
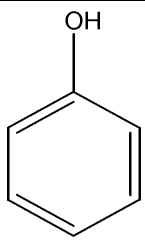
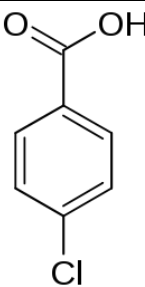
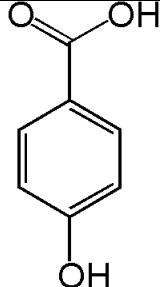
5.2 固定水質條件下對不同有機物降解之情形

本階段研究先選定在符合台灣地下水環境的水質條件下 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\text{DO} = 0.5\text{ mg/L}$)，利用定量之氧化銅 (200 mg/L) 活化過二硫酸鹽 ($5\text{ }\mu\text{M}$)，初步觀察此方法對於不同結構之有機物降解的情形，以作為下一階段實驗的依據，非揮發性有機物選用的包含 2,4-二氯酚、2,4-二溴酚、酚、對-氯苯甲酸和對-羥基苯甲酸，詳細的有機物結構式可參考表 5-2。根據圖 5-5 的結果顯示，此異相活化方法對於 2,4-二氯酚、2,4-二溴酚和酚有較佳的降解效果，在此實驗條件下，以 2,4-二氯酚的去除效率 40 % 為最佳，而對氯苯甲酸和對羥基苯甲酸的濃度在反應時間內則沒有顯著的改變，代表氧化銅活化過二硫酸鹽的方式對不同有機污染物具有選擇性。透過比對不同的有機物的降解情形亦可用來推測可能的反應機制，對羥基苯甲酸在改質石墨烯活化過單硫酸鹽的催化降解機制中，被提出是同時透過自由基和單態氧 $^1\text{O}_2$ (singlet oxygen) 進行降解 (Liang et al., 2017)，而本研究所得的結果並沒有使對羥基苯甲酸得到有效的降解，推測自由基和單態氧可能非本活化方法機制的活性氧化物；此外，硫酸根自由基對酚和苯甲酸的二階反應速率常數分別為 $8.8 \times 10^{-9}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 和 $1.2 \times 10^{-9}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，表示硫酸根自由基與兩者皆有良好的反應，可發現與本研究的結果不一致，間接推斷氧化銅活化過二硫酸鹽之反應機制可能為非自由基的過程。

針對其他地下水常見之污染物如三氯乙烯和苯，本研究亦有利用相同的催化方式進行有機污染物降解實驗，為了解決此類有機污染物容易揮發的特性，在實驗裝置設計上改以針筒進行密閉式採樣，並盡量減少反應容器內頂部的氣體空間 (No headspace)。圖 5-6 顯示，經過 60 分鐘的反應，三氯乙烯和苯的濃度並沒有顯著的改變，代表此活化反應機制對三氯乙烯和苯亦存在選擇性問題。根據文獻的介紹，多數的三氯乙烯和苯的降解方法皆是使用生物降解 (Vogt et al., 2011) 或自由基的降解方式 (Liu et al., 2016; Yuan et al., 2014)，且三氯乙烯的降解途徑是一個還原反應，這些降解方式與本研究所提出的降解機制不相符，故對三氯乙烯和苯無法達到有效的處理，針對這些有機物，建議可以在氧化銅表面進行改質，同時具備自由基與非自由基降解機制，以期同時處理更多有機污染物。

此外，由實驗數據可知，酚類有機物的降解效果優於苯甲酸類，其中 2,4-二氯酚和 2,4-二溴酚的濃度變化並沒有太大的差異，推測不同鹵素離子的存在對此活化方法並不會產生較顯著的影響，可由後續所進行的不同鹵素離子對有機物降解的影響之實驗做進一步的驗證。圖 5-7 利用擬一階反應方程式初步計算 2,4-二氯酚、2,4-二溴酚、酚的反應速率常數分別為 0.0084 、 0.0075 、 0.0095 min^{-1} ，且決定係數 (coefficient of determination, R^2) 皆大於 0.94，代表擬一階反應的前提假設符合上述三種有機物的降解趨勢，根據圖 5-8，在沒有有機物存在的條件下，與氧化銅反應之過二硫酸鹽濃度會隨著時間而降低，推測可能是反應系統中氧化銅表面能存在足夠且穩定的過二硫酸鹽氧化劑使 2,4-二氯酚、2,4-二溴酚、酚皆能有效被降解。但實際有機污染物透過氧化銅活化過二硫酸鹽進行降解的反應機制，可能會受到很多的反應參數影響，並需要更多實驗進行驗證，因此，選定初步降解效果較佳的 2,4-二氯酚進行更進一步的研究分析

表 5-2 不同有機物之化學結構

有機物 中文名	2,4-二氯酚	2,4-二溴酚	酚	對氯苯甲酸	對羥基苯甲酸
英文名	2,4-dichloro phenol	2,4-dibromo phenol	phenol	4-chloro benzoic acid	4-Hydroxy benzoic acid
結構式					

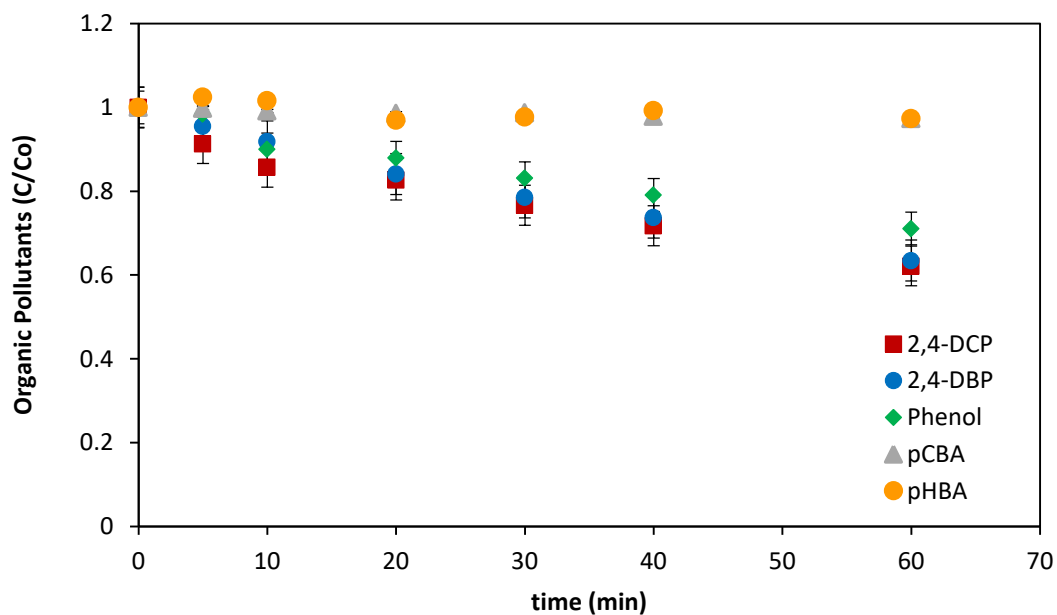


圖 5-5 不同有機物(酚類、甲酸類)之降解情形

Initial PDS conc. = $5 \mu\text{M}$, CuO dose = 200 mg/L , initial organic pollutant conc. = $5 \mu\text{M}$, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

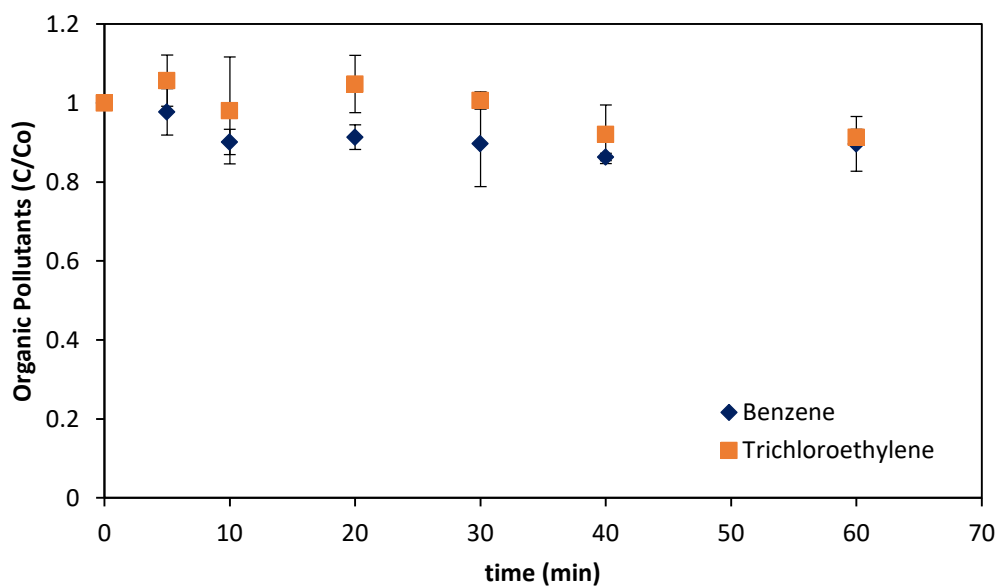


圖 5-6 不同有機物(三氯乙烯、苯)之降解情形

Initial PDS conc. = $20 \mu\text{M}$, CuO dose = 125 mg/L , initial organic pollutant conc. = $10 \mu\text{M}$, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

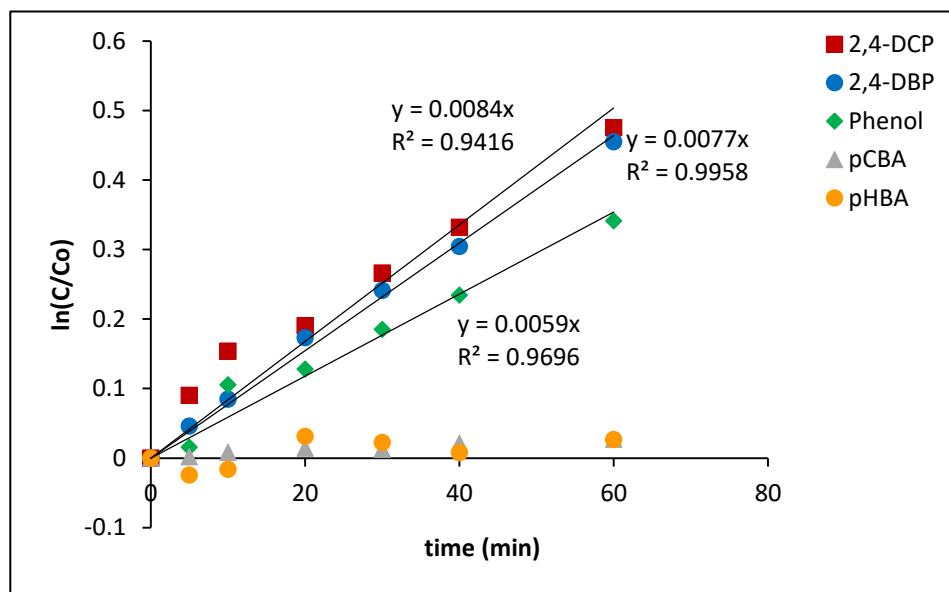


圖 5-7 不同有機物之擬一階反應動力方程式

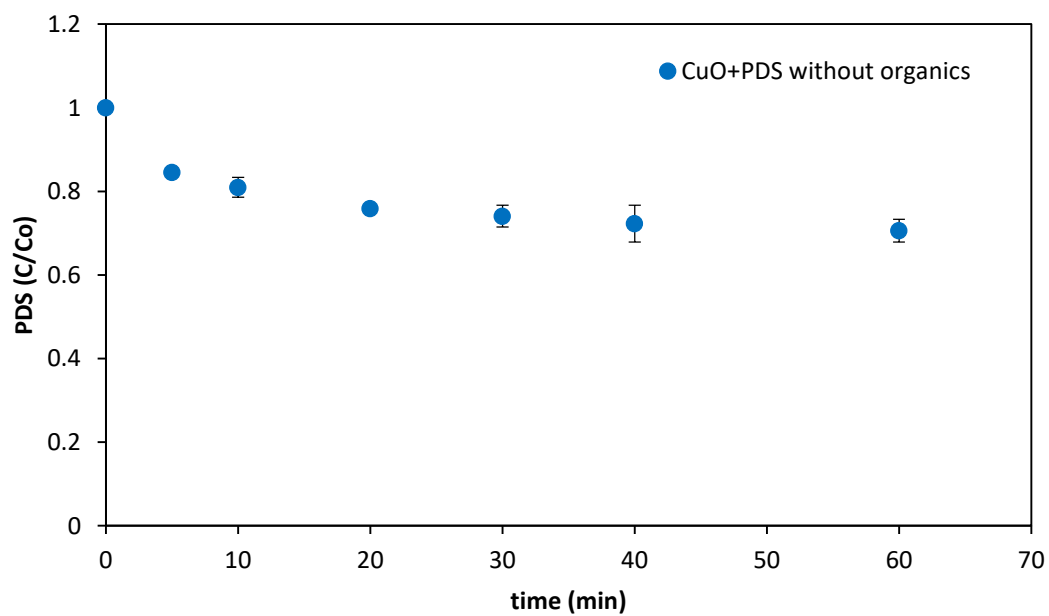


圖 5-8 氧化銅對過二硫酸鹽的吸附情形

Initial PDS conc. = 5 μM , CuO dose = 200 mg/L, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

