



目錄

第一章 前言	1
1.1 台灣土壤及地下水污染現況	1
1.2 目前土壤/地下水污染整治面臨之關鍵議題	3
1.3 電動力技術之提升	3
第二章 研究目的	6
2.1 計畫目的	6
2.2 計畫重要性	7
2.3 執行優勢	8
第三章 文獻探討	10
3.1 電化學地質氧化技術原理及機制	10
3.2 電動力技術影響因子	12
3.2.1 操作流質	12
3.2.2 電壓及電流強度	12
3.2.3 電極材料及種類	12
3.2.4 土壤組成	13
3.3 電化學降解	13
3.3.1 氫氧自由基(Hydroxyl radical)	13
3.3.2 硫酸根自由基(Sulfate radical)	14
3.3.3 複合金屬種類	15
3.4 含氯有機物重點彙整	18
3.4.1 含氯有機物使用產業別	18
3.4.2 含氯有機物特性	18



3.4.3 含氯有機物處理技術類別	19
3.4.4 EK-Fenton 處理含氯污染物技術彙整	21
3.4.5 含氯有機物降解途徑	23
3.5 電動力技術實場範例介紹	23
3.5.1 Haagse Hoge school (Stamkaartstraat, The HAGUE)	24
3.5.2 Resident Area (Margaretha van Hennebergweg, The HAGUE) ..	24
3.5.3 Gas Station (Verhulstplein, The HAGUE)	25
第四章 研究方法與過程	30
4.1 研究架構	30
4.2 研究內容	30
4.3 執行進度	33
4.4 實驗材料及設備	33
4.4.1 分析儀器	33
4.4.2 試藥及材料	35
4.5 目標污染物分析方法	35
4.6 土壤基本特性分析	36
4.6.1 土壤粒徑分布分析及土壤分類	36
4.6.2 土壤 pH 值	36
4.6.3 土壤 pH_{zpc} 值量測	36
4.6.4 土壤有機質分析	36
4.6.5 陽離子交換容量(CEC)	37
4.7 Co-Fe/Al 電極製備及特性分析	38
4.7.1 電極製備及實驗規劃	38
4.7.2 電極塗佈量分析	38



4.8 電化學液相降解實驗	38
4.9 電化學地質氧化之三維實驗	39
第五章 結果與討論.....	41
5.1 土壤基本特性	41
5.2 電極製備及效能評估	42
5.2.1 氯化鈷濃度對電極塗佈效果之影響	42
5.2.2 鍛燒溫度對電極塗佈效果之影響	44
5.2.3 電極表面晶格結構分析	44
5.3 電化學液相降解實驗	45
5.3.1 PMS 氧化劑濃度對電位坡降之影響	46
5.3.1.1 三氯乙烯降解之效能	47
5.3.1.2 三氯乙烯降解產物之探討	47
5.3.2 電位坡降對 PMS 氧化劑濃度之影響	52
5.3.2.1 三氯乙烯降解之效能	52
5.3.2.2 三氯乙烯降解產物之探討	54
5.3.3 電化學液相降解實驗之礦化率分析	55
5.3.4 電化學液相降解實驗之再現性探討	55
5.4 電化學地質氧化之三維實驗	57
5.4.1 電化學地質氧化三維實驗之三氯乙烯處理效率之探討	57
5.4.2 電化學地質氧化三維實驗之三氯乙烯降解產物探討	60
5.5 結論與建議.....	61
5.5.1 結論.....	61
5.5.2 建議.....	63
第六章 參考文獻.....	64



圖目錄

圖 1 整治場址縣市分佈統計圖(統計至 106 年 7 月)[1]	1
圖 2 台灣污染場址類型數量統計圖(統計至 106 年 7 月)[1]	2
圖 3 106 年度全台土壤污染物出現次數統計圖 [1].....	2
圖 4 106 年度全台地下水污染物出現次數統計圖 [1].....	2
圖 5 未來污染場址整治意象圖：(A)污染整治實場；(B)整治模組；	4
圖 6 直流電(DC)對於土壤-物質交互作用之影響：(A)傳統電動力程序(EK)；(B) 電化學地質氧化程序(ELECTROCHEMICAL GEOOXIDATION PROCESS，ECGO).....	5
圖 7 計畫目的	7
圖 8 計畫重要性說明	7
圖 9 本計畫之關鍵議題.....	8
圖 10 電化學地質氧化技術示意圖(本團隊繪製).....	10
圖 11 Co^{2+} 催化 PMS 之循環 [17]	16
圖 12 CoFe_2O_4 催化系統 [18]	16
圖 13 含氯有機物降解示意圖	23
圖 14 荷蘭海牙校園(HAAGSE HOGESCHOOL)整治場址電動力裝置設立圖	24
圖 15 荷蘭海牙住宅區(MARGARETHA VAN HENNEBERGWEG)整治場址	25
圖 16 荷蘭住宅電動力裝置(A)住家門口；(B)人行道；(C)電極孔	26
圖 17 荷蘭海牙加油站(VERHULSTPLEIN)整治場址電動力裝置設立圖	26
圖 18 PILOT TEST I 實場設置示意圖 (A) PLAN AND (B) SIDE VIEWS [32].....	27
圖 19 PILOT TEST II 實場設置示意圖 (A) PLAN AND (B) SIDE VIEWS [32]	27
圖 20 現地電極裝設示意圖 [32].....	27
圖 21 電動力法進行污泥脫水(A)處理前；(B)處理後 [34].....	27
圖 22 輻射污染場址之(A)電動力操作模組； (B)電極佈置 [35].....	29



圖 23 研究架構.....	31
圖 24 電化學液相降解系統示意圖.....	33
圖 25 電化學地質氧化系統示意圖.....	33
圖 26 浸漬液鈷濃度對電極塗佈效果影響($[\text{Fe}^{3+}=0.86 \text{ M}]$).....	43
圖 27 製備液鈷金屬濃度對 CoFe_2O_4 結晶型態影響	45
圖 28 實驗組及控制組示意圖	46
圖 29 PMS 濃度對電位坡降(2 V/CM)之降解結果:(A)無添加 PMS ; (B)0.5 MM PMS ; (C)1 MM PMS ; (D)2 MM PMS	49
圖 30 實驗組(10-60 MIN.).....	50
圖 31 不同 PMS 濃度對三氯乙烯降解效率與氯乙烯生成濃度之比較.....	52
圖 32 電位坡降對 PMS 氧化劑濃度(2 MM)之降解結果.....	53
圖 33 不同電位坡降對三氯乙烯降解效率與氯乙烯生成濃度之比較.....	54
圖 35 添加 2 MM PMS、施予 1 V/CM 電位坡降之試驗組(B6)進行重複試驗.....	56
圖 34 添加 2 MM PMS、施予 2 V/CM 電位坡降之試驗組(B4)進行重複試驗.....	56
圖 36 添加 0.5 MM PMS 之殘留濃度趨勢圖(2 V/CM)	58
圖 37 添加 1 MM PMS 之殘留濃度趨勢圖(2 V/CM)	59
圖 38 1 MM PMS 氧化劑於陽極端產生之乳化物質(2 V/CM)	59
圖 39 添加 2 MM PMS 之殘留濃度趨勢圖(2 V/CM)	60
圖 40 電化學地質氧化三維實驗三氯乙烯降解產物濃度比較圖	61



表目錄

表 1 較常造成含氯有機溶劑污染之工業和工業製程[30]	19
表 2 含氯有機溶劑之用途	20
表 3 常見含氯有機溶劑主要物化性質	21
表 4 EK-FENTON 處理技術彙整	22
表 5 電動力實場整治文獻彙整	28
表 6 THE EC REMOVAL AND ENERGY EXPENDITURE IN THE EK PILOT TESTS [36]	28
表 7 計畫執行進度甘梯圖	34
表 8 電極製備實驗規劃	38
表 9 液相降解實驗規劃表	39
表 10 電化學地質氧化實驗規劃表	40
表 11 土壤基本性質	41
表 12 電極塗佈量分析結果	42
表 13 三氯乙烯降解效率表	46
表 14 三氯乙烯降解之二氯乙烯生成濃度彙整表	50
表 15 三氯乙烯降解之氯乙烯生成濃度彙整表	51
表 16 電化學液相降解之礦化率彙整表	55
表 17 電化學地質氧化試驗結果彙整表	57
表 18 電化學地質氧化三維實驗三氯乙烯降解產物濃度彙整表	61



第一章 前言

1.1 台灣土壤及地下水污染現況

目前全國土壤及地下水執行中整治及控制場址共 3993 處場址[1]，縣市分佈以台南市及高雄市為最多，其次為彰化縣，如圖 1 所示，根據統計，在台灣各污染場址類型中，以農地及工廠污染佔絕大多數[2]，如圖 2 所示，而在工廠污染類型中，土壤污染佔 138 處，而地下水污染佔 73 處，其中，含氯有機物及苯系污染物在土壤及地下水污染物統計中佔有一定比例，依查證結果，136 處整治及控制場址中土壤或地下水污染物濃度超過管制標準(圖 3-圖 4)[1]，其中土壤超過管制標準有 133 處、地下水超過管制標準有 70 處(其中土壤及地下水同時超過管制標準則有 67 處)。土壤超過管制標準之污染物包括有機化合物類之 1,2-二氯乙烷、順 1,2-二氯乙烯、三氯乙烯及四氯乙烯等，為較常見之土壤含氯有機污染物。

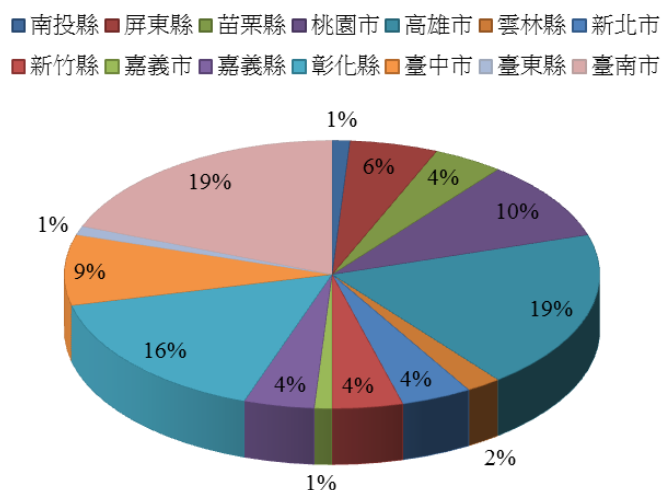


圖 1 整治場址縣市分佈統計圖(統計至 106 年 7 月)[1]

全台之 94 處控制場址中地下水超過管制標準之污染物質包括有機化合物之苯、甲苯、乙苯、二甲苯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、TPH，其中 49 處場址地下水上述含氯有機污染物含量超過管制標準，為常見之地下水有機污染物，91 處控制場址中 4 處有土壤有機污染物，而控制場址中土壤及地下水皆有含氯有機物之控制場址共有 2 處。

目前全台共有 70 處土壤及地下水整治場址中含有苯、甲苯、乙苯、二甲苯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、TPH，42 處有土壤污染物，64 處有地下水污染物，而土壤及地下水同時超過管制標準則有 36 處，可以看出台灣現今污染物種類主要以含氯有機物及苯系污染物為主。

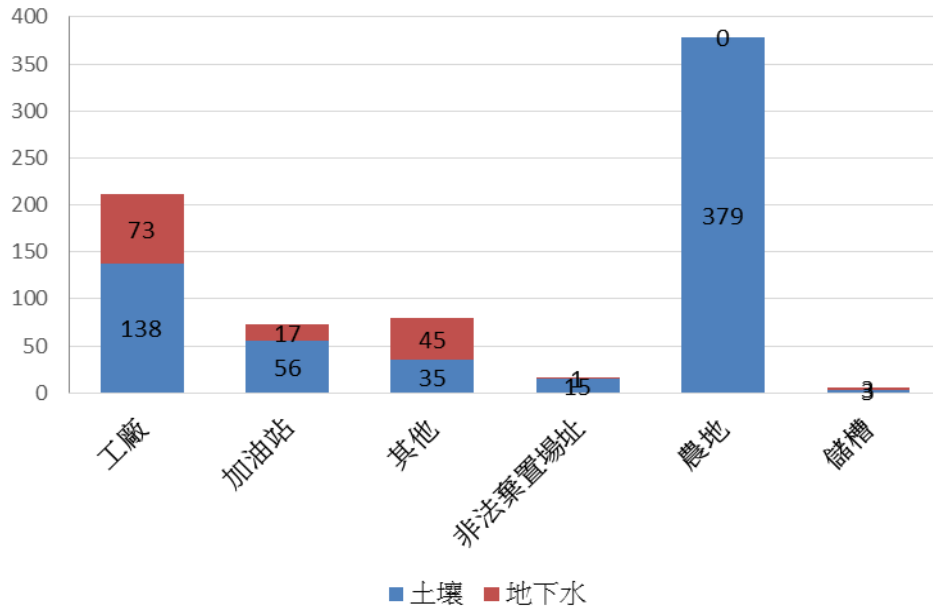


圖 2 台灣污染場址類型數量統計圖(統計至 106 年 7 月)[1]

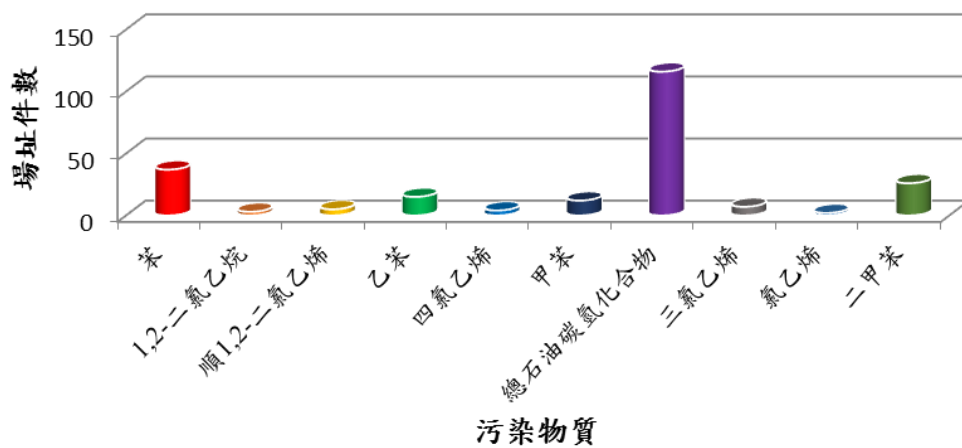


圖 3 106 年度全台土壤污染物出現次數統計圖 [1]

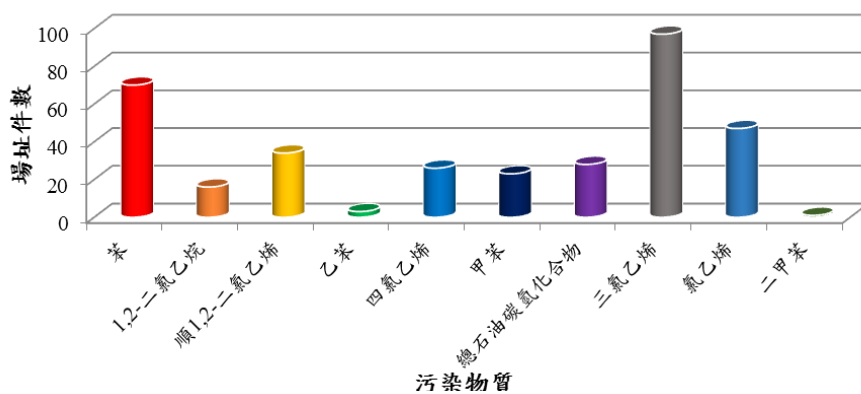


圖 4 106 年度全台地下水污染物出現次數統計圖 [1]



1.2 目前土壤/地下水污染整治面臨之關鍵議題

國內土壤/地下水除污技術日益成熟，漸漸建立本土操作參數，然不可諱言，有更多之污染場址一直處於整治狀態，但整治成效有限，各項技術皆受土壤基本性質及地下水流向等限制，於整治過程中仍可能產生污染團擴散控制不易。以致(1)整治技術一變再變；(2)整治經費一直追加，成為業者沉重負擔；(3)整治期限一延再延；(4)進行整治過程中無法同時進行加油站作業，追根究柢其主要原因可歸納為：