5.3 利用自由基捕捉劑判定反應機制

圖 5-9 為 2,4-二氯酚在四種不同條件下的降解情形，其中乙醇 (ethanol) 是常用的自由基捕捉劑，可以快速地與反應中生成之硫酸根自由基和氫氧自由基反應，常被用來判定催化反應過程中是否有自由基的產生，故本研究亦藉由乙醇添加於反應系統中觀察有機物降解情形是否發生改變，對氧化銅活化過二硫酸鹽降解有機污染物之機制進行探討。根據圖 5-9 的結果，我們可以發現 2,4-二氯酚在只有氧化銅或過二硫酸鹽個別存在的條件下並未有明顯的濃度變化，經過 60 分鐘反應後只造成 4-6 % 的減少，代表水中之過二硫酸鹽無法氧化 2,4-二氯酚且 2,4-二氯酚也不能經由氧化銅的吸附或表面反應而被移除。然而，只有當氧化銅和過二硫酸鹽同時存在於 2,4-二氯酚的反應系統中時，才能觀察到 2,4-二氯酚隨著時間逐漸被降解，由上述兩個控制組實驗 (CuO+2,4-DCP; PDS+2,4-DCP)，比對氧化銅、過二硫酸鹽和 2,4-二氯酚同時存在 (CuO+PDS+2,4-DCP) 的結果，更進一步說明氧化銅表面上之過二硫酸鹽為參與 2,4-二氯酚的降解反應之主要氧化劑。當有 10 mM 乙醇存在的反應條件下，2,4-二氯酚的降解趨勢與沒有自由基捕捉劑存在類似，兩種條件在經過 60 分鐘的反應後皆可使 2,4-二氯酚達到 40 % 的去除率。根據此實驗所得的結果，因為 2,4-二氯酚的降解效果在有無自由基捕捉劑存在時沒有明顯的差異，代表反應過程中可能沒有硫酸根自由基或氫氧自由基的產生，與前一段氧化銅活化過二硫酸鹽降解不同有機物降解所做的假設符合，故可以說氧化銅活化過二硫酸鹽對 2,4-二氯酚的降解是一個非自由基的降解過程，推測氧化銅表面可以為過二硫酸鹽和 2,4-二氯酚提供一個中間載體使過二硫酸鹽和 2,4-二氯酚快速反應，本研究亦有對酚的降解做非自由基的判定，亦可得到與 2,4-二氯酚相似的結果，代表反應機制可能也會與有機污染物的種類有關，必須進行更深入的分析以解釋其表面反應現象。然而，有研究認為使用自由基捕捉劑只能捕捉在液相中的游離自由基，無法有效的與吸附在催化劑表面的自由基反應，造成有自由基捕捉劑存在時有機物的降解效果沒有太大的改變 (Lei et al., 2015)，因此，後續的實驗建議可以使用更精密的分析儀器得到更完善的佐證。

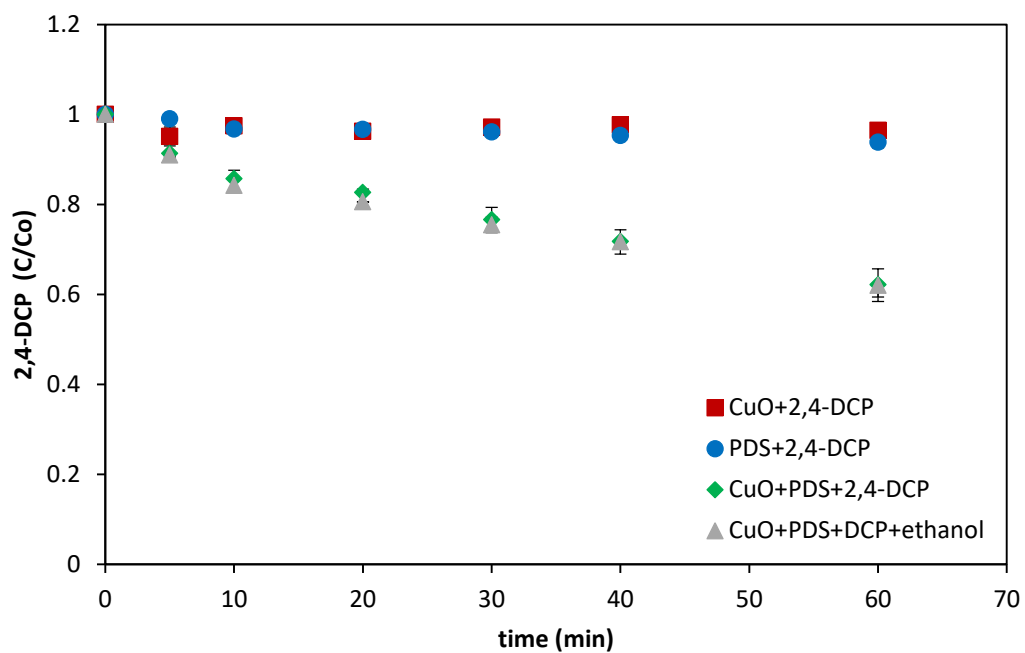


圖 5-9 2,4-二氯酚在不同條件下的降解情形

Initial PDS conc. = 5 μM , CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μM ,
ethanol conc. = 10 mM, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

5.4 不同水質參數對目標污染物降解的影響

前述討論可知此氧化銅活化過二硫酸鹽對有機物的降解機制可能會受到許多不同的反應機構所影響，根據以往的研究，異相催化反應的表面反應現象是影響整個反應最重要的因素，包括反應物在催化劑表面的吸附情形、反應時的溫度和 pH 等，此部分的研究透過調整不同的參數幫助釐清可能的降解原因。

1. 氧化銅劑量的影響

根據前一階段的研究，我們推論氧化銅表面上的過二硫酸鹽應為參與 2,4-二氯酚降解之主要氧化劑，故探討不同氧化銅劑量存在於反應系統中時是否會影響 2,4-二氯酚的降解速率。圖 5-10 為在不同氧化銅劑量下活化過二硫酸鹽對污染物 2,4-二氯酚的降解情形，可以清楚的觀察到隨著氧化銅的劑量增加，在 60 分鐘反應內，2,4-二氯酚的去除效率跟著提高。Ahn et al. (2016) 比較不同貴金屬-氧化鋁 (NM- Al_2O_3) 催化劑的量活化過單硫酸鹽對 4-氯酚降解的影響，可以發現隨著催化劑劑量的提高，4-氯酚和過單硫酸鹽的降解效率皆隨著提升，與本研究有相同的現象 (圖 5-10、5-11)，可以代表氧化銅表面的活性位置在此降解機制中確實扮演一個很重要的角色。由於本研究的反應時間短暫，反應物與催化劑在溶液中尚未達成平衡，仍屬於反應動力學 (reaction kinetic) 的研究，故可以將計算出來的污染物降解之擬一階反應速率常數經由氧化銅劑量進行標準化，如圖 5-12 所示，經過標準化後的速率常數在氧化銅劑量為 200 mg/L 時有較佳的降解效果，其原因可能與定量之過二硫酸鹽在高氧化銅劑量濃度下已經被消耗 (降解效率約 75%)，以至於沒有足夠的氧化劑能透過氧化銅表面與剩餘的污染物發生反應，且在實驗過程中可以觀察到劑量在 1000 mg/L 時水樣的顏色從外觀上會呈透明灰黑色。

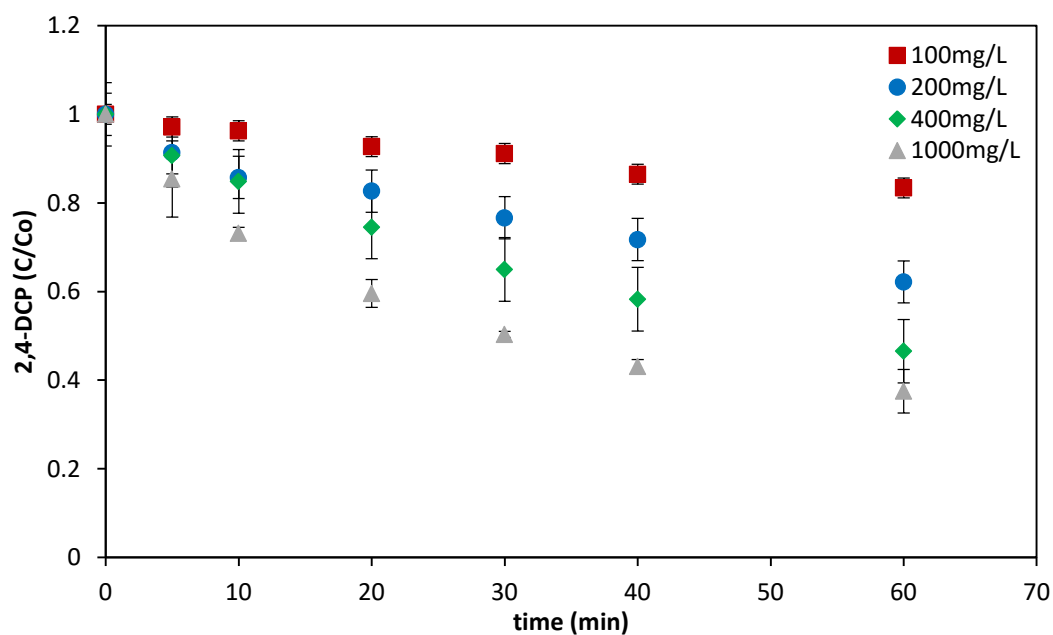


圖 5-10 2,4-二氯酚在不同氧化銅劑量下的降解情形

Initial PDS conc. = $5\mu\text{M}$, initial 2,4-DCP conc. = $5\mu\text{M}$, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

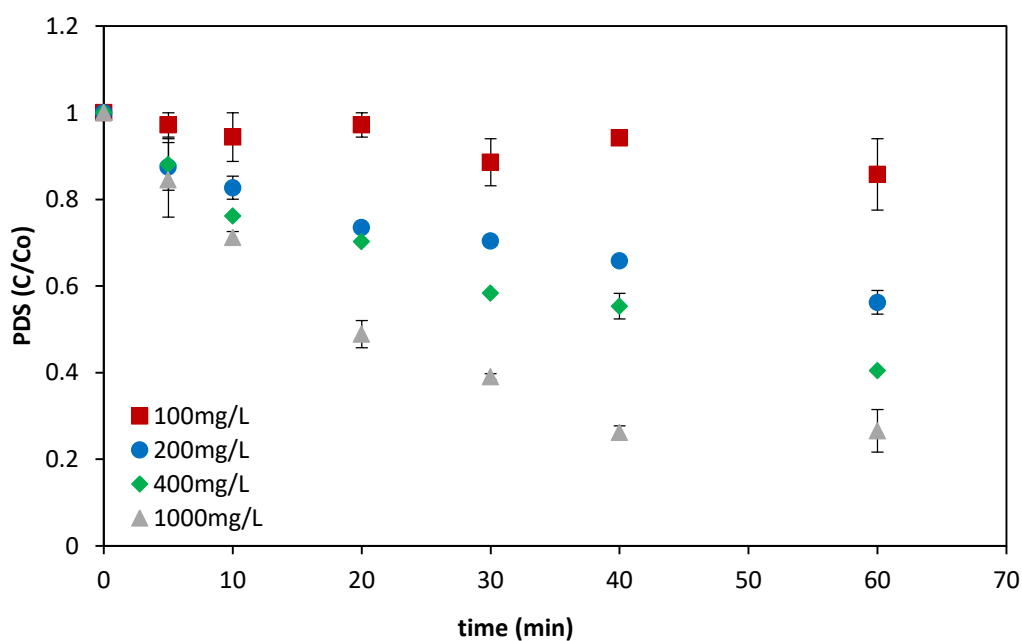


圖 5-11 過二硫酸鹽在不同氧化銅劑量下的降解情形

Initial PDS conc. = $5\mu\text{M}$, initial 2,4-DCP conc. = $5\mu\text{M}$, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

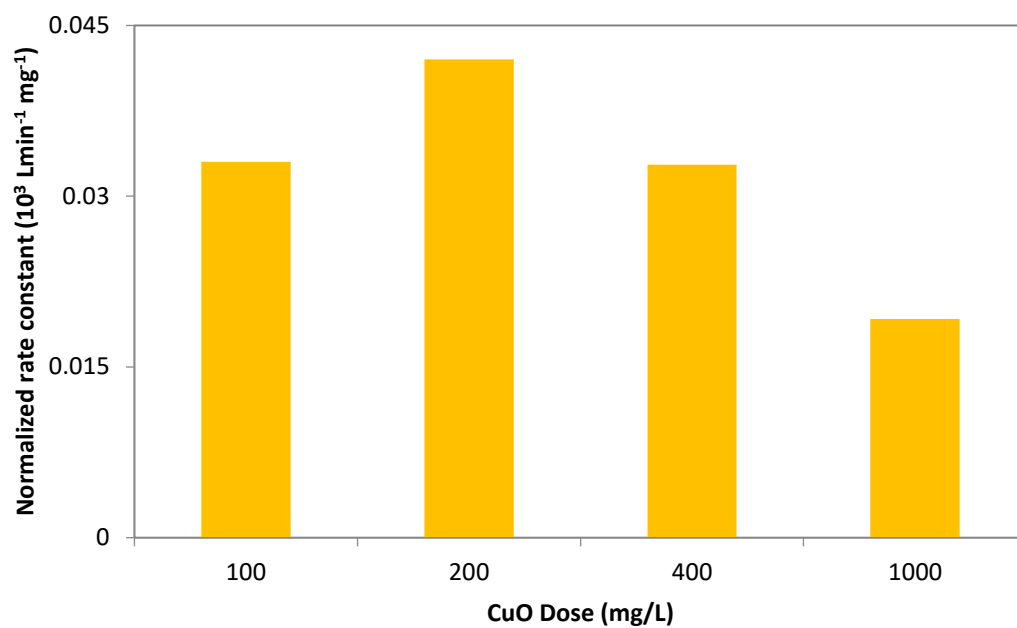


圖 5-12 標準化之一階反應速率常數

2. 反應水樣之 pH 的影響

此部分的研究將探討反應溶液初始 pH 的不同對氧化銅活化過二硫酸鹽降解 2,4-二氯酚的影響，實驗結果除了可以對過二硫酸鹽與氧化銅的反應進行解釋，亦可評估本系統合適之操作條件。根據圖 5-13 的結果，可以發現 2,4-二氯酚在固定氧化銅劑量下於 pH=7 時有最佳的降解效率，接著是 pH = 5，當 pH = 3 或 9 時，兩者對於 2,4-二氯酚的降解效率皆不顯著，此結果符合過硫酸鹽氧化劑適合在中性環境中使用的特性也與氧化銅活化過二硫酸鹽降解對-氯苯 (p-chloroaniline) 的結果一致 (Liang et al., 2013)。從反應機制的角度進行探討，在 pH = 7 和 5 有較好的降解效果可能是因為不帶電或些微帶負電的 2,4-二氯酚和帶負電的過二硫酸鹽可以有效的透過正負電荷吸引聚集在帶正電的氧化銅表面，以利後續的反應發生，反之，在 pH = 9 的時候，根據等電荷點的量測，此狀態下氧化銅表面帶負電，對過二硫酸鹽和 2,4-二氯酚沒有足夠的電荷吸引力，造成反應物無法有效吸附在表面。此外，當反應 pH = 3 時，銅離子的溶出高達 10 mg/L，卻沒有提高 2,4-二氯酚的降解，亦可間接說明銅離子對於過二硫酸鹽的同相催化反應並沒有發生。