- (1) 無法確實控制及掌握污染團之流向；
- (2) 處理效果不佳；
- (3) 生物/化學試劑無法有效與污染團反應；
- (4) 無法有效進行現地處理。

為解決以上之困境，結合過往主要針對地下水污染進行處理之過硫酸鹽高級氧化技術與針對土壤污染進行處理之電化學地質氧化技術成為新契機，建立兩種技術之整合系統將可提高對於含氯有機污染物之降解效能，俾使土壤及地下水同時進行處理。

1.3 電動力技術之提升

本人已從事電動力技術整治污染土壤相關研究十數年，早期電動力技術應用於滲透性較低之土壤，研究初期重點在於移除污染物(transport)，以侷限污染土處理體積，而非破壞降解污染物，但隨著技術層面之提升，如何提升技術永續性成為目前面臨之重要議題。直至 2010 電動力技術與化學氧化法之結合進行污染物降解，至此開啟電動力技術永續性之新面貌，然氧化電極製備之最適性主導了降解效能及經濟成本，因此除在電極製備技術加強外，如何開發電極新材料，以提升電極長效性，應為目前重要議題。在電化學地質氧化技術整治過程中，地面上建物及人為/商業活動均不受到影響，且整治現場所使用之能源，可採用室外之太陽能，方達綠色永續技術，未來實場電化學地質氧化整治模組及處理機制意象圖如圖 5 所示。

電動力技術之優勢主要在於對於其他技術無法處理之低滲透性土壤，具有處理效能；又因其屬現地整治技術，亦即整治過程中，不會干擾地面建物及人為活動，此項優勢對於地狹人稠極高經濟活動密度之台灣，愈顯重要。傳統電動力法使用惰性電極 (Inert electrode)，當通以直流電於土相中移除污染物之技術，直流電與土壤間將產生電動力現象，電滲透流體帶領溶解度高之污染物移動，因此污染物僅藉由移除作用(removal)而濃縮於局部區域，如圖 6 (a)所示，還需進行污



染液之後續處理。經由近期電動力與化學氧化法之結合技術顯示，移除之污染物可藉由電化學氧化法進行降解，因此由此發想若將土壤視為半導體，將氧化電極置於土體通以直流電直接進行氧化還原，降解污染物，就可提升電動力技術永續性，如圖 6(b)所示。

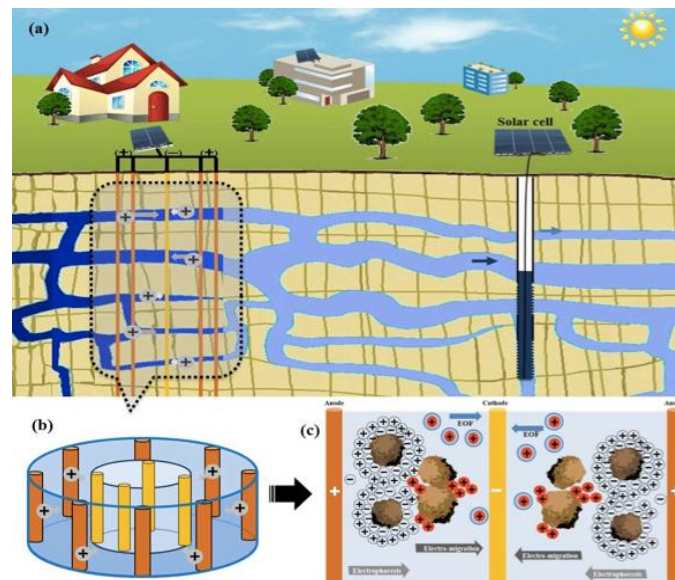


圖 5 未來污染場址整治意象圖：(a)污染整治實場；(b)整治模組；

(c)電化學地質氧化處理機制

直流電對於污染物除移除(removal)外，應包含電化學降解(electrochemical degradation)，而為達此目的，其關鍵技術即在新穎氧化電極之研製。本研究團隊近年來已鑽研反應電極之研究，取代傳統之惰性電極，使有機污染物得於移除同時進行降解，以貴金屬為主之氧化電極成果良好可應用於有機物污染土壤處理，然由於貴金屬成本高，致氧化電極製備成本昂貴，不利電動力技術之推廣運用，因此本研究團隊亦研發 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極，利用成本較低之雙金屬產生氫氧自由基降解有機污染物，以解決貴金屬氧化電極成本較高不利應用於實場之困境，然有下列瓶頸須待突破：

1. 現有污染場址污染類型多樣，除污染物類型多樣外，污染物所在之介質亦多元化，現有技術效能需要再提升，以達土壤及地下水共同整治願景。
2. 現有之高級氧化技術中氫氧自由基在處理系統之氧化降解扮演非常重要之角色，然其受到環境之條件限制較多，如 pH 值及污染物種類等，使氧化降解效能於現地處理遇到瓶頸；
3. 現有土壤及地下水整治技術採分別進行，若能進行系統性之整合，將有助



於同時解決現地污染處理之問題，並降低成本，市場應用性上極具潛力。

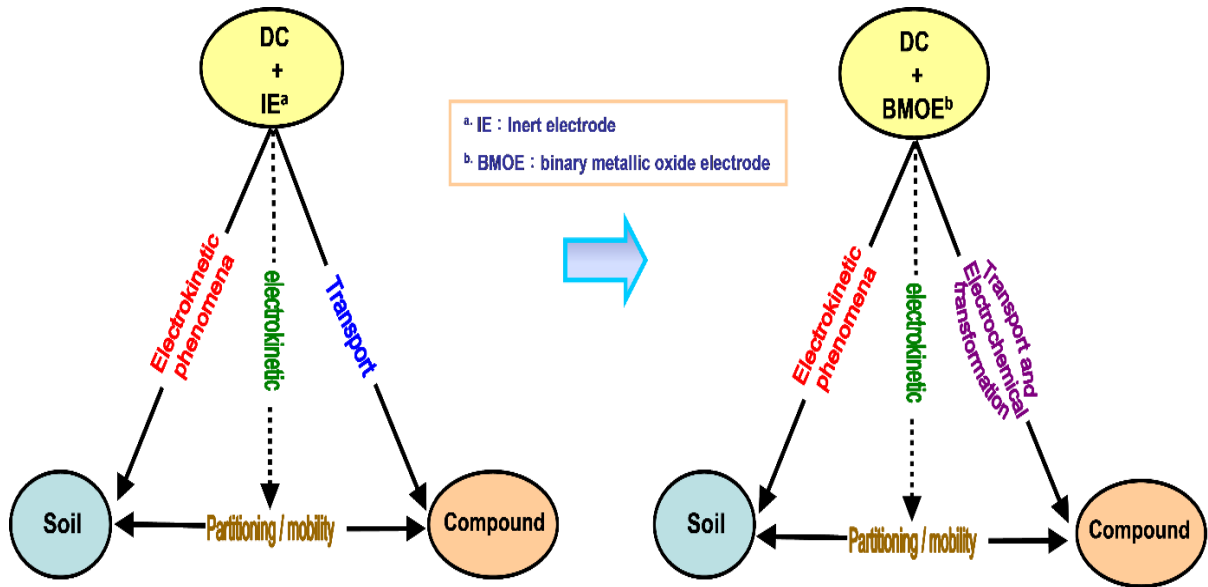


圖 6 直流電(DC)對於土壤-物質交互作用之影響：(a)傳統電動力程序(EK)；(b)電化學地質氧化程序(Electrochemical Geoxidation Process, ECGO)



第二章 研究目的

2.1 計畫目的

本計畫之目的有四，並彙整如下所示：

1. 建立電化學地質氧化與過硫酸鹽整合系統，提升降解效能

傳統高級氧化技術一般常使用氫氧自由基進行有機污染物之氧化降解，然因氫氧自由基催化反應於酸性條件下較利於進行，成為其應用限制，除此之外，其半衰期較短，因此在現地處理上，氧化持續力恐成為其應用限制；而硫酸根自由基為過硫酸鹽受催化後所產生之高氧化自由基，除具和氫氧自由基相近之氧化能力，半衰期亦為氫氧自由基之 30-40 倍，因此近年來硫酸根自由基催化受到廣泛之重視，於應用於現地處理上限制較少。

2. 整合土/水整治技術以提高整治效能，使整治一次到位

由於傳統電化學地質氧化技術將土壤/地下水中之污染進行彙集，將藉由新研發之 Co-Fe/Al 電極結合過硫酸鹽高級氧化技術進行處理，使土壤/地下水中之污染物流向更集中，減少化學藥劑耗用及提高整治成效，達土壤/地下水共同整治效果，縮短處理時間。

3. 進行現地整治，環境保護與經濟發展並存

國內現有土/水整治技術中，大多以離地及離場為主，除須額外花費挖除污染土壤之經費外，對於業者在進行工廠營運的同時亦造成嚴重的影響，而本計畫所選用之技術為現地處理技術，可以在進行整治的同時亦持續進行工廠之營運，以達到環境保護與經濟發展並存之願景。

4. 有效解決土水環境之含氯有機物污染問題

台灣現有整治場址中，含氯有機物對於土壤及地下水之問題日益嚴重，且污染物出現頻繁，甚至有土壤及地下水共同污染之可能性，而此整合技術不僅針對水相含氯有機物污染問題進行去除，且可同時對於污染土壤進行處理，對於土壤/地下水複合類型場址，可減少兩相間產生的干擾，使整治成效大幅提升。

基於上述之計畫目的，配合本人於氧化電極之專利技術（見後）、本團隊於氧化電極於電動力技術應用之成果基礎，擬提出一年研究專案計畫：【電化學地質氧化技術與過硫酸鹽整合系統進行含氯有機物現地整治之研究】計畫，善用金屬間氧化還原特性之優勢，研發強效型且低成本之氧化電極，搭配過硫酸鹽高級氧化



技術，應用於電動力技術整治含氯有機物污染土壤，建立最適操作參數，以使電動力技術更能成熟應用於實場整治；最後將研發成果申請專利，進行技術移轉，進而提升產業競爭力，達到厚植學研，碩果產業之目標(見圖 7)。

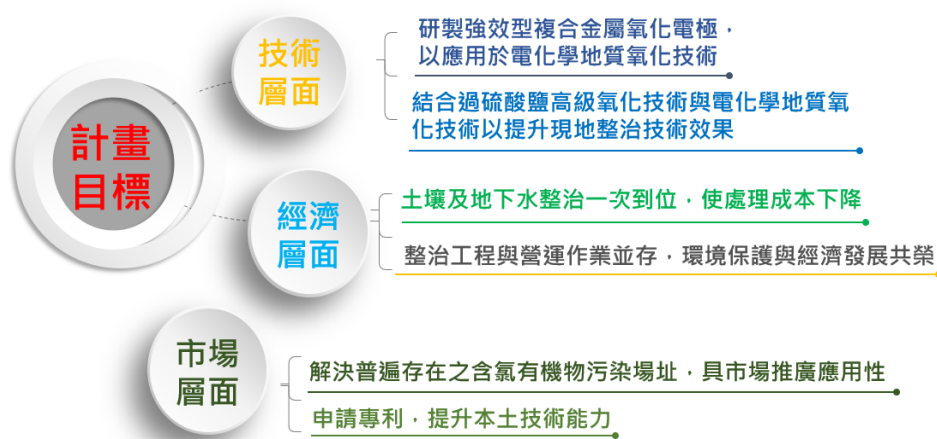


圖 7 計畫目的

2.2 計畫重要性

本計畫之重要性彙整如圖 8 所示：

- (1) 研發長效型複合電極催化過硫酸鹽系統，提升氧化力持續性。
- (2) 利用電滲透流帶領過硫酸鹽移動，控制傳輸方向使與污染團接觸，提升整治效能。
- (3) 針對現地土壤/地下水污染問題進行共同整治，降低整治成本及縮短整治時間。研發現地整治技術，兼顧環境保護與經濟發展。
- (4) 研發現地整治技術，兼顧環境保護與經濟發展。



圖 8 計畫重要性說明



2.3 執行優勢

本計畫執行期間，所遇到之關鍵議題彙整如圖 9 所示，然計畫主持人具備紮實之專業經驗，將可順利執行本計畫，本團隊之執行優勢敘述如下：



圖 9 本計畫之關鍵議題

(1) 充分掌握複合金屬氧化電極製備核心技術

本計畫之技術關鍵在於複合金屬氧化電極之研發，目前計畫主持人已具有某複合金屬氧化電極之專利技術(如下)，該專利技術已於 2013 年 9 月生效，因此對於本計畫具有相當高之掌握度。

-電動力法採用雙金屬氧化物電極之再生系統/Regeneration system utilizing a binary metallic oxide electrode for an electrokinetic method, 中華民國專利證書發明第 I408258 號，2013 年 9 月 11 日-2029 年 11 月 24 日。

-複合金屬氧化電極構造及其製造方法，中華民國專利證書發明第 1571326 號，2017 年 2 月 21 日-2035 年 3 月 26 日。

本階段複合金屬氧化電極製備瓶頸在於長效性及低成本之需求，因金屬材料與前二需求息息相關，故未來計畫重點當在於擇選適當之金屬材料以達長效性及低成本之目標。

(2) 主持人具有豐富之實場整治審查經驗，充分了解整治盲點

計畫主持人袁菁教授對於實場整治之具備豐富審查經驗，曾擔任高雄市環保局、新北市環保局及環保署審查委員，對於現今土壤及地下水整治技術所面



臨之瓶頸深入了解，包含重金屬、有機物污染整治場址等，眾多重金屬污染場址中，由於許多技術皆須關場離地處理，導致業者意願降低，可利用電動力整治技術將污染物傳輸至可處理區域，進行整治；而(含氯)有機污染場址，主要以化學氧化法或加強生物處理法等整治試劑進行整治，然而控制整治試劑精準觸及污染熱區為一大挑戰，經由審查經驗，看到台灣土水整治面臨之瓶頸。

(3)掌握電動力技術操作關鍵

計畫主持人分別於 100 年度、101 年度及 102 年度獲環保署土基會「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」補助，執行電動力技術模組測試研究，其研究成果申請兩項專利，均已獲得中華民國專利：

- 電動力三維現地模型土壤整治系統及其施作方法，中華民國專利證書發明第 1488696 號，2015 年 6 月 21 日-2033 年 5 月 22 日。
- 電動力土壤整治裝置，中華民國專利證書發明第 1568512 號，2017 年 2 月 1 日-2033 年 5 月 7 日。

經由前述電動力計畫之研究經驗及成果之累積，已將傳統電動力技術提升至模場環境永續技術，將持續以新思維在電動力技術領域進行研發。



第三章 文獻探討

3.1 電化學地質氧化技術原理及機制

電化學氧化廣泛應用於液相處理，係利用電極之電化學特性，將有機污染物破壞分解，快速且具高效率；電動力復育技術則應用於土壤之處理，係於受污染場址插入電極，並通以直流電，增加污染物於土相中之移動性，使污染物依照特性集中於陰或陽，再加以移除。電化學地質氧化技術係結合前述二技術之優勢，改以反應性電極應用於電動力技術，藉由電動力機制集中移除至陽極槽，再由氧化性電極與污染物產生電化學降解，達到永續處理之目的，同時縮少污染面積，減少後續污染土之整治工程，達到土壤之復育，地質氧化技術主要藉由電動力技術四種機制，同時亦利用反應性電極產生電化學降解，於移除污染物同時進行污染物之降解(如圖 10 所示)，提升處理技術之永續及便捷性。