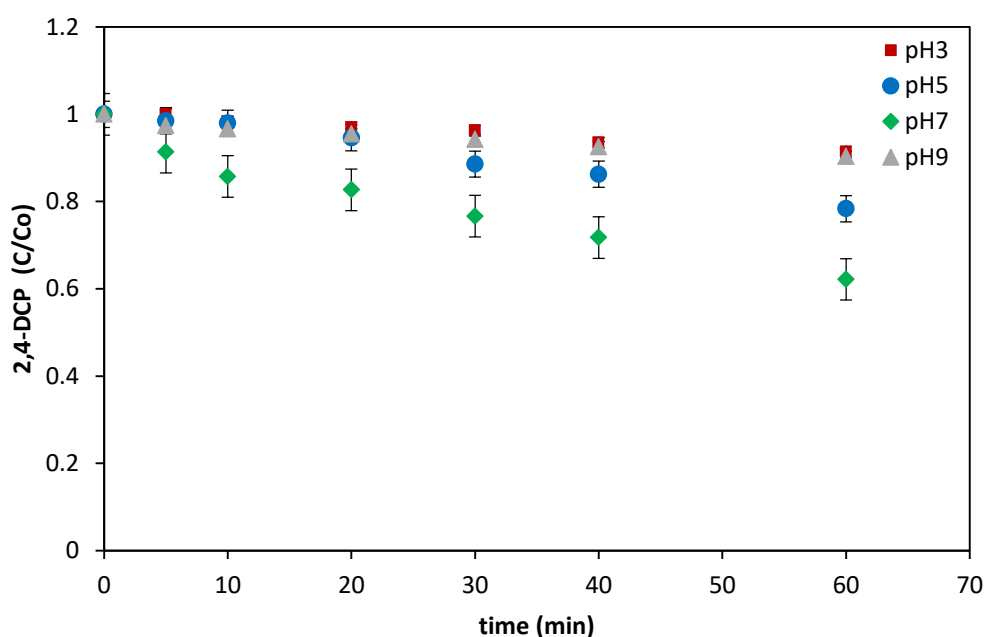


圖 5-13 2,4-二氯酚在不同 pH 值下的降解情形

Initial PDS conc. = 5 μ M, CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M,
DO < 0.5 mg/L

由於銅離子屬於重金屬污染的管制項目之一，對於微粒之氧化銅存在於地下水中的影響，可以透過圖 5-14 的銅離子隨反應時間的溶出結果進行解釋。根據結果可以得出在不同 pH 條件下，銅離子的溶出皆會隨著反應時間的增加而濃度上升，且 pH 越低時所量測到的濃度越高。考量利用氧化銅進行催化是否對於環境產再次污染，將實驗結果與法規規定之標準進行比較，可以發現利用此氧化銅進行催化反應後的銅離子溶出量低於國內地下水污染管制標準（1 mg/L）與監測標準（0.5 mg/L），代表在適當的反應條件下加入適量的氧化銅對過二硫酸鹽進行催化是可行且對於環境無害的。

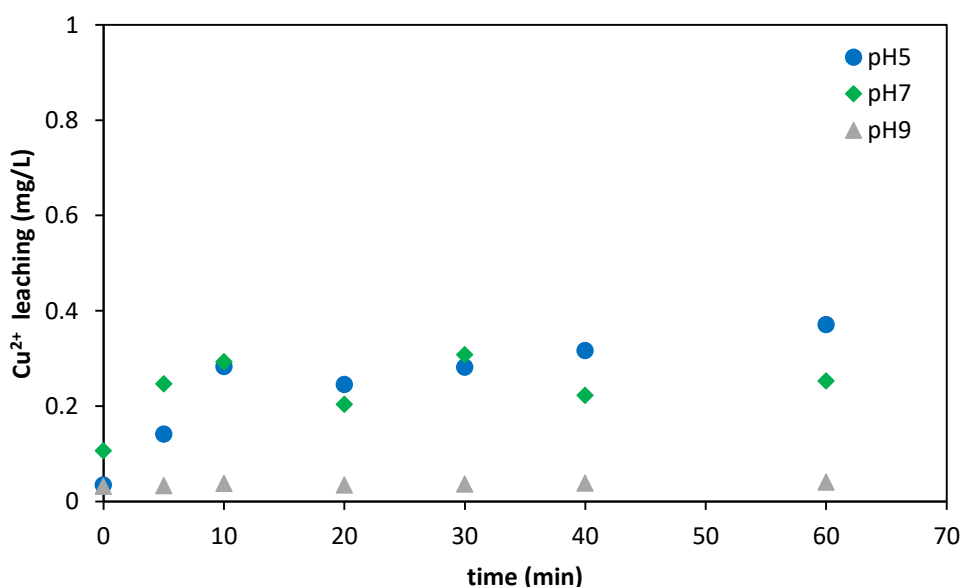


圖 5-14 銅離子在不同 pH 值下的溶出情形

Initial PDS conc. = 5 μ M, CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M,
DO < 0.5 mg/L

3. 氧化劑濃度的影響

透過上述的實驗結果可以推知，在本研究中過二硫酸鹽（PDS）扮演氧化劑的角色必須要在污染物和氧化銅同時存在的情況下才能有效地降解有機物，且實際參與反應的過二硫酸鹽應為與氧化銅表面反應之二過硫酸鹽，並非水中存在之過二硫酸鹽。為了釐清反應機制與提供後續試驗良好的參數設定依據，在固定氧化銅劑量下，不同氧化劑濃度的影響需要被進一步探討。下圖為不同初始過二硫酸鹽濃度對 5 μM 之 2,4-二氯酚的降解影響（圖 5-15），此實驗結果可以分為兩個部分進行解釋，過二硫酸鹽濃度未超過 5 μM 時，因為過二硫酸鹽濃度少於污染物濃度，彼此同時存在於氧化銅表面進行反應的機率相對較低且過二硫酸鹽會因為反應過程使濃度逐漸下降更增加了反應的困難性，所以經過 60 分鐘反應後，2,4-二氯酚的去除效率至多只有 40 %。另一部分，當過二硫酸鹽濃度提高為 20 μM 時，在此濃度下對於 2,4-二氯酚的降解效果比低濃度時好，推測提高氧化劑與污染物的比例，一方面使過二硫酸鹽更快吸附於氧化銅表面，一方面可以增加過二硫酸鹽和 2,4-二氯酚兩者反應機會，提高降解的效率。此外，由過二硫酸鹽濃度隨反應時間的變化來看（圖 5-16），初始濃度為 20 μM 之過二硫酸鹽，當 5 μM 的 2,4-二氯酚完全反應掉後，其濃度維持在 15 μM 左右，也只消耗約 5 μM ，表示兩者在反應中具有一定的正相關性，這也符合文獻中提到的非自由基機制的過程，電子必須透過活化介面傳遞至氧化劑，反之，若為自由基反應機制，氧化劑的降解會受到本身與活化劑反應產生自由基的能力有關，可能在有機物反應完後氧化劑仍持續降解（Yun et al., 2017）。

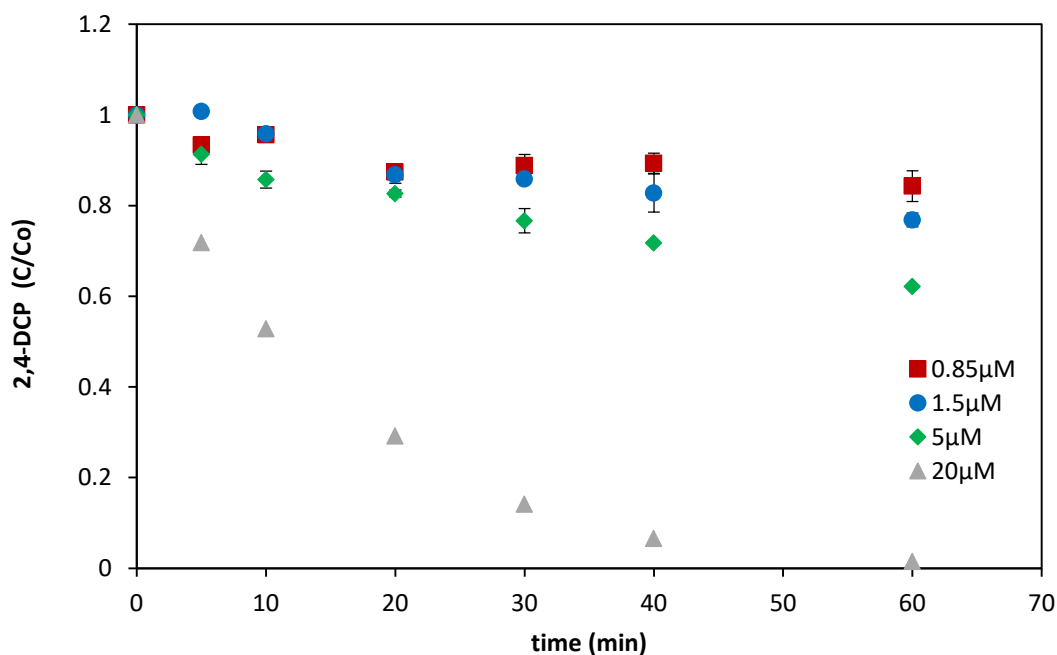


圖 5-15 2,4-二氯酚在不同初始過二硫酸鹽濃度的降解情形

CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

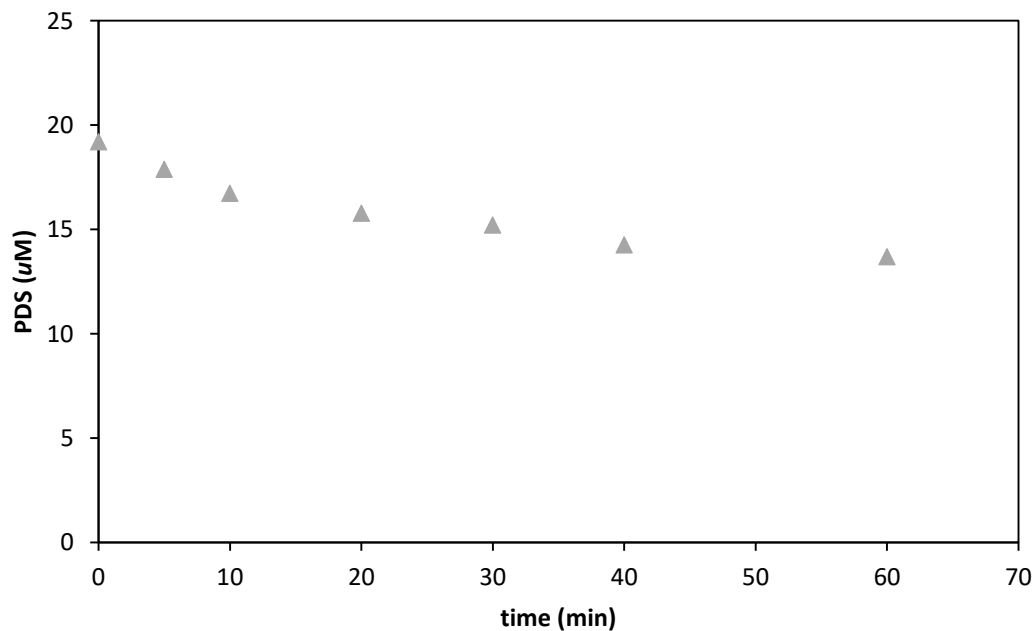


圖 5-16 20 μ M 過二硫酸鹽濃度變化情形

Initial PDS conc. = 20 μ M, CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M,
pH = 7, DO < 0.5 mg/L

4. 水中離子強度的影響

為了進一步了解過二硫酸鹽與氧化銅兩者之間的反應能力對有機污染物降解的影響，此部分的實驗藉由改變水中不同程度的離子強度來觀察氧化銅活化過二硫酸鹽降解 2,4-二氯酚的情形，選定過氯酸鈉 (NaClO_4) 濃度代表離子強度。從圖 5-17 的反應結果可以得知，當水中的離子強度由 0 mM 增加至 100 mM，於 60 分鐘反應時間結束後，2,4-二氯酚的去除率由 40 % 減低至 5 %，推測是當水中有離子強度存在時，會干擾二硫酸鹽吸附於氧化銅表面的能力，使能在氧化銅表面上參與反應的過二硫酸鹽減少，造成 2,4-二氯酚沒有辦法被降解，此實驗結果與 Zhang et al. (2014) 所提出的結論相符，認為過二硫酸鹽和有機污染物與氧化銅表面的反應是一個外層交互作用 (outer-sphere interactions)，意思是反應物和催化劑間彼此隔著水分子，是透過表面的靜電吸引力進行作用，屬於物理吸附現象，此結果可以解釋在中性 pH 時與沒有額外離子強度存在時，可以達到最佳的污染物去除效率，Lee et al. (2016) 使用奈米鑽石催化過二硫酸鹽降解酚也得到了同樣的結果，並認為酚的降解是一個電子轉移的過程，電子會經由酚轉移給過二硫酸鹽。