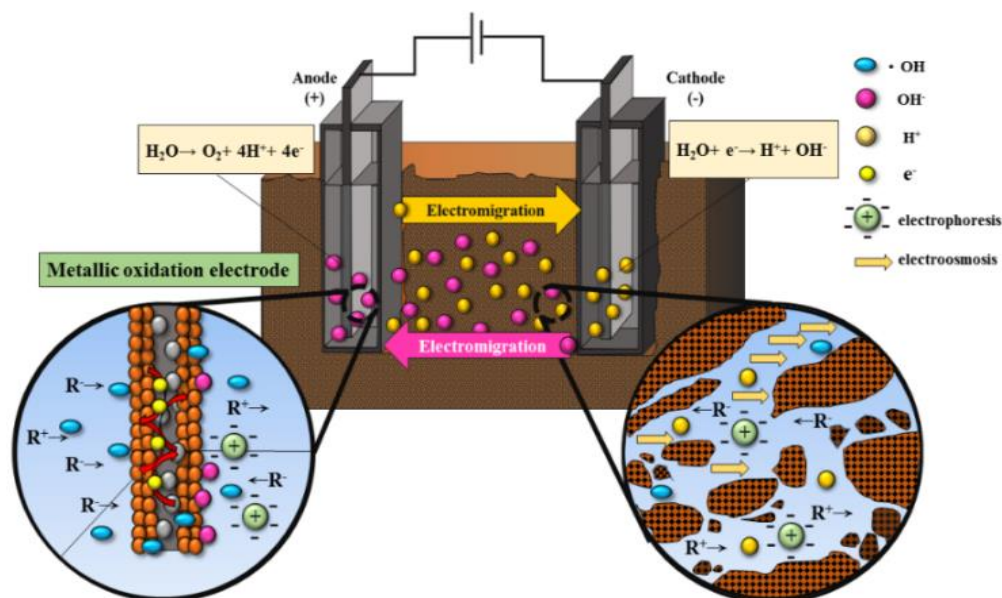


圖 10 電化學地質氧化技術示意圖(本團隊繪製)

電動力基本原理係將陰陽電極置於待處理之污染場址中，施加適當大小之直流電壓或電流後，藉由陰、陽電極間生成之電場作用，驅使帶正電荷之離子被吸引至負極（陰極）；相反地，帶負電荷之離子則向正極（陽極）移動；此外，溶解性非離子物種亦可藉由電滲透流之傳輸，引導土壤中電解質溶液移動，進而達到去除土壤中污染物之目的。

利用電動力法處理時，主要透過四種機制，分別為：電解反應(Electrolysis)、電滲透流(Electroosmosis)、電子遷移(Electromigration) 與電泳(Electrophoresis)。



- (1) 電解反應(electrolysis)為電場造成之電解反應；
- (2) 電滲透流(electro-osmosis)其為環境介質中流體移動，由土壤毛細管壁、孔壁內或鄰近孔隙水中帶電離子濃差所造成，孔隙壁通常帶負電，因此將吸引水分子之正極至孔隙壁，當施加電流時，水分子之正極受鄰近水分子之牽引向陰極移動，即形成電滲透流；電滲透流率可由達西定律(Darcy Law)表示：

$$K_e = Q_e / (i \cdot A)$$

其中：

Q_e 為電滲透流率(cm^3/s)；
 K_e 為電滲透係數($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)；
 i 為電位坡降(V/cm)；
 A 為截面積(cm^2)。

- (3) 離子遷移(ion-migration)為離子於孔隙間移動，造成孔隙流體或土壤水分之移動，此時陰、陽離子分別向相反電極移動；
- (4) 電泳(electrophoresis)其為帶電顆粒之移動，包括膠體或微胞。

傳統電動力技術是利用電極之導電性使電流移動土壤及地下水中的污染物，被用來脫水及去除重金屬。近幾年來，電動力以改良電極的方式使技術提升，與化學氧化法結合，稱為電化學地質氧化技術，電化學地質氧化技術除了保有傳統電動力傳輸的特性外，利用電極上特殊的金屬催化氧化劑使其產生自由基降解有機污染物，因此電極之特性及其效能便會影響到處理效果，必須進行製備技術及效能的評估，使電極和電動力之結合達到最佳化。

電化學地質氧化技術是一種創新且經濟之現地土壤/地下水復育技術，主要優點為：

- (1) 可產生均勻之電滲透流於異質且低滲透性之土壤介質中移動；
- (2) 可有效控制電滲透之流向；
- (3) 具降解有機污染物之能力；
- (4) 高移除效率且具安全性；
- (5) 為一種高經濟效益之現地處理技術。



3.2 電動力技術影響因子

3.2.1 操作流質

電動力技術處理之優勢係其於低滲透性土壤同樣可產生移除之效用，而對於溶解度低及非離子性之有機物，則可以使用界面活性劑及氧化性之操作流質增加其溶解度與土壤中之氧化反應。而電動力常用之操作流質為界面活性劑、EDTA、檸檬酸和乳酸等，對於疏水性有機污染物因具高親脂之特性，容易與土壤親合，以利電動力反應之進行，添加界面活性劑或共溶劑，可助於電動力處理過程中以提升疏水性有機污染物之水溶解度[3]。

3.2.2 電壓及電流強度

電化學地質氧化技術中，電壓及電流均係一重要影響因子，其影響水電解之效率，使氫離子所造成之電滲透流流速改變，電觸媒、電極產生氧化或還原污染物之功能亦受電壓之影響，連帶影響整體處理之效率。

Tanaka et al. [4]應用 Pt/Ti 電極降解含有 1.0 mM BPA 之水體，電壓範圍為 0.75~1.05 V，1.05 V 與 0.75 V 之電壓達到 80 %降解之時間分別為 30 min 及 50 min，同時 Kuramitz et al. [5]由碳棒電極處理 0.1 mM BPA，藉由使用不同電壓 0.75 V~1.0 V 進行試驗，結果顯示當使用 1.0 V 之電壓僅需 60 min.即可完全降解 BPA，顯示出於電化學反應之過程，不同電位坡降可能會影響雙金屬氧化電極其對污染物之氧化能力。

在氧化過程中被發現在較高的電位坡降會有更好的效果。因此，為了增強過氧化氫的運輸，NaCl 和 Na₂SO₄被用作電動芬頓處理電解質。提高電流強度，可以進一步增強系統的電滲透率，進而提高處理效率。除了使用較高之電位坡降及電解質之外，使用更高濃度過氧化氫的為提高處理效率的另一種方法。較高的 H₂O₂ 可以增加氧化劑在土壤中的可用性。

3.2.3 電極材料及種類

於電化學技術及電動力技術中會使用不同類型之電極做為反應施加電場之介質，依電極材料類型可分為三種類型，第一類為傳統電動力所使用之惰性電極，如石墨棒(藉由自由電子移動而導電)；第二類為金屬電極，如鈦棒、不鏽鋼、鐵網、泡沫鎳等；第三類為複合電極，由金屬塗佈另一種金屬或其氧化物，於通以電流時達到電催化之效果。

當在不考慮電極壽命及成本之情況下，處理效率由電極材料控制，其效率鐵



電極>石墨電極>不鏽鋼電極，鐵電極的腐蝕產物作為催化劑的 Fenton 反應比石墨電極提供了更高的處理效率。

3.2.4 土壤組成

土壤於施加電場後會產生吸附、沉澱、溶解、氧化及還原等反應，因此，土壤的組成亦會影響到電動力的效果。電動力法技術常受到土壤性質的差異，而有不同處理成效，其中包括土壤質地、pH 值、風化程度、礦物型態等因素影響。

Polcaro et al. [6]研究中指出黏質土壤之滲透性低，電滲透流效應相對差，以致黏質土壤較壤質砂土耗損較高之電力；於使用高嶺土以及黏土進行二氯酚之去除試驗，結果顯示出在相同條件下，高嶺土可達到 90 % 之去除效果，黏質土壤卻僅有 35 %，因此不同之土壤質地會影響污染物之移動性及後續實驗耗用之電量。

3.3 電化學降解

經由近期電動力與化學氧化法之結合技術顯示，移除之有機污染物可藉由電化學氧化法進行降解，因此由此發想若將土壤視為半導體，將氧化電極置於土體通以直流電直接進行氧化還原降解污染物，就可提升電動力技術永續性，直流電對於污染物除移除(transport)外，應包含電化學降解(electrochemical degradation)，而為達此目的，其關鍵技術即在氧化電極之研製。

3.3.1 氫氧自由基(Hydroxyl radical)

零價金屬元素(例如：Mg、Al、Zn、Fe、Ni、Sn 等)因有低還原電位(Standard Reduction Potential, E_0)，易釋出電子，被廣泛地應用在土壤與地下水污染整治技術上，而鐵有易於取得、價廉且無毒性等優點，因此，零價鐵(Zero-Valent Iron, ZVI)被使用來處理大量環境污染物。