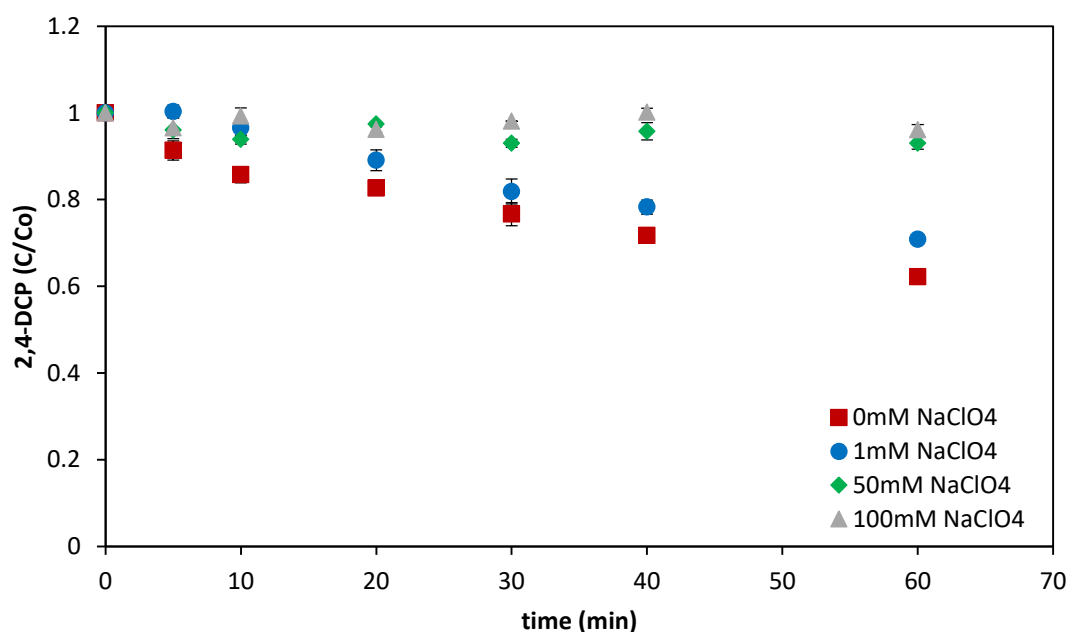


圖 5-17 2,4-二氯酚在不同離子強度下的降解情形

Initial PDS conc. = $5 \mu\text{M}$, CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = $5 \mu\text{M}$, pH = 7, $\text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$

5. 鹵素離子的影響

鹵素離子普遍存在於自然水體中，由文獻回顧的內容可以得知，當有機污染物降解反應為自由基攻擊機制時，自由基會快速與鹵素離子反應形成其他形式的自由基，改變有機物降解的速率，且鹵素離子的含量也是地下水檢測的一項指標，故可以藉由探討鹵素離子存在對 2,4-二氯酚降解的影響判定氧化銅活化過二硫酸鹽的降解機制，亦可作為後續應用至實場地下水處理時可以提供參考的試驗。由於碘離子為測量過二硫酸鹽濃度時的反應物，容易與之產生反應，故本研究選用氯離子和溴離子進行實驗，由圖 5-18 結果得知，在不同鹵素離子存在的情況下，2,4-二氯酚在 60 分鐘反應後被降解的程度並沒有產生顯著的變化，這與文獻中利用熱活化過二硫酸鹽產生硫酸根自由基降解對-羥基苯甲酸甲酯 (methylparaben)，當氯離子濃度從 0 增加到 10 mM 時，對-羥基苯甲酸甲酯的去除率從 54 % 降至 31 % (Chen et al., 2017)，所得到的結果不同，間接推論本研究使用氧化銅活化過二硫酸鹽降解 2,4-二氯酚應屬一個非自由基降解的反應，也代表本研究反應能穩定的應用於鹵素離子存在的水體對有機污染物進行降解。

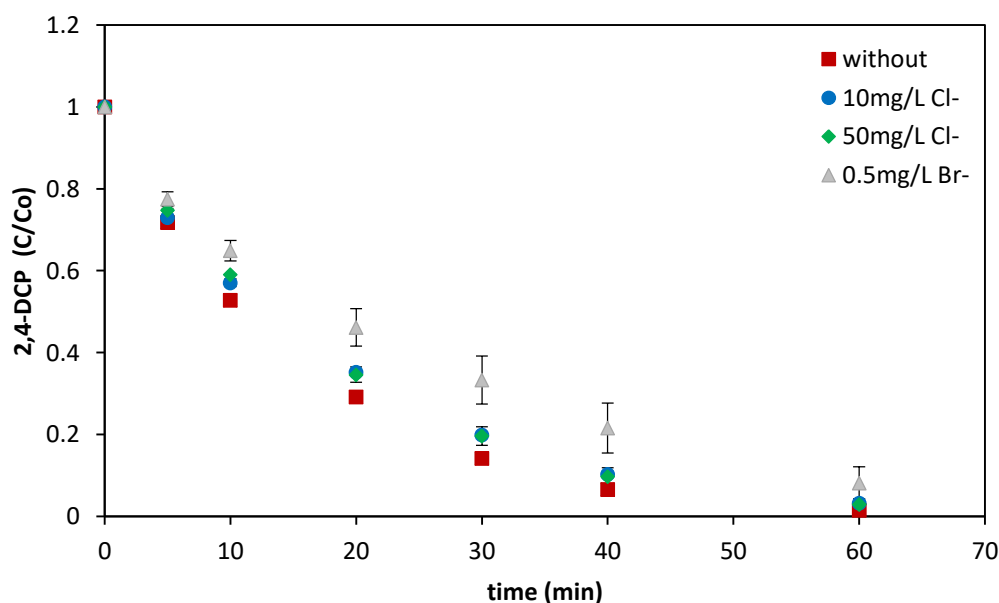


圖 5-18 2,4-二氯酚在不同鹵素離子條件下的降解情形

Initial PDS conc. = 20 μ M, CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M, pH=7, DO<0.5 mg/L

6. 天然有機物的影響

在一般的自然水體加氯消毒的反應中，天然有機物的存在，被證實可能會造成消毒副產物的產生，亦有研究指出當天然有機物存在於以硫酸根自由基引發的高級氧化處理中時，會增加鄰苯二甲酸形成含鹵素消毒副產物的可能性 (Lu et al., 2016)，故天然有機物對於本研究中氧化銅活化過二硫酸鹽的影響必然是需要探討的問題。根據環保署水質監測資料顯示，地下水中的總有機碳含量大多為 3 mgC/L 或以下，本研究以溶解之腐植酸 (Humic Acid, HA) 做為目標天然有機物，在自然界中其通常與離子形成錯合物，首先在不改變其他條件的情況下，添加濃度為 0.4 及 2.4 mgC/L 的腐植酸進行實驗，發現不管有多少腐植酸存在於反應系統中，2,4-二氯酚皆僅有 10 % 的去除率 (圖 5-19)。由於上述的各類實驗結果，判定本研究機制沒有自由基產生，故自由基與天然有機物反應並非影響 2,4-二氯酚降解的主因，我們推論應該是天然有機物本身的分子較大，進而影響過二硫酸鹽吸附在氧化銅表面的能力。為了解決天然有機物的影響，以利增加後續真實地下水應用的可行性，實驗中藉由提高過二硫酸鹽和氧化銅的添加量，接著 2,4-二氯酚降解的變化，針對圖 5-20 的結果，可以得到以下兩個小結論：一、因為實際參與反應的過二硫酸鹽吸附於氧化銅表面之過二硫酸鹽，故提高過二硫酸鹽和氧化銅的添加量確實可以有效增加 2,4-二氯酚降解的能力，解決天然有機物對此反應機制的影響；二、相較於過二硫酸鹽濃度增加 500 倍 (從 20 μ M 提高至 10 mM)，降解效率只提高 40 %，氧化銅劑量只要增加 10 倍即可在 20 分鐘內去除 90 % 的 2,4-二氯酚，明顯是一個更可行的解決方式，故在後續的研究中，如何取得適當的反應操作條件將會是應用至實場時一個重要的因素。

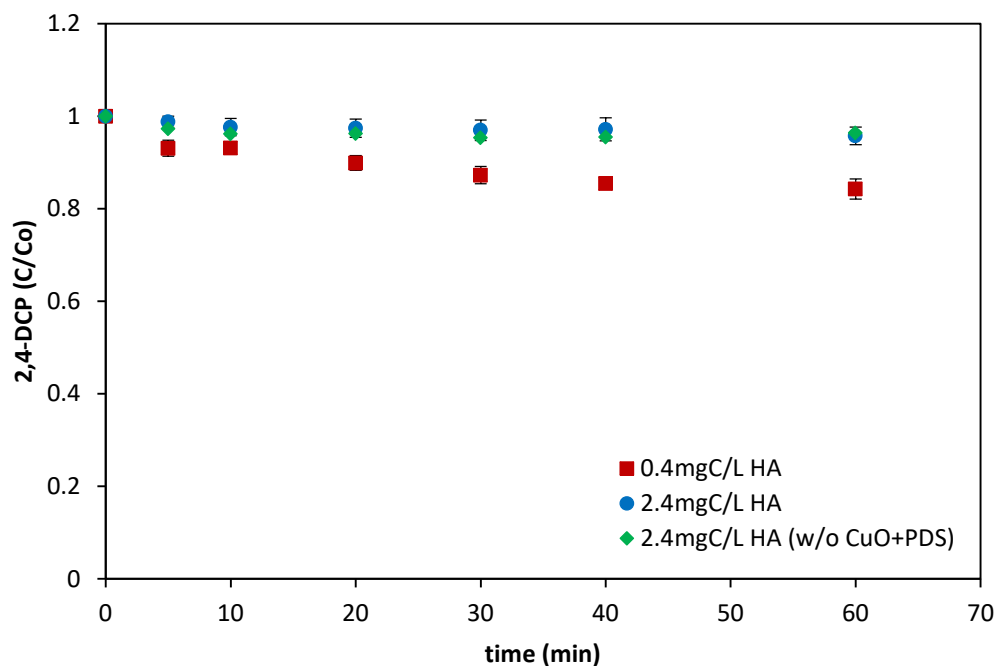


圖 5-19 天然有機物存在對 2,4-二氯酚降解情形

Initial PDS conc. = 20 μ M, CuO dose = 200 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M, pH = 7, DO < 0.5 mg/L

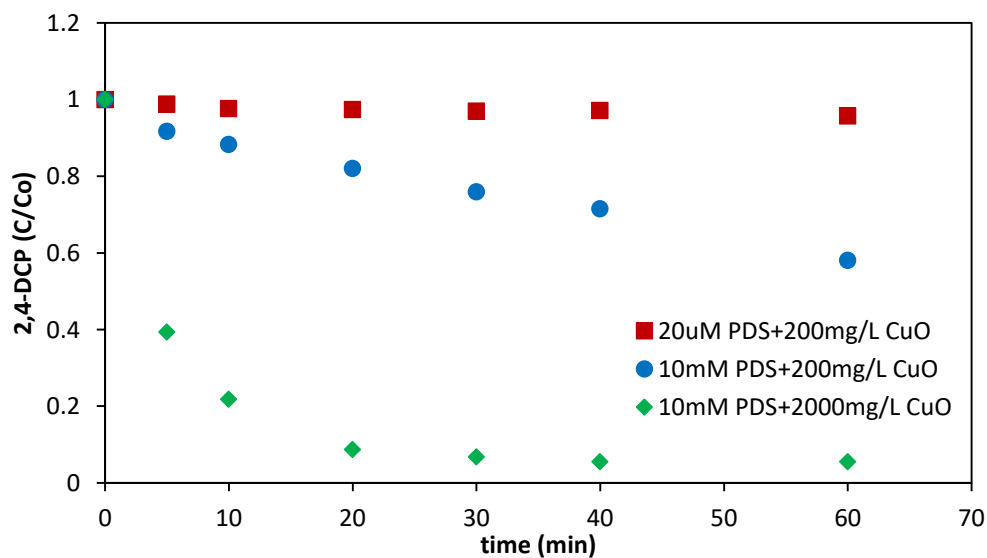


圖 5-20 天然有機物存在時，改變反應條件之 2,4-二氯酚降解情形

Initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M, HA = 2.4 mgC/L pH = 7, DO < 0.5 mg/L

5.5 真實地下水測試

為了讓上述的研究成果在未來能有應用至實場處理的可行性，本研究也使用真實的地下水參與反應進行初步評估，為了符合真實的反應條件，在不調整地下水水樣之 pH 值下，利用額外添加 2,4-二氯酚於取樣之地下水水中的方式，透過氧化銅活化過二硫酸鹽的方法進行污染物降解測試。本次研究所取樣之兩處地下水分別位於台南市歸仁區的歸仁國中及一處農地之地下水取水口，水樣之 pH 值與溶解性總有機碳（TOC）濃度列於下列表 5-3。根據實驗結果顯示(圖 5-21)，2,4-二氯酚在含有有機質的地下水體中反應仍然可以達到良好的降解效果，代表本研究所提出的污染物處理方式預期可以有效的被利用在真實地下水污染的處理，後續的研究內容可以同時針對許多污染物進行測試，更能符合土壤及地下水處理的目標。