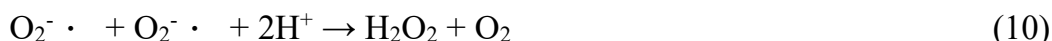
- (1) 還原反應: Matheson and Tratnyek [7]提出零價鐵在水相系統($\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ system)中的電子轉移與還原脫鹵的三種主要反應:(A)零價鐵在缺氧的水相系統中，零價鐵表面釋出電子將含氯有機物(RCl)進行還原脫氯反應；(B)二價鐵離子(Fe^{2+})再進一步氧化成三價鐵離子(Fe^{3+})，釋放電子將含氯有機物還原脫氯，不過此反應速率較慢；(C)零價鐵在水溶液中氧化而將水還原，水分子被還原成氫氣(H_2)與氫氧根離子(OH^-)。
- (2) 氧化反應: Keenan and sedlak [8]提出 Fenton 反應產生氧化劑氫氧自由基($\text{OH}^\cdot$)，其反應方程式如下式(1)-(6)所示，零價鐵釋出兩個電子形成二價鐵，電子和氧氣反應形成過氧化氫(H_2O_2)，最後由過氧化氫和二價鐵反應



產生氫氧自由基進而降解污染物。



近年來研究發現奈米零價鐵金屬去除污染物不僅利用還原機制，而且還有氧化機制存在[9-11]。氧化降解之原理主要是利用零價鐵轉化成亞鐵離子時所釋出之電子，該電子將與水中的氧氣於零價鐵表面結合生成二種自由基：超氧陰離子自由基($\text{O}_2^- \cdot$)及超氧化氫自由基($\text{HO}_2 \cdot$)，然後在酸性條件下此兩種自由基會自行合成過氧化氫(H_2O_2)，水中的亞鐵離子在與過氧化氫行 Fenton 反應產生氧化劑氫氧自由基($\text{OH} \cdot$)，其反應方程式如式[12-13]所示。



3.3.2 硫酸根自由基(Sulfate radical)

由於過硫酸根自由基之特性使得過硫酸鹽系統在某些環境及條件下較以氫氧自由基為基礎之高級氧化技術效果佳，過硫酸根自由基之特性如下：

(1) $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 具有高的氧化還原電位， $E_0 = 2.5\text{-}3.1 \text{ V v.s NHE}$ 相較於 $\cdot\text{OH}$ ， $E_0 = 1.8\text{-}2.7 \text{ V}$ 。

(2) 過硫酸根自由基之半衰期較氫氧自由基長。

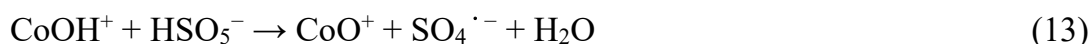
(3) 過硫酸氫鉀(\$2.2/\text{kg}\$)之成本接近於過氧化氫(\$1.5/\text{kg}\$)。



(4) 過硫酸氫鉀在含水體系中具有穩定之化學特性。

(5) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能迅速攻擊有機污染物，其速率常數介於 10^7 - 10^{10} M/s。

硫酸根自由基高級氧化技術和氫氧自由基高級氧化技術相同，主要調整參數為催化劑及氧化劑種類，許多文獻指出 CoOH^+ 為最有效催化過硫酸氫鉀 (Peroxomonosulfate, PMS) 之物種，其催化過程如圖 11 所示反應式如式(13)、(14)， CoOH^+ 與過硫酸鹽產生反應形成硫酸根自由基，其催化過程主要產生四項產物， Co^{2+} 、 CoOH^+ 、 CoO^+ 、 Co^{3+} ，藉由此四項物質間的電子轉移催化過硫酸鹽，而三價鈷和過硫酸鹽離子反應產生 Co^{2+} 即可使催化反應持續發生。



然而此過程中二價鈷有可能和硫酸根自由基產生反應形成硫酸鹽(如圖 11 虛線部分)，減少鈷催化之效能，為了防止鈷於催化過程中之內反應發生，許多文獻使用鈷鐵複合金屬作為 PMS 氧化系統之催化劑，鐵和鈷之間的反應如圖 12 所示。

鐵離子作為路易斯酸(Lewis acid)，並和 H_2O 反應後於 CoFe_2O_4 表面形成活化羥基(FeOH^{2+})，如式(15)，並與表面之 Co^{2+} 產生反應形成 CoOH^+ ，如式(16)所示，然後 Co^{2+} 產生電子轉移破壞 O-H、O-O 並氧化成 Co^{3+} ，最後形成硫酸鹽自由基，而硫酸鹽自由基與污染物產生降解反應後生成硫酸鹽，如式(17)，而 CoFe_2O_4 晶格中氧被氧化為 O_2 ，同時將鈷還原成 Co^{2+} ，如式(18)，另一方面，溶液中的 O_2 將補充以使 CoFe_2O_4 催化劑活性得以維持。



3.3.3 複合金屬種類

零價金屬已經利用探針式化合物(甲醇、甲酸)確認其氧化機制。也證實此技術是利用水中溶氧進行氧化反應能去除含氧類污染物。然而零價金屬在長時間的反應之下，會造成活性快速損失，限制其運用的價值。所以近年來零價金屬應



1. 鈮鐵複合金屬：

-16- 電化學地質氧化技術與過硫酸鹽整合系統進行含氯有機物進行現地整治之研究



不易分解污染物是無法處理的，尤其對含氯數較低之有機污染物則不具效果[14-16]。

2. 銅鋁複合金屬：

銅為一惰性金屬，具有較低的還原電位(+0.34 V)，因此可能經由銅的覆蓋以保護內層的零價鋁金屬，使鋁金屬表面不易生成氧化鋁殼。此外銅也為一種具備催化功能之金屬[17-18]，因此銅鋁複合金屬可能藉由銅的催化能力以還原分解各種含氯污染物。銅鋁複合金屬乃是以鋁的還原能力將銅離子還原並附著於鋁之表面，零價鋁金屬放出電子，並形成三價鋁離子釋出水中(式 19)，二價銅離子接受電子還原形成零價銅金屬(式 20)，總反應如式(21)。



目前已確認藉由銅鋁複合金屬可有效去除數種含鹵素有機污染物，但缺點是其亦為土壤及地下水污染管制項目，將會增加土壤及水體負擔，降低土壤及水體品質[18]。

3. 鐵鋁複合金屬

鋁複合金屬之合成，乃是以零價鋁金屬釋出電子去還原鐵離子，使其形成零價鐵金屬，並附於鋁金屬之表面，如下式(22)-(24)所示：



鐵鋁複合金屬已被證實是良好的電子供應者，可透過還原脫氯反應降解多種之含氯有機污染物[18]。在零價鐵的氧化反應系統中，保持電子與亞鐵離子的持續供應，是維持零價鐵氧化能力的關鍵。以鋁金屬做為電子供應者之鐵鋁複合金屬具有使亞鐵離子持續高濃度與穩定電子提供之能力，是一種可以保有零價鐵金屬之優點，且可克服其表面生成沉澱物缺點的設計。零價鋁的氧化機制可由下列方程式表示，主要涉及到零價金屬與水中氧氣之間的電子轉移。先形成過氧化氫，再產生氫氧自由基，進而氧化降解污染物，式(25)-(28)所示。



3.4 含氯有機物重點彙整

含氯碳氫化合物造成污染之原因絕大部分是因工廠未妥善處理這些含氯碳氫化合物廢溶劑與廢棄物，甚至是惡意非法棄置、掩埋或灌注等。污染物與人體接觸之主要暴露途徑係因民井之地下水遭污染，居民因使用地下水以致污染傳輸至人體，因此國內對含氯有機溶劑其管制日趨嚴格，同時其溶劑儲存設備之要求及廢溶劑處理等費用亦相形增加，故廠商近年逐漸減少相關含氯有機溶劑之用量或開始尋找其他替代溶劑。

以下針對含氯有機物使用的產業別、其特性以及處理技術類別分別介紹。

3.4.1 含氯有機物使用產業別

含氯有機溶劑大量使用於電子、半導體及化學工廠製程，常做為金屬表面處理、機械油污脫脂、零件清洗等金屬工業作業處理程序，其較常造成含氯有機溶劑污染之工業和工業製程彙整如表 1。金屬表面附著有油污、砂垢等污垢及雜質，在塗裝前必須先經一脫脂程序予以清除。含氯有機溶劑因為對脂類具有高溶解力、非可燃性、高蒸氣密度、低沸點及高蒸氣壓等特性，因此廣泛的被使用於脫脂、乾洗、電子原件清洗、冷洗、噴霧劑、漆料剝除劑及黏著劑等。

3.4.2 含氯有機物特性

常見的含氯有機溶劑，包括：三氯乙烯 (Trichloroethylene or Trichloroethene，簡稱 TCE)、四氯乙烯 (Tetrachloroethylene or Perchloroethylene，簡稱 PCE)、四氯化碳(即四氯甲烷)(Carbon Tetrachloride or Tetrachloromethane，簡稱 CT 或 CTET)，其用途彙整如表 2。由表 3 中液體密度較水高且隨含氯數提親水性越差，其特性皆屬於 DNAPL 有機物，密度較水大，不易溶於水之液體，含氯碳氫化合物中有部分為致癌物質，以常見四種含氯有機溶劑四氯乙烯、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯乙烷為例；

只有三氯乙烯會被人體廣泛地代謝，其他三種則大多不易經過代謝而由呼吸排出體外，但是無論人體代謝狀況如何，這些化合物都會導致人類神經系統的損



表 1 較常造成含氯有機溶劑污染之工業和工業製程[30]

工業 (Industry)	工業製程 (Industrial process)
電子製造 (Electronics manufacturing)	金屬表面處理 (Metal cleaning)
溶劑生產 (Solvent production)	金屬切削加工 (Metal machining)
殺蟲劑、除草劑製造 (Pesticide/herbicide manufacturing)	工具與模具作業 (Tool and die operations)
乾洗 (Dry cleaning)	蒸汽及液體脫脂 (Vapor and liquid degreasing)
工具製造 (Instrument manufacturing)	噴漆作業 (Paint stripping)
溶劑回收再利用 (Solvent recycling)	溶劑儲存和轉運 (Storage and transfer of solvents)
引擎製造 (Engine manufacturing)	—
鋼製品 (Steel product manufacturing)	—
化工製造 (Chemical production)	—
火箭引擎噴油點火製造 (Rocket engine/fuel manufacturing)	—
飛機清潔與引擎除油 (Aircraft cleaning/engine degreasing)	—

害[11]。

3.4.3 含氯有機物處理技術類別

常見之含氯有機物處理技術依處理方法分為物理處理、化學處理、生物處理及其他特殊處理法。

1. 物理處理:以污染物抽除或圍堵方式，來分離或局限污染物，或利用熱分離、脫附等加熱處理方法將污染物分離或去除，或採用熱破壞方式將污染介質熔融等物理性方法。傳統之物理是整治方法如抽水控制僅能暫時減緩或降低濃度，停抽後濃度很可能會回升，且長期處理需考量抽出水之處理經費與排放問題，但抽水仍可能在短時間內有效降低濃度或減緩污染團之移動；加熱處理方法則



表 2 含氯有機溶劑之用途

溶劑 (Solvent)	用途 (依照重要性排序)
二氯甲烷 (Dichloromethane, Methylene Chloride, DCM)	脫漆劑、金屬清洗劑、製藥、噴霧劑、 醋酸底片 (Acetate films)
三氯甲烷 (Trichloromethane, TCM)	氟碳合成 (Fluorocarbon synthesis)、製藥
三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane, TCA)	金屬與塑膠清洗、黏膠、噴霧劑、墨水
四氯化碳 (Carbontetrachloride, CTC)	氟碳合成、滅火劑
三氯乙烯 (Trichloroethylene, TCE)	金屬清洗、乾洗、萃取 (Extractions)
四氯乙烯 (Perchloroethylene, PCE)	乾洗、金屬清洗、製程中間產物

整治經費高昂，且有專利問題。

2. 化學處理:利用添加氧化劑等物質與污染物產生化學反應，將有害污染物轉成無害、毒性較低或較穩定之化合物。化學式整治方法針對含氯有機物多採用化學法(如 Fenton 法、Persulfate 法及高錳酸鉀法等)，化學氧化法一般針對高污染區濃度，雖可快速降低濃度，但持續性較不佳，考量廠址水文地質條件及污染物濃度，較不建議範圍之污染團採用此等技術。化學氧化法一般可採用奈米級零價鐵(Nanoscale Zero Valent Iron, NZVI)，其應用於高濃度三氯乙烯之清除，但費用較為高昂，且可能有團聚而影響傳輸的問題。
3. 生物處理:藉由營造微生物適合生長環境來激發微生物活性，並利用微生物代謝反應將污染物轉成無害或毒性較低之化合物。一般生物復育方法較適合中低污染濃度(如園區污染現況)，且具有較佳之持續性，比較合適處理下游周界污染(上游有污染團持續逼近)。
4. 其他或特殊處理方法:而無論物理式或化學式方法或生物復育方法，均難以處理低滲透性夾層中之污染物，即使高滲透性礫石或沙層之污染物以處理完畢，低滲透性之粉土或黏土污染物(經年累月所擴散進入)很可能持續在擴散而造成整治或改善時間延長。因此除積極改善中高滲透性地層之污染，低滲透性地層可透過生物復育法搭配 MNA 方法(濃度較低)或相關新穎技術如水利破碎法(濃度較高)加強改善。

根據 3.4.2 節當中所提到的含氯有機物處理技術當中以化學氧化法最為常用，



但添加的氧化劑因無法有效地與地底下之含氯有機物結合，導致過度投藥進而大幅增加處理成本；近年來 EK-Fenton 大量地被使用在處理地下環境的污染當中，以下 3.4.4 節將彙整 EK-Fenton 之使用文獻。

表 3 常見含氯有機溶劑主要物化性質

化合物	氯乙 烯	1,1-二氯乙 烯	1,2-二氯乙 烯		三氯乙 烯	四氯乙 烯
			順	反		
分子式	C ₂ H ₃ Cl	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂		C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
分子量	62.5	96.9	96.95		131.4	165.9
熔點(°C)	-153.8	-122.5	-35.5		-73	-22.7
沸點(°C)	-14	31.7	48 ~ 60		87.2	121.1
閃火點	-78 °C	-17	18 ~ 21		32.2	none
自燃溫度(°C)	472	570	460		420	none
蒸氣壓(mmHg) (20~25°C)	2,660	591	180 ~ 265		57.8	14
蒸氣比重 (空氣=1)	2.15	3.25	3.34		4.53	5.8
液體密度 (g/cm ³ ,20°C)	0.91	1.21	1.27		1.46	1.62
水中溶解度 (mg/L,25°C)	2,700	3,500	3,500	6,300	1,100	150
log K _{ow}	0.6	2.13	1.86	2.06	2.99	2.88
外觀及氣味	無色氣體；醚味		無色液體；氯仿味			

3.4.4 EK-Fenton 處理含氯污染物技術彙整

如表 4 為環保署含氯運作中工廠計畫多年現勘訪談累積之經驗，列出早期含氯製程常用之有機溶劑，及目前可能使用之替代溶劑，以 EK-Fenton 技術處理之



表 4 EK-Fenton 處理技術彙整

Target contaminant	Processing fluid	Summary results
Hexachlorobenzene (HCB) [22]	- Anode : 1.5 L ferrous sulfate solution - Cathode : DI water	- Treatment efficiency : 64% - A better removal performance was shown in Test 2 for 12 day treatment
Hexachlorobenzene (HCB) [23]	- H ₂ O ₂	- A maximum of 76% removal of the contaminant from the soil was observed when 30% H ₂ O ₂ was used in the absence of cyclodextrin.
Pentachlorophenol (PCP) [24]	- Anode : 0.025 mol/L Na ₂ CO ₃ - Cathode : 0.025 mol/L Na ₂ SO ₄	- Treatment efficiency : 5.40%-49% - When PRB was installed at the position of 0.3 L/L ₀ for 15 days with 2V/cm showed the best treatment efficiency of 49%
hexachlorobenzene (HCB) [25]	- Anode : TX-100 solution at 10 mmol/L (50 cmc), 0.025 mol/L Na ₂ CO ₃ was contained as a buffer of anolyte - Cathode : 0.025 mol/L Na ₂ SO ₄	- Treatment efficiency : 13.4%-64.2% - Clear soil, 10 days with Pd/Fe PRB showed the best treatment efficiency 64.2
Trichloroethylene (TCE) [26]	- Anode : 0.5M Na ₂ HPO ₄ +H ₂ O ₂ (<4000 mg/L) - Cathode : 0.5M HNO ₃	- Treatment efficiency : 40%-89% - One layer of permeable reactive wall (UPF-303 SIP) with Graphite electrode showed the best treatment efficiency
Perchloroethylene [27]	- Anode : 0.01 M Na ₂ CO ₃	- Treatment efficiency : 20%-99% - The zero-valent zinc possesses better PCE degradation than zero-valent iron. - The appropriate operational parameters include: 0.01 M Na ₂ CO ₃ , 1.0 V/cm voltage gradient, ZVM installation close to the anode
Hexachlorobenzene(HCB) [10]	- Anode : H ₂ O ₂ 、H ₂ O ₂ + FeSO ₄ - Cathode : DI water	- Best treatment efficiency : 57% - Potential gradient : 2 V/cm - Duration : 10 days - Injection well : One well at the center of the soil mass
TCE [28]	- Groundwater	- Best treatment efficiency : 92.44% - 10 times higher than the case of transporting PAA-modified nanoiron in a vertical soil column without application of an external electric field.
2,4-dichlorophenol(2,4-DCP) Pentachlorophenol (PCP) [29]	DI water	- treatment efficiency : - 2,4-DCP : 13.32~80.18% - PCP : 18.72~64.03% - EK-Fenton showed the best treatment efficiency