表 5-3 地下水水樣資料

地點	pH	TOC (mgC/L)
歸仁國中	8.56	1.45
歸仁某處農地	8.58	1.19

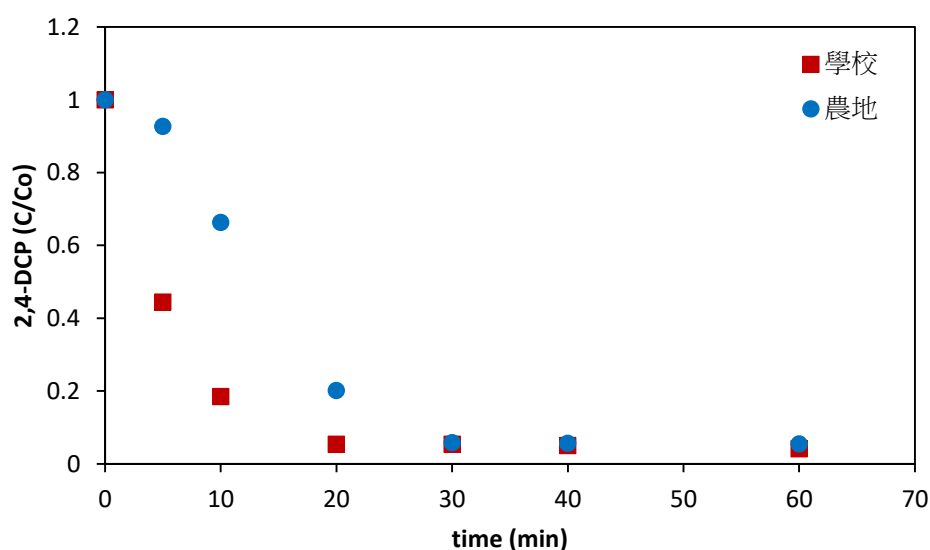


圖 5-21 真實地下水之 2,4-二氯酚降解情形

Initial PDS conc. = 1mM, CuO dose = 2000 mg/L, initial 2,4-DCP conc. = 5 μ M,
DO < 0.5 mg/L

5.6 結論與建議

根據上述的實驗進度與實驗結果，我們可以提出幾個結論與後續的實驗建議：

1. 製備之氧化銅顆粒為球狀結構，直徑約為 3-5 μm ，比表面積為 1.32 m^2/g ，經過不同的表面特性分析皆符合需要的材料標準。於不同的氧化銅添加劑量的實驗結果可知，氧化銅表面吸附過二硫酸鹽的活性特性是影響本系統有機物降解反應的重要因素，後續相關的研究可以透過比較不同的氧化銅製備方法或是不同的催化劑進行來解釋催化劑表面活化機理所扮演的角色。
2. 根據實驗結果，氧化銅活化過二硫酸鹽對不同類型之有機污染物有不同的降解情形，搭配文獻解釋，加上自由基捕捉劑存在時 2, 4-二氯酚降解沒有顯著的變化，推斷此氧化銅活化過二硫酸鹽對酚類的降解是一個非自由基的降解機制，後續可以經由更多的分析原理得到的證明，並可嘗試從有機物結構特性上明確分類出適合利用本研究氧化銅活化過二硫酸鹽機制降解的有機物。
3. 2, 4-二氯酚的降解在高氧化銅劑量、合適的過二硫酸鹽比例、中性的反應條件和沒有額外的離子強度存在的條件下可以得到最佳的去除效率，由此結果可以說明此氧化銅活化過二硫酸鹽對 2, 4-二氯酚之降解機制主要發生在氧化銅的表面，且反應物與氧化銅可能是藉由較弱的靜電力吸附在一起再進行後續的反應。
4. 鹵素離子的存在對 2, 4-二氯酚之降解並沒有造成顯著的影響，由此也可以佐證本研究的反應機制為非自由基降解過程，理應不會有消毒副產物產生之疑慮；在本研究的實驗結果中，天然有機物的存在確實對於有機物的降解產生相當大程度的干擾，但主要的影響原因應是天然有機物會阻礙過二硫酸鹽吸附於氧化銅表面的能力，但此部分的問題可藉由增加氧化銅劑量得到良好的解決。
5. 使用真實地下水於本次的研究中進行測試，可以幫助研究此方法在實際現地應用的可行性，實驗結果顯示在足夠的氧化銅和過二硫酸鹽條件下 2, 4-二氯酚能被有效降解。
6. 綜合上述的結果討論，以氧化銅活化過二硫酸鹽降解有機污染物（以 2, 4-二氯酚為例）的關鍵機制應取決於過二硫酸鹽能否吸附於氧化銅的表面，再進一步使鄰近之有機污染物將電子經由氧化銅表面轉移至過二硫酸鹽而被氧化。然而，在只有氧化銅存在未有有機污染物的情況下，水中的過二硫酸鹽濃度亦會隨著時間而降低，對於過二硫酸鹽與氧化銅鍵結的關係以及過二硫酸鹽的在氧

化銅上的化學結構是否產生轉變皆有待釐清。

7. 經由上述各種實驗條件的結果證明，氧化銅活化過二硫酸鹽降解有機污染物的方法具備一定對有機物降解的能力，並推論處理方法能適用在大部分的自然水體中達到對有機污染物降解的目的，研究成果的應用潛力可著重在含鹵素及天然有機物同時存在的水體中，對特定類別之有機污染物進行降解，以減低可能生成二次毒性副產物之疑慮。
8. 後續延伸的相關的研究內容可進行小型的模組試驗，模擬真實的地下水流動和地質特性，希望能藉此建立符合研究結果的反應模型，得到完善的污染物降解機制，使本研究方法有後續實場應用的價值。
9. 本計畫成果已彙整年度研究成果發表於國內研討會並投稿至國外期刊，但無申請專利及技術轉移。

第六章 參考文獻

- Ahn, Y. Y., E. T. Yun, J. W. Seo, C. Lee, S. H. Kim, J. H. Kim & J. Lee (2016) Activation of peroxymonosulfate by surface-loaded noble metal nanoparticles for oxidative degradation of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 10187-10197.
- Anipsitakis, G. P. & D. D. Dionysiou (2004) Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3705-3712.
- Anipsitakis, G. P., D. D. Dionysiou & M. A. Gozalez (2006) Cobalt mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1000-1007.
- Babuponnusami, A. & K. Muthukumar (2012) Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem. Eng. J.*, 183, 1-9.
- Blanchard, C. (2010) Applying chemical oxidation technologies at NAPL-impacted sites to facilitate risk-based closure. *Groundwater & Environmental Services, Inc. (GES)*, 10.
- Chen, K. F., Y. C. Chang & W. T. Chiou (2016) Remediation of diesel-contaminated soil using in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: a comparison study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91, 1877-1888.
- Chen, Y., P. Deng, P. Xie, R. Shang, Z. Wang & S. Wang (2017) Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere*, 168, 1628-1636.
- Cheng, X., H. Guo, Y. Zhang, Y. Liu, H. Liu & Y. Yang (2016) Oxidation of 2,4-dichlorophenol by non-radical mechanism using persulfate activated by Fe/S modified carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.*, 469, 277-286.
- Cronk, G. (2008) Case study comparison of multiple activation methods for sodium persulfate ISCO treatment. *Presentation at the Battelle 6th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*.
- Drzewicz, P., L. Perez-Estrada, A. Alpatova, J. W. Martin & M. Gamal El-Din (2012) Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8984-8991.
- Duan, X., Z. Ao, H. Sun, L. Zhou, G. Wang & S. Wang (2015a) Insights into N-doping in single-walled carbon nanotubes for enhanced activation of superoxides: a mechanistic study. *Chem Commun*, 51, 15249-15252.
- Duan, X., Z. Ao, L. Zhou, H. Sun, G. Wang & S. Wang (2016) Occurrence of radical and nonradical

- pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation. *Appl Catal B: Environ* 188, 98-105.
- Duan, X., H. Sun, Y. Wang, J. Kang & S. Wang (2015b) N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation. *ACS Catal.*, 5, 553-559.
- Furman, O. S., A. L. Teel & R. J. Watts (2010) Mechanism of base activation of persulfate *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6423-6428.
- Garoma, T., M. D. Gurol, O. Osibodu & L. Thotakura (2008) Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*, 73, 825-831.
- Graham, N., W. Chu & C. Lau (2003) Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone. *Chemosphere*, 51, 237-243.
- Huang, K. C., R. A. Couttenye & G. E. Hoag (2002) Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49, 413-420.
- Huang, R. X., Z. Q. Fang, X. M. Yan & W. Cheng (2012) Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition. *Chem. Eng. J.*, 197, 242-249.
- Hunkeler, D., R. Aravena, B. L. Parker, J. A. Cherry & X. Diao (2003) Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 798-804.
- Ji, F., C. Li & L. Deng (2011) Performance of CuO/Oxone system: Heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions. *Chem. Eng. J.*, 178, 239-243.
- Kao, C. M., K. D. Huang, J. Y. Wang, T. Y. Chen & H. Y. Chien (2008) Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: a laboratory and kinetics study. *J. Hazard. Mater.*, 153, 919-927.
- Krembs, F. J. (2008) Critical analysis of the field scale application of in situ chemical oxidation for the remediation of contaminated groundwater. . *M.S. thesis, Environmental Science and Engineering Division, Colorado School of Mines.*
- Lee, E. S. & F. W. Schwartz (2007) Characteristics and applications of controlled-release KMnO₄ for groundwater remediation. *Chemosphere*, 66, 2058-2066.
- Lee, H., H. I. Kim, S. Weon, W. Choi, Y. S. Hwang, J. Seo, C. Lee & J. H. Kim (2016) Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 10134-10142.
- Lee, H., H. J. Lee, J. Jeong, J. Lee, N. B. Park & C. Lee (2015) Activation of persulfates by carbon

- nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism. *Chem. Eng. J.*, 266, 28-33.
- Lei, Y., C. S. Chen, Y. J. Tu, Y. H. Huang & H. Zhang (2015) Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe₃O₄: Mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6838-6845.
- Li, R., X. Jin, M. Megharaj, R. Naidu & Z. Chen (2015) Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chem. Eng. J.*, 264, 587-594.
- Liang, C., C. F. Huang, N. Mohanty & R. M. Kurakalva (2008) A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*, 73, 1540-1543.
- Liang, C., Y. T. Lin & W. H. Shih (2009a) Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8373-8380.
- Liang, C., Z. S. Wang & N. Mohanty (2006) Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 degrees C. *Sci. Total Environ.*, 370, 271-277.
- Liang, C. J., Y. T. Kuo, M. D. Lin & I. Y. Hsu (2009b) Effects of activation process on persulfate oxidation of benzene. *Journal of Engineering, National Chung Hsing University*, 20, 111-126.
- Liang, H. Y., Y. Q. Zhang, S. B. Huang & I. Hussain (2013) Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate. *Chem. Eng. J.*, 218, 384-391.
- Liang, P., C. Zhang, X. Duan, H. Sun, S. Liu, M. O. Tade & S. Wang (2017) N-doped graphene from metal-organic frameworks for catalytic oxidation of p-hydroxylbenzoic acid: N-functionality and mechanism. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5, 2693-2701.
- Liang, S. H., K. F. Chen, C. S. Wu, Y. H. Lin & C. M. Kao (2014) Development of KMnO₄-releasing composites for in situ chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. *Water Res.*, 54, 149-158.
- Liang, S. H., C. M. Kao, Y. C. Kuo, K. F. Chen & B. M. Yang (2011) In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. *Water Res.*, 45, 2496-2506.
- Lin, Y. T., C. Liang & J. H. Chen (2011) Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere*, 82, 1168-72.
- Lin, Y. T., C. Liang & C. W. Yu (2016) Trichloroethylene degradation by various forms of iron activated persulfate oxidation with or without the assistance of ascorbic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 2302-2308.
- Liu, C. S., K. Shih, C. X. Sun & F. Wang (2012) Oxidative degradation of propachlor by ferrous and

- copper ion activated persulfate. *Sci. Total Environ.*, 416, 507-512.
- Liu, H., T. A. Bruton, F. M. Doyle & D. L. Sedlak (2014) In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10330-10336.
- Liu, H., T. A. Bruton, W. Li, J. V. Buren, C. Prasse, F. M. Doyle & D. L. Sedlak (2016) Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides: Stoichiometric efficiency and transformation products. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 890-898.
- Liu, J., Z. Zhao, P. Shao & F. Cui (2015) Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation. *Chem. Eng. J.*, 262, 854-861.
- Long, A., Y. Lei & H. Zhang (2014) Degradation of toluene by a selective ferrous ion activated persulfate oxidation process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 1033-1039.
- Loomer, D. B., T. A. Al, V. J. Banks, B. L. Parker & K. U. Mayer (2011) Manganese and trace-metal mobility under reducing conditions following in situ oxidation of TCE by KMnO₄: a laboratory column experiment. *J. Contam. Hydrol.*, 119, 13-24.
- Lu, J. H., W. Dong, Y. F. Ji, D. Y. Kong & Q. G. Huang (2016) Natural organic matter exposed to sulfate radicals increases its potential to form halogenated disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 5060-5067.
- Masomboon, N., C. Ratanatamskul & M. C. Lu (2009) Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the Fenton process. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8629-8634.
- Mijnagot, F., F. Varona & N. Villota (2006) Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5538-5543.
- Oh, W. D., S. K. Lua, Z. Dong & T. T. Lim (2015) A novel three-dimensional spherical CuBi₂O₄ consisting of nanocolumn arrays with persulfate and peroxymonosulfate activation functionalities for 1H-benzotriazole removal. *Nanoscale*, 7, 8149-8158.
- Petri, B. G. S., R. L. & M. L. Crimi (2008) Implications of the scientific literature for field applications of ISCO. . May 18-21. *Sixth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA.*
- Pham, A. L., F. M. Doyle & D. L. Sedlak (2012) Inhibitory effect of dissolved silica on H₂O₂ decomposition by iron(III) and manganese(IV) oxides: implications for H₂O₂-based in situ chemical oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1055-1062.
- Rosansky, S., A. Dindal & C. Battelle Memorial Institute, Ohio and NAVFAC Alternative Restoration

Technology Team (ARTT) (2010) Cost and performance report for persulfate treatability studies. *TECHNICAL REPORT*.

- Spanggord, R. J., D. Yao & T. Mill (2000) Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 450-454.
- Sun, C., R. Zhou, J. E. J. Sun & H. Ren (2015) Magnetic CuO@Fe₃O₄ nanocomposite as a highly active heterogeneous catalyst of persulfate for 2,4-dichlorophenol degradation in aqueous solution. *RSC Adv.*, 5, 57058-57066.
- Tsai, T. T., C. M. Kao, R. Y. Surampalli, C. H. Weng & S. H. Liang (2010) Treatment of TCE-contaminated groundwater using Fenton-like oxidation activated with basic oxygen furnace slag. *J. Environ. Eng.*, 136, 288-294.
- Tsai, T. T., C. M. Kao, T. Y. Yeh & M. S. Lee (2008) Chemical oxidation of chlorinated solvents in contaminated groundwater: review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.*, 12, 116-126.
- Usman, M., K. Hanna & S. Haderlein (2016) Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Sci. Total Environ.*, 569-570, 179-190.
- Vogt, C., S. Kleinsteinuber & H. H. Richnow (2011) Anaerobic benzene degradation by bacteria. *Microb. Biotechnol.*, 4, 710-724.
- Waldener, R. H., P. G. Tratnyek, R. L. Johnson & J. T. Nurmi (2007) Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1010-1015.
- Wang, Q. & A. T. Lemley (2001) Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4509-4514.
- Xu, X. R., Z. Y. Zhao, X. Y. Li & J. D. Gu (2004) Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 55, 73-79.
- Yang, B. M., C. M. Kao, C. W. Chen, W. P. Sung & R. Y. Surampalli (2011) Application of in situ chemical oxidation for the remediation of TPH-contaminated soils. *Appl. Mech. Mater.*, 121-126, 196-200.
- Yang, S., P. Wang, X. Yang, G. Wei, W. Zhang & L. Shan (2009) A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J. Environ. Sci.*, 21, 1175-1180.
- Yuan, S., P. Liao & A. N. Alshawabkeh (2014) Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 656-663.

- Yun, E. T., H. Y. Yoo, H. Bae, H. I. Kim & J. Lee (2017) Exploring the role of persulfate in the activation process: radical precursor versus electron acceptor. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 10090-10099.
- Zhang, T., Y. Chen, Y. Wang, J. Le Roux, Y. Yang & J. P. Croue (2014) Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 5868-5875.

第七章 附件

將投稿於期刊之內文檢附於後方。

Kinetics of Non-radical Activation of Peroxydisulfate for the Degradation of Organic Pollutants: Revisit the CuO/PDS/2,4-DCP System

Yi-Pin Lin*, Yi-Chin Cho and Ru-Yi Lin

Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, No. 1, Sec. 4,
Roosevelt Road, Taipei 10617, Taiwan

*Corresponding author e-mail: yipinlin@ntu.edu.tw

Abstract

Peroxydisulfate (PDS) has been considered as a promising oxidant for in-situ chemical oxidation for groundwater remediation because it is stable in aqueous phase allowing a long traveling distance to reach contaminants in aquifer far from the injection well. The process typically requires the reaction between PDS and an activation reagent to generate sulfate radical that is capable of degrading a variety of organic pollutants. Recently, efforts were devoted to developing PDS activation systems that do not generate sulfate radical to avoid the formation of unwanted by-products. The kinetics of these processes, however, was either not quantified or empirical in most cases. In this research, we examined the activation of PDS by CuO for the degradation of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) at neutral pH. It was found that only PDS adsorbed on the CuO

surface can be activated and radical scavenging study confirmed that the activation of PDS by CuO is a non-radical process. A single positive correlation between the amount of 2,4-DCP degradation and the amount of PDS consumption was found for various experiments using CuO solid loading, PDS dosage and 2,4-DCP concentration as the variables. A kinetic model considering the rate of PDS adsorption and the rate of 2,4-DCP degradation by adsorbed PDS was developed and successfully described the reaction kinetics. The adsorption of PDS onto CuO surfaces can be described a pseudo-second order kinetics with a rate constant of 7.28 g/mmol-min. The rate constant between adsorbed PDS and 2,4-DCP was determined to be $4.79 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The developed kinetic model could serve as a framework to characterize other non-radical persulfate activation systems.

Introduction

In-situ chemical oxidation (ISCO) has been proven to be an attractive technology to remediate polluted groundwater because of its easy operations for both saturated and unsaturated aquifers¹. Various oxidants such as ozone (O_3), permanganate (KMnO_4), and Fenton reagent ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) have been proposed²⁻⁴. However, these oxidants suffer from various shortcomings, including short lifetime of the oxidant hindering the application to pollutants far from the injection well, sparingly solubility of the oxidant in water leading to ineffective delivery rates, selective oxidation limiting a broad application, narrow effective pH range reducing the removal efficiency, and undesirable

sludge production increasing the overall cost⁵.

Persulfate-based technologies, employing peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS), therefore, have been considered as emerging alternatives used in the ISCO. Persulfates are stable and have a prolonged lifetime in aquatic system, allowing their travel with groundwater for a great distance from injection wells until reaching the pollutants¹. Persulfates can be activated to form sulfate radical, a strong oxidant with a oxidation potential of 2.6 V that is capable of degrading various organic pollutants⁶⁻⁸, by many methods, such as UV⁹, microwave¹⁰, base¹¹, transition metal ions¹², metal oxides^{13, 14} and carbon materials^{15, 16}. However, if halide ions are present in the system, sulfate radical may react with them to form halogen radicals and subsequently generate unwanted halogenated organic compounds¹⁷. Due to this disadvantage, activation of persulfates via non-radical pathways is desirable.

Recent efforts, therefore, have been devoted to developing persulfates activation systems that do not generate sulfate radicals^{16, 18-21}. CuO has been reported to be an effective activator for PDS for the degradation of 2,4-DCP and p-chloroaniline (PCA)^{8, 22}. However, the proposed mechanism for PDS activation by CuO has been ambiguous. Liang, et al.⁸ claimed that in their system PDS could be simultaneously activated by CuO as well as by Cu²⁺ leached from CuO to generate sulfate radicals, while Zhang, et al.²² claimed that PDS was activated by CuO only via an outer-sphere complex and no sulfate radical was generated during the degradation of 2,4-DCP. Moreover, the proposed kinetics was empirical in nature based on aqueous PDS and 2,4-DCP concentrations without reflecting the reaction mechanisms. Other materials, such as carbon nanotubes (CNTs) and

iodide have also been proposed to be able to activate persulfates via the non-radical mechanism^{16, 23, 24}. It has been proposed that persulfates can form reactive complexes with CNTs that are able to oxidize a variety of compounds^{15, 25, 26} and iodide can be oxidized by PMS to form iodide atom²⁴. The rates of these processes, however, were mostly not quantified, empirical in nature, or without considering the mechanistic reaction steps.

To better understand the mechanism and associated kinetics of the non-radical persulfate activation processes, we re-examined the CuO/PDS/2,4-DCP system. The influences of CuO solid loading, PDS dosage and 2,4-DCP dosage on the kinetics of 2,4-DCP degradation were characterized. A mechanistic kinetic model was developed to elucidate the reaction kinetics.

Materials and methods

Chemicals and reagents

Copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), potassium iodide (KI), sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3), ortho-phosphoric acid (H_3PO_4 , 85%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.8%), and copper ion standard solution (1000 mg/L Cu^{2+}) were purchased from Merck. Tetraoctylammonium bromide (TOAB) and nitric acid (HNO_3 , 65%) were purchased from Sigma-Aldrich. Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) was purchased from JT Baker, sodium hydrate (NaOH) was purchased from Shimakyu Chemical, and ammonia ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 28%) was purchased from Showa.

Preparation and Characterization of CuO

CuO would be prepared following the steps described by Yao, et al.²⁷. Briefly, 20 mL copper nitrate solution (0.05 M) and 20 mL tetraoctylammonium bromide ethanol solution (0.05 M) were mixed forming a homogeneous blue $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ solution. 4 mL of ammonia (28%) was then injected into the mixture and NaOH was added dropwise into the mixture with vigorous mixing to form $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitates. The particles were collected using a 0.22 μm pore size nylon filter, washed with distilled water and ethanol, and dried at 60 $^\circ\text{C}$ for 2 hrs. The $\text{Cu}(\text{OH})_2$ powder was then calcined in a tubular furnace at a heating rate of 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ to 500 $^\circ\text{C}$ in air for 1 hour to form CuO. The synthesized CuO was characterized using the scanning electron microscope (SEM, ZEISS SIGMA Essential), Brunauer-Emmett-Teller surface area analyzer (BET, ASAP 2020, Micromeritics), and X-ray powder diffractometer (XRD, X'Pert PRO, PANalytical). The characterization of CuO particles are shown in Figure S1. Figure S1(a) was a SEM images of CuO and the arrangement of CuO crystals showed a relatively random pattern, like coral. The XRD patterns also shown in (Figure S1(b)) and the the BET surface area was 5.16 m^2/g .

Experimental procedures

All degradation experiments were conducted in a batch mode using 250 mL amber bottle as the reactor. The experimental solution was prepared by adding desired concentrations of PDS and 2,4-DCP in the presence of 10 mM of borate as the pH buffer. After the solution pH was adjusted to $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$ by NaOH and HNO_3 , desired amount of CuO was added into the solution to initiate the reaction. 4 mL of sample was withdrew from the solution at 5, 10, 20, 30, 40, 60 mins and filtered with a 0.22 μm pore size PVDF filter for the measurements of PDS and 2,4-DCP.

Analytical methods

The concentration of PDS was measured using an iodometric method allowing PDS to react with excess iodide to form triiodide (I_3^-), then measured using a UV spectrophotometer (Shimadzu UV-1800) at 352 nm with a molar extinction coefficient of $26400\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ²⁸. The concentration of 2,4-DCP was measured using a high-performance liquid chromatography (HPLC) system equipped with a 150×2.1 mm Zorbax SB-C18 column and a variable wavelength detector (HITACHI) after the PDS in the sample was quenched by excess $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The UV wavelength was set at 220 nm using an isocratic mobile phase consisting 55 % methanol and 45 % 10 mM phosphoric acid buffer at a flow rate of 0.65 mL/min.

Results and discussion

Dual-compound systems of PDS, CuO and 2,4-DCP and radical scavenging study

In order to check whether the loss of PDS and 2,4-DCP could result from their mutual reaction and their adsorptions onto CuO, the removal of PDS and 2,4-DCP as a function of time in the dual-compound systems including PDS/2,4-DCP, PDS/CuO and 2,4-DCP/CuO were first examined and the results are shown in Figures 1.

For the PDS/2,4-DCP system, the concentrations of PDS and 2,4-DCP remained above 95% of the initial concentrations after 60 mins (Figure 1(a)), indicating that the reaction between aqueous

PDS and 2,4-DCP did not proceed appreciably in this system. It is known that PDS is the precursor of sulfate radical and subsequently formed hydroxyl radical, both can degrade a variety of organic compounds²⁰. This result indicated that PDS does not transform to sulfate radical at neutral pH in the system. For the PDS/CuO system (Figure 1(b)), the concentration of aqueous PDS lost around 40% after 60 mins. As PDS is negatively charged ($S_2O_8^{2-}$) and the surface of CuO is positively charged at pH 7 (pH_{pzc} of CuO = 9.5²⁹), PDS could be adsorbed by CuO via electrostatic attraction forces. Another possibility is that PDS was activated by CuO to form sulfate radical, which can be verified via the radical scavenging study described below. For the 2,4-DCP/CuO system (Figure 1(c)), the concentration of 2,4-DCP remained almost constant during the 60-min period. The acid dissociation constant (pK_a) of 2,4-DCP is 7.89³⁰ indicating that 2,4-DCP is neutral at pH = 7.0. Although CuO is positively charged at pH 7, there was no electrostatic attraction force for extensive adsorption as evidenced by the results.

The radical scavenging experiment was conducted for the PDS/CuO/2,4-DCP system with and without the addition of 10 mM ethanol, a radical scavenger that can quickly quench sulfate radical and hydroxyl radical¹ and the results are shown in Figure 2. The results clearly showed that regardless of the presence of ethanol, similar rates of 2,4-DCP degradation were observed, demonstrating that no radical was generated in this process. Therefore, the degradation of 2,4-DCP by the PDS/CuO process can be assured to be a redox process involving the electron transport from 2,4-DCP to PDS, in which CuO acts as an effective media for electron transfer.

The results from the three dual-compound systems and radical scavenging study clearly

demonstrated that 2,4-DCP could not be degraded or adsorbed either by PDS or CuO alone and that the adsorption of PDS onto CuO was the first step responsible for its consumption, i.e., the degradation of 2,4-DCP in the PDS/CuO system must occur following the adsorption of PDS by CuO.

Adsorption kinetics and isotherms of PDS onto CuO

To further characterize the adsorption of PDS onto CuO, the adsorption kinetics and adsorption isotherm were determined as shown in Figure 3. The rate of PDS adsorption was fitted to the pseudo-first and pseudo-second order kinetics as shown in Equations (1) and (2)^{31, 32}:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2)$$

where k_1 and k_2 are the rate constants for the pseudo-first order and pseudo-second order kinetics, q_e is the amount of PDS adsorbed onto CuO at equilibrium (mmol/g), and q is the amount of PDS adsorbed at any time (mmol/g).

Based on least-square regressions, it was found that both models could fit the experimental data fairly well, with the following determined constants: pseudo-first order: $k_1 = 0.036 \text{ min}^{-1}$, $q_e =$

0.0088 mmol/g, pseudo-second order: $k_2 = 7.28 \text{ g/mmol min}$, $q_e = 0.0103 \text{ mmol/g}$. Compared to the experimentally determined q_e (0.0095 mmol/g), the pseudo-second order kinetics provided a relatively more consistent result with the experimental data.

The Langmuir adsorption model shown in Equation (3) was used to fit the adsorption isotherm data.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

where q_m is the maximum amount of PDS adsorption on CuO surface assuming monolayer adsorption (mmol/g), C_e is aqueous PDS concentration at equilibrium and K_L is the Langmuir constant related to the energy of adsorption (L/mmol).

The Langmuir adsorption model fitted the experimental well, with the following determined constants: $K_L = 3714.3 \text{ L/mmol}$ and $q_m = 0.0096 \text{ mmol/g}$. It should be noted that at a C_e concentration greater than 5 μM , q_e would approach q_m , which were consistent with the pseudo-first order adsorption kinetics.

Influences of CuO solid loading, initial PDS dose and initial 2,4-DCP concentration on the degradation of 2,4-DCP by the PDS/CuO process

The influences of CuO solid loading, PDS dose and 2,4-DCP concentration on the degradation of 2,4-DCP by the PDS/CuO process are shown in Figure 4. The degradation of 2,4-DCP and the

consumption of PDS both increased with the increasing CuO solid loading (Figures 4(a) and 4(b)). The pseudo first-order rate constant k' for 2,4-DCP degradation ($k' = -\ln(C_0/C)/t$) was found to linearly correlate with CuO solid loading (Figure S2), suggesting that the rate of 2,4-DCP degradation was proportional to the available surface area of CuO, which was consistent with the proposed degradation mechanism.

The influences of initial PDS dosage on the degradation of 2,4-DCP and the corresponding consumption of PDS are shown in Figures 4(c) and 4(d). In the end of the experiments, the degradation of 2,4-DCP reached 57.7%, 94.8%, 99.3%, and 99.4% when 2.5 μM , 5 μM , 7.5 μM and 10 μM of PDS were used, respectively. Figure 4(d) indicated that 2.5 μM PDS was exhausted in 30 mins and beyond this point no further degradation of 2,4-DCP can be achieved. For PDS concentrations greater than 5 μM , similar rates of 2,4-DCP degradation were found. As discussed before, the true PDS involved in the degradation of 2,4-DCP should be the adsorbed PDS. The similar rates could be due to the similar rate of PDS adsorption when the PDS concentration was greater than 5 μM .

The influences of initial 2,4-DCP concentration on the degradation of 2,4-DCP and the corresponding consumption of PDS are shown in Figures 4(e) and 4(f). Complete degradation of 2,4-DCP was achieved if the initial concentration of 2,4-DCP was below 5 μM (Figure 4(e)). The rates of 2,4-DCP degradation and PDS consumption slightly increased with the increasing 2,4-DCP concentration.

Correlation between the consumption of PDS and 2,4-DCP degradation

A plot of aqueous $\Delta[\text{PDS}]$ vs. $\Delta[2,4\text{-DCP}]$ using the data presented in Figure 4 is shown in Figure 5 to clarify the correlation between the consumption of PDS and 2,4-DCP degradation in the system. Those data obtained at 2.5 μM 2,4-DCP beyond 20 mins where 2,4-DCP was completely degraded were excluded. A fairly good linear correlation with a slope of about 1 was found. The linear correlation indicates the 1:1 stoichiometry between 2,4-DCP degradation and PDS consumption. Since only adsorbed PDS can react with 2,4-DCP, this result also implies that the adsorption of PDS onto CuO surfaces could be the rate-determining step, i.e., once PDS is adsorbed onto CuO surfaces, the adsorbed PDS fast react with 2,4-DCP that is in the close proximity of CuO. This also suggests that the surface concentration of adsorbed PDS should be minimal once exposed to 2,4-DCP in our experiments.

Kinetic Model

Based on the above results, the degradation of 2,4-DCP in the PDS/CuO system must occur following the adsorption of PDS onto CuO surfaces. Therefore, the overall reaction kinetics can be characterized using the rate of PDS adsorption, which is a pseudo-second order process and the rate of 2,4-DCP degradation by the adsorbed PDS as shown in Equations (4) and (5).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(0.0096 - q_t)^2 \quad (4)$$

$$\frac{d[2,4\text{-DCP}]}{dt} = -k_{2,4\text{-DCP}}[PDS^*][2,4\text{-DCP}] \quad (5)$$

Where $[PDS^*]$ represents the concentration of PDS adsorbed onto the CuO surface.

According to the experimental results shown in Figure 5, the consumption of PDS in the solution was assumed to be equal to the degradation of 2,4-DCP ($\Delta[PDS] = \Delta[2,4\text{-DCP}]$) and $[PDS^*]$ must be lower than q_m (0.0096 mmol/g for the CuO employed in this study) at any time. Matlab was employed to fit the data of 2,4-DCP degradation and PDS consumption shown in Figure 4. Based on the least-square regression, the rate constant $k_{2,4\text{-DCP}}$ of 2,4-DCP/PDS/CuO was determined to be $4.79 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and the model simulations are shown as the lines in Figure 4. Overall, the model simulations fitted the data fairly well except a few cases of PDS consumptions at high CuO solid loadings and high 2,4-DCP concentrations.

Environmental Implications

This study assured that the activation of PDS by CuO is a non-radical process via radical scavenging and PDS adsorption experiments. PDS adsorbed on the CuO surfaces was found to be responsible for 2,4-DCP degradation and CuO served as a medium for electron transfer in the process. The kinetics of 2,4-DCP degradation can be described by simultaneously considering the

rate of PDS adsorption and the rate of 2,4-DCP degradation by adsorbed PDS. Overall, the rate-determining step should be the adsorption of PDS onto CuO surfaces. Since adsorbed PDS is the key in this process, the permeable reactive barrier (PRB) could be an ideal application mode for this process for contaminated groundwater remediation due to the high solid-water ratio that allows more effective adsorption of PDS and subsequent pollutant degradation.

Acknowledgement

This research was funded by the Taiwan Environmental Protection Administration (Taiwan EPA).

The views or opinions expressed in this article are those of the authors and should not be construed as opinions of the Taiwan EPA. Mention of trade names, vendor names, or commercial products does not constitute endorsement or recommendation by Taiwan EPA

References

- (1) Liang, C. J.; Su, H. W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, (48), 5558–5562.
- (2) Liang, S. H.; Chen, K. F.; Wu, C. S.; Lin, Y. H.; Kao, C. M. Development of KMnO₄-releasing composites for in situ chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. *Water Res.* **2014**, 54, 149-158.
- (3) Li, B. Z.; Zhu, J. Removal of p-chloronitrobenzene from groundwater: Effectiveness and degradation mechanism of a heterogeneous nanoparticulate zero-valent iron (NZVI)-induced Fenton process. *Chem. Eng. J.* **2014**, 255, 225-232.
- (4) Fallgren, P. H.; Bensch, J. C.; Li, S. P.; Huang, Z. X.; Urynowicz, M. A.; Jin, S. Dosing of ozone in oxidation of methyl tert -butyl ether while minimizing hexavalent chromium formation in groundwater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4, (4), 4466-4471.
- (5) Gao, H. P.; Chen, J. B.; Zhang, Y.; Zhou, X. F. Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system. *Chem. Eng. J.* **2016**, 306, 522-530.

- (6) Kolthoff, I. M.; Miller, I. K. The chemistry of persulfate .1. the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, (7), 3055-3059.
- (7) Hayon, E.; Treinin, A.; Wilf, J. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. The SO^{2-} , SO^{3-} , SO^{4-} , and SO^{5-} Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (1), 47–57.
- (8) Liang, H. Y.; Zhang, Y. Q.; Huang, S. B.; Hussain, I. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate. *Chem. Eng. J.* **2013**, 218, 384-391.
- (9) Guan, Y. H.; Ma, J.; Li, X. C.; Fang, J. Y.; Chen, L. W. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, (21), 9308-9314.
- (10) Yang, S.; Wang, P.; Yang, X.; Wei, G.; Zhang, W.; Shan, L. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J. Environ. Sci.* **2009**, 21, (9), 1175-1180.
- (11) Furman, O. S.; Teel, A. L.; Watts, R. J. Mechanism of base activation of persulfate *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 6423-6428.
- (12) Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3705-3712.
- (13) Wang, Y.; Indrawirawan, S.; Duan, X.; Sun, H.; Ang, H. M.; Tadé, M. O.; Wang, S. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional $\alpha\text{-MnO}_2$ nanostructures. *Chem. Eng. J.* **2015**, 266, 12-20.
- (14) Cai, C.; Liu, J.; Zhang, Z.; Zheng, Y.; Zhang, H. Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, 165, 42-52.
- (15) Lee, H.; Lee, H. J.; Jeong, J.; Lee, J.; Park, N. B.; Lee, C. Activation of persulfates by carbon nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism. *Chem. Eng. J.* **2015**, 266, 28-33.
- (16) Duan, X.; Ao, Z.; Zhou, L.; Sun, H.; Wang, G.; Wang, S. Occurrence of radical and nonradical pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation. *Appl. Catal. B.* **2016**, 188, 98-105.
- (17) Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D. D.; Gozalez, M. A. Cobalt mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1000-1007.
- (18) Oh, W. D.; Lua, S. K.; Dong, Z.; Lim, T. T. A novel three-dimensional spherical CuBi_2O_4 consisting of nanocolumn arrays with persulfate and peroxymonosulfate activation functionalities for 1H-benzotriazole removal. *Nanoscale.* **2015**, 7, (17), 8149-8158.
- (19) Lee, H.; Kim, H. I.; Weon, S.; Choi, W.; Hwang, Y. S.; Seo, J.; Lee, C.; Kim, J. H. Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50, (18), 10134-10142.

- (20) Du, X. D.; Zhang, Y. Q.; Hussain, I.; Huang, S. B.; Huang, W. L. Insight into reactive oxygen species in persulfate activation with copper oxide: Activated persulfate and trace radicals. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 1023-1032.
- (21) Hu, P.; Su, H.; Chen, Z.; Yu, C.; Li, Q.; Zhou, B.; Alvarez, P. J. J.; Long, M. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal-free catalyst derived from carbonized polypyrrole via peroxymonosulfate activation. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, (19), 11288-11296.
- (22) Zhang, T.; Chen, Y.; Wang, Y.; Le Roux, J.; Yang, Y.; Croue, J. P. Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, (10), 5868-5875.
- (23) Guan, C.; Jiang, J.; Luo, C.; Pang, S.; Jiang, C.; Ma, J.; Jin, Y.; Li, J. Transformation of iodide by carbon nanotube activated peroxydisulfate and formation of iodoorganic compounds in the presence of natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, (1), 479-487.
- (24) Feng, Y.; Lee, P. H.; Wu, D.; Shih, K. Rapid selective circumneutral degradation of phenolic pollutants using peroxymonosulfate-iodide metal-free oxidation: Role of iodine atoms. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, (4), 2312-2320.
- (25) Duan, X.; Sun, H.; Wang, Y.; Kang, J.; Wang, S. N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation. *ACS Catal.* **2015**, *5*, (2), 553-559.
- (26) Cheng, X.; Guo, H.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Yang, Y. Oxidation of 2,4-dichlorophenol by non-radical mechanism using persulfate activated by Fe/S modified carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 277-286.
- (27) Yao, Q.; Huang, M.; Lu, Z. H.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Chen, X.; Yang, Z. Methanolysis of ammonia borane by shape-controlled mesoporous copper nanostructures for hydrogen generation. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, (3), 1070-1776.
- (28) Obiri-Nyarko, F.; Grajales-Mesa, S. J.; Malina, G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere.* **2014**, *111*, 243-259.
- (29) Parks, G. A. The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, (2), 177-198.
- (30) Bartak, P.; Cap, L. Determination of phenols by solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A.* **1997**, *76*, 171-175.
- (31) Ho, Y. S.; McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE.* **1998**, *76*, (B4), 332-340.
- (32) Ho, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics.* **2004**, *59*, (1), 171-177.

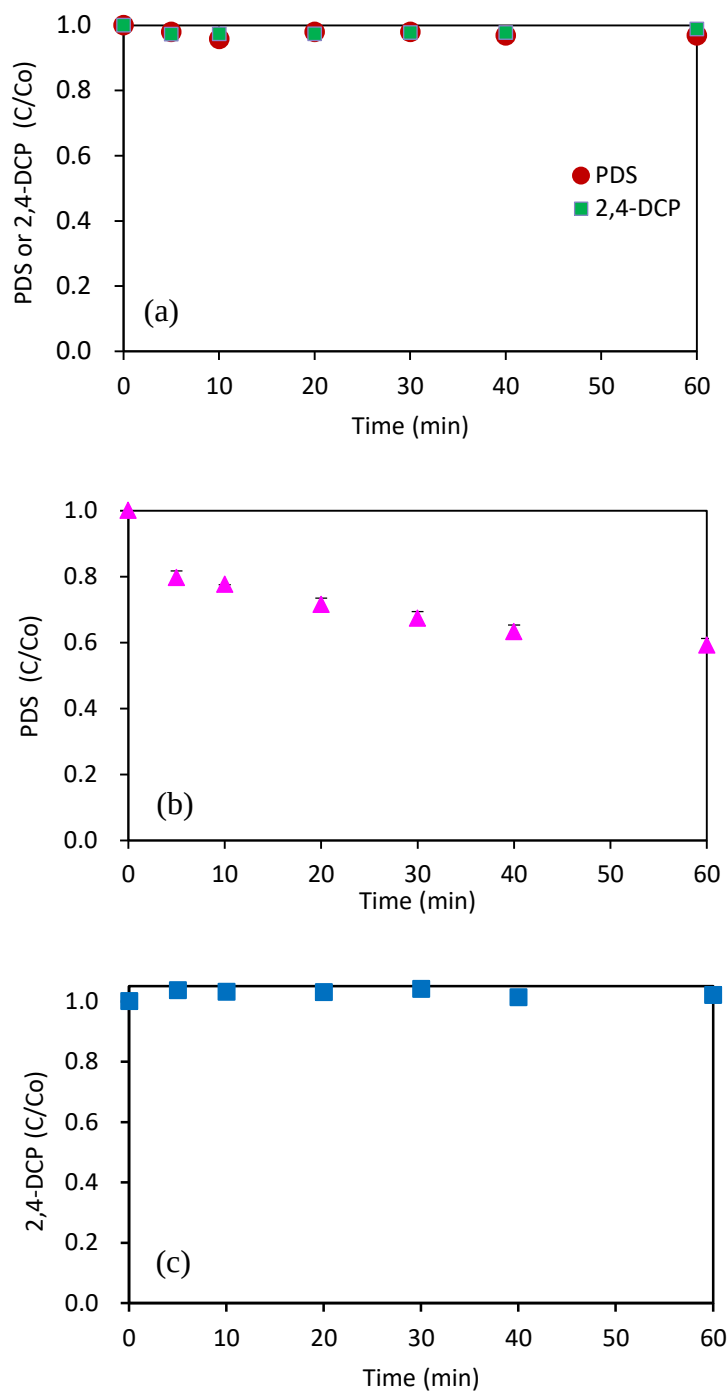


Figure 1. (a) The concentrations of PDS and 2,4-DCP as a function of time in the PDS/2,4-DCP system. [PDS] = 8.5 μ M, [2,4-DCP] = 5 μ M. (b) The concentration of 2,4-DCP as a function of time in the PDS/CuO system. [PDS] = 5 μ M, CuO = 200 mg/L. (c) The concentration of 2,4-DCP as a function of time in the 2,4-DCP/CuO system. [2,4-DCP] = 5 μ M, CuO = 200 mg/L. pH = 7.0, [Borate buffer] = 10 mM, temperature = 25°C.

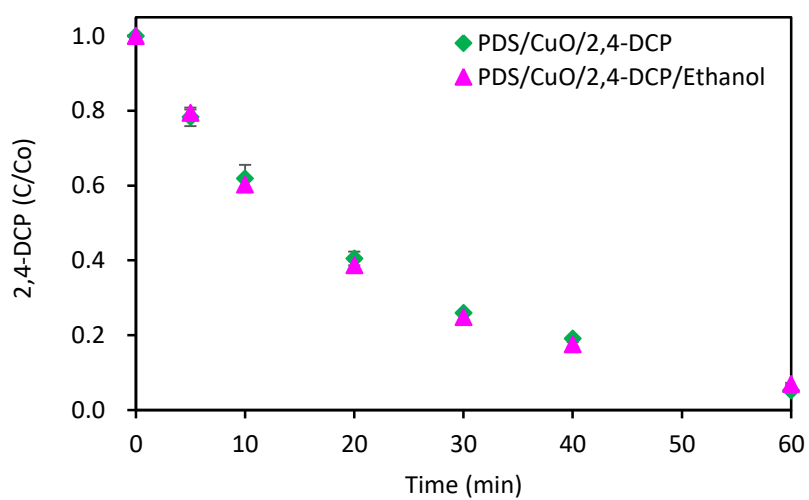


Figure 2. Radical scavenging study for the degradation of 2,4-DCP by PDS/CuO system. [PDS] = 5 μ M, [2,4-DCP] = 5 μ M, CuO = 200 mg/L, pH = 7.0, [Borate buffer] = 10 mM, [ethanol] = 10 mM, temperature = 25°C.

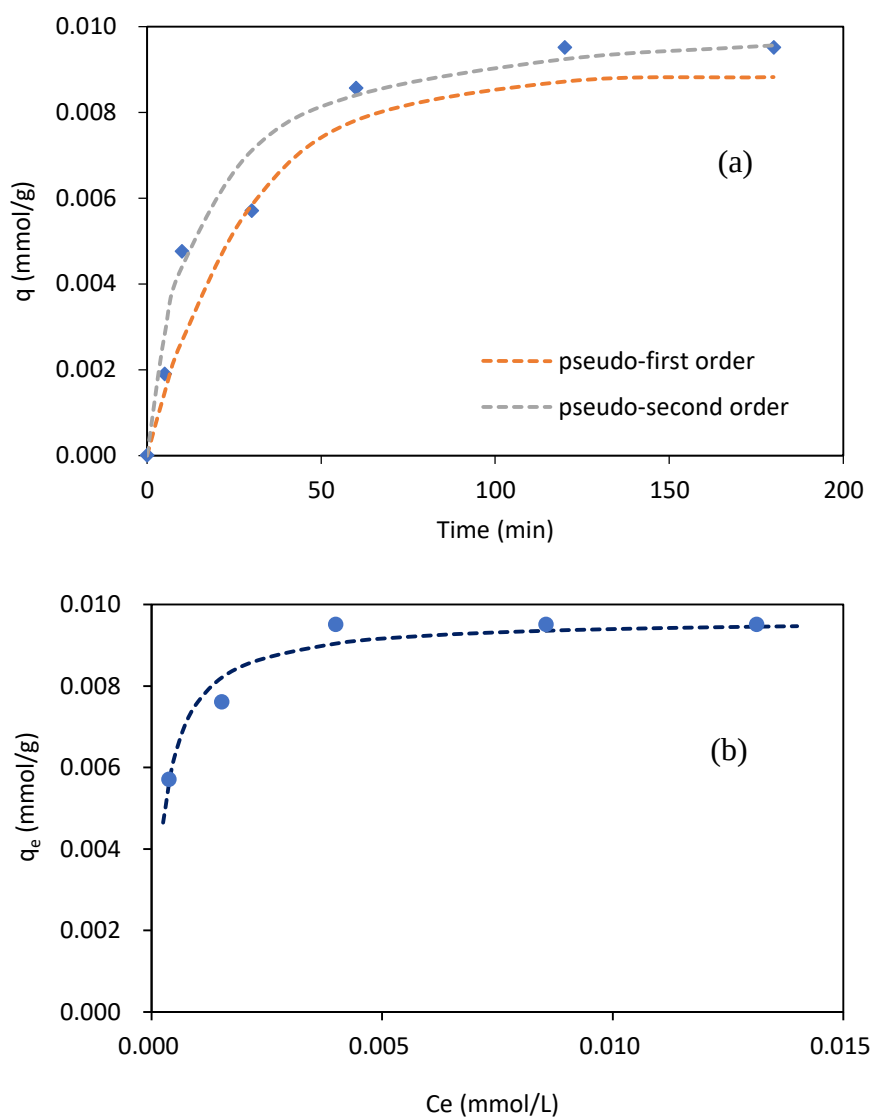


Figure 3. The adsorption of PDS onto CuO (a) adsorption kinetics and the fittings using pseudo-first order and pseudo-second order kinetics. [PDS] = 10 μ M, CuO = 200 mg/L (b) adsorption isotherm and the fittings using Langmuir adsorption model.

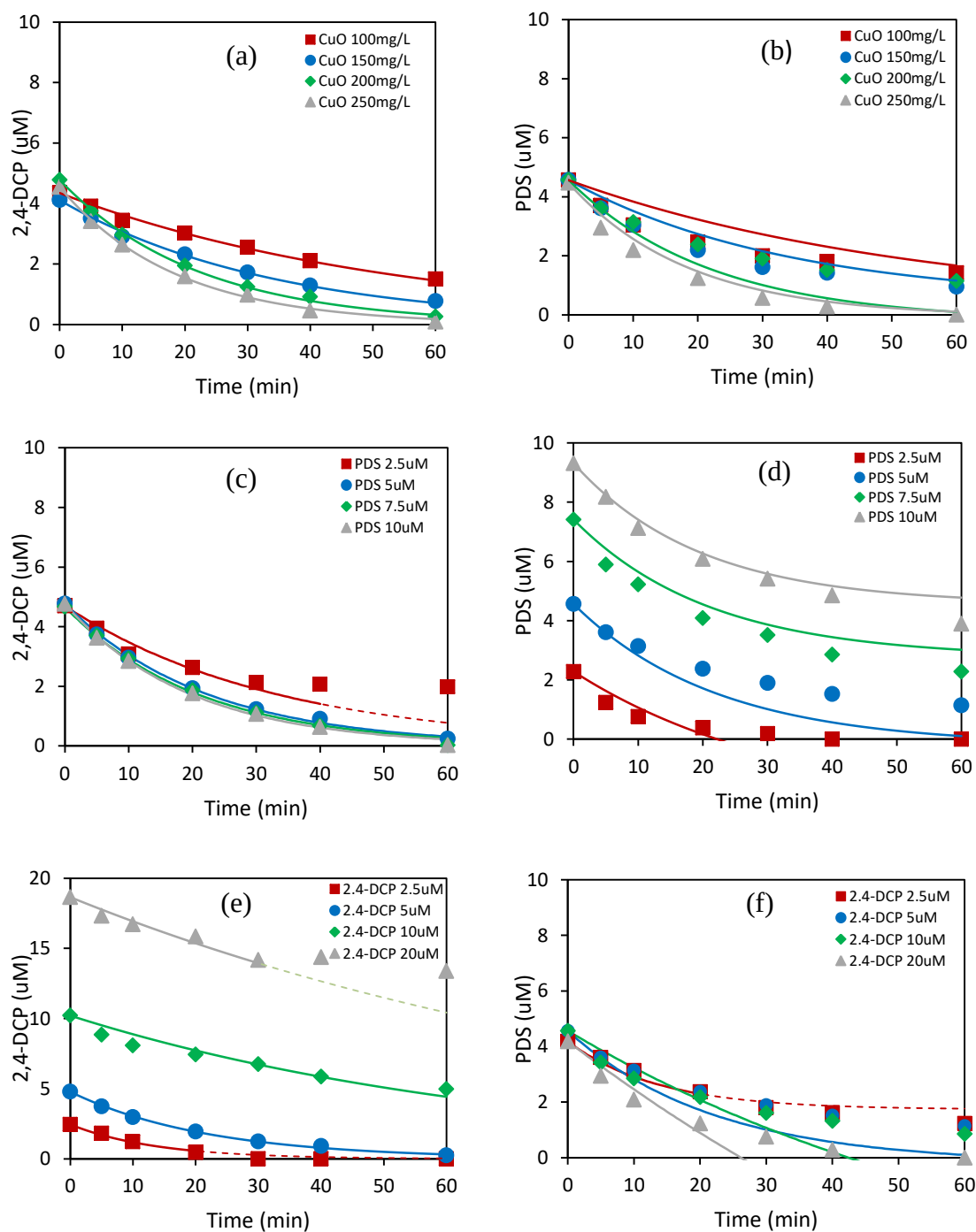


Figure 4. The concentrations of 2,4-DCP and PDS as a function of time in 2,4-DCP/PDS/CuO system at different experimental conditions: (a) and (b) CuO solid loading =100, 150, 200, 250 mg/L, (c) and (d) PDS dose= 2.5, 5, 7.5, 10 μ M, and (e) and (f) 2,4-DCP concentration= 2.5, 5, 10, 20 μ M. Data points represent experimental data and lines represent model simulation results.

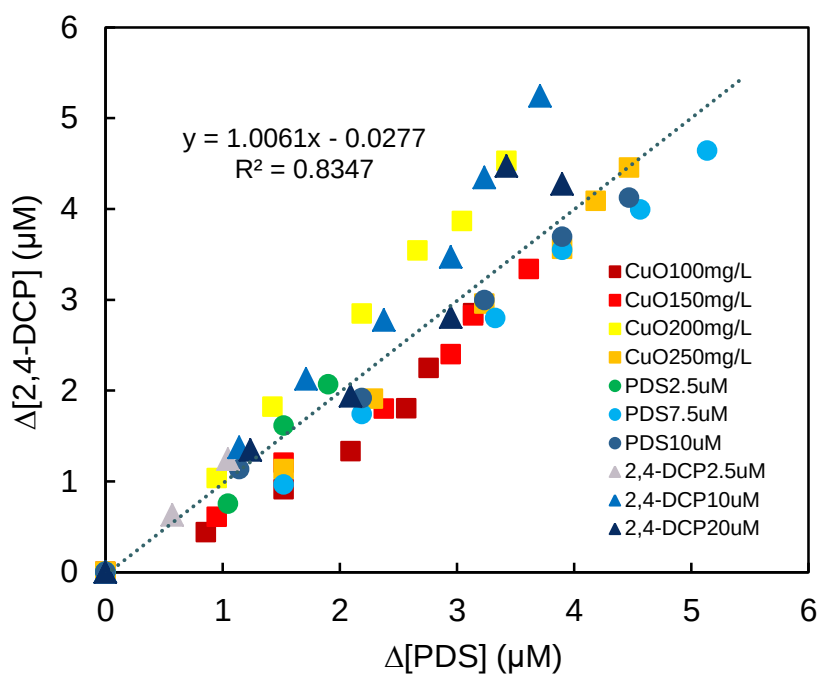


Figure 5. The correlation between 2,4-DCP degradation and PDS consumption.

Graphical abstract