含氯污染物。

近年來，電動力技術在實場之運用有增加的趨勢，3.5 節彙整國外電動力實場整治專案，期望以此經驗彙整做有效之借鏡。

3.4.5 含氯有機物降解途徑

含氯有機物之降解途徑可分為三階段，分別為水解酸化、醋酸形成及甲烷化，以提供後續還原脫氯作用所需之電子接受者及電子供給者，利用硝酸鹽硫酸鹽三價鐵氫離子及二氧化碳當作最終電子接受者，其降解程序示意圖如圖 13 所示。

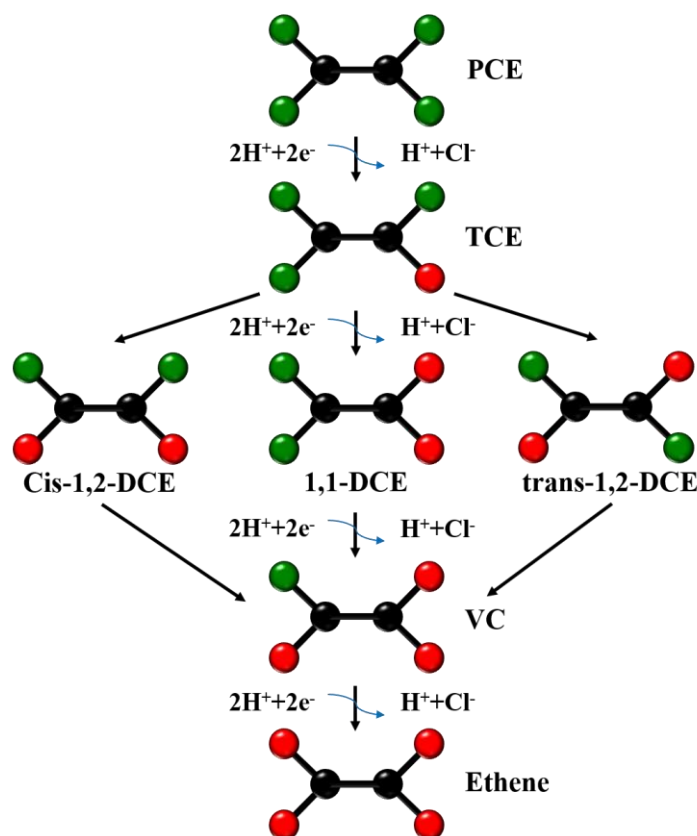


圖 13 含氯有機物降解示意圖

3.5 電動力技術實場範例介紹

電動力技術最早研發應用於歐洲，乃因歐洲各國面積狹小，土地有效利用愈顯重要，而電動力技術乃現地整治技術，不影響地上建築物及居民活動，其中尤以荷蘭可利用土地有限，應用最為普及。敝人有幸於 100 年七月底至荷蘭參加第九屆電動力技術研討會，與台灣學界及顧問公司一行 10 人拜訪 BioSoil B. V.，由其總裁 Arnold 招待參觀三處場址(包含學校、社區、加油站)，地上建物及活動均未受影響尤令人印象深刻，更深感電動力技術在台灣應具發展及應用潛力，茲介紹如下：



3.5.1 Haagse Hoge school (Stamkaartstraat, The HAGUE)

本場址位於荷蘭海牙，原為製造木材加工及輻射器之製造工廠，受二氯乙烯類(dichlooretheen, Cis)及氯乙烯(Vinylchloride, VC)之污染，土壤僅表土受到污染，地下水則發系高濃度之 Cis 及 VC。目前已整治完成，並已改為學校用地，參觀當日之學生活動照常，BioSoil 於校園設置一間監測中心，定期收取監測數據(ORP, voltage, 槽液 pH 值等)。

此處採 in-situ Electro-Bioreclamation 進行整治，共設立 38 根電極及 20 口 extraction well(圖 14)，深度至 7.5 m 處，Extraction well 於 3-7 m 開篩(與場址地下水位有關)。

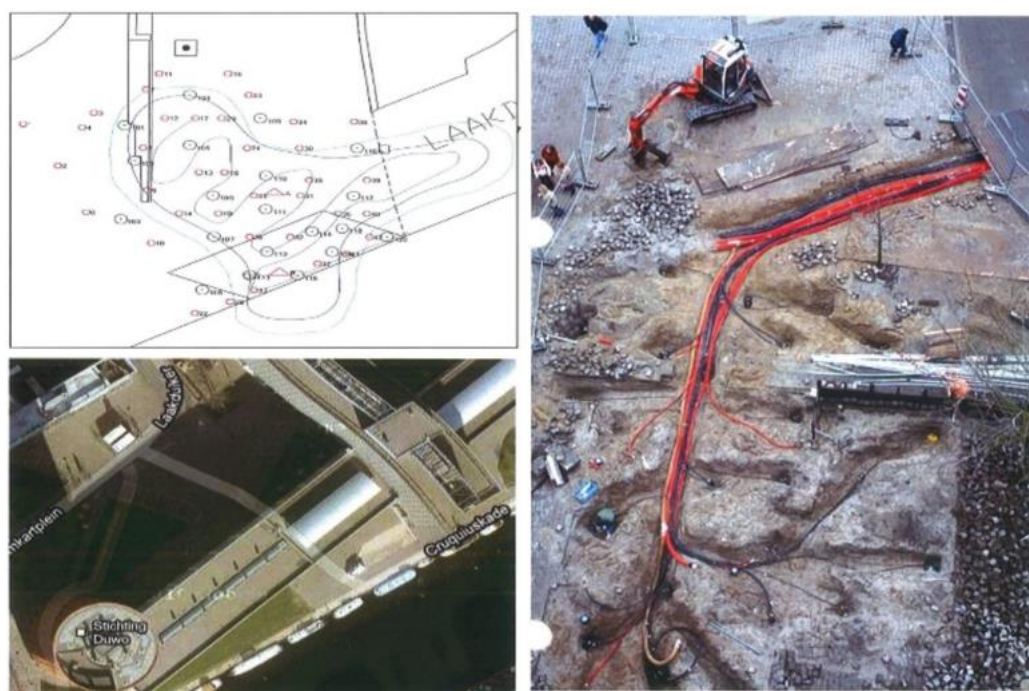


圖 14 荷蘭海牙校園(Haagse Hogeschool)整治場址電動力裝置設立圖

3.5.2 Resident Area (Margaretha van Hennebergweg, The HAGUE)

本場址位於荷蘭海牙，原為氣體製造工廠，土壤污染物為 CN^- ，周遭即為住宅區，其形成之 $CN^-_{(g)}$ 對附近居民影響甚大。電動力技術採用鹼液作為操作流質，並於土壤、地下水監控 CN^- 濃度及空氣中嚴格監控 HCN 氣體，迄今尚未檢出 $HCN_{(g)}$ 。此處採 in-situ Electro-Bioreclamation 進行整治，所採用之電位坡降小於 $1.0 V/cm$ ，電極尺寸為 $12cm(\psi) \times 400cm(L)$ ，電極及線路置放於 PVC 管中再置於不飽和層中，安裝過程中需注意不可干擾家庭電路，以維安全；經過數年整治，大部分 CN^- 已清除，目前仍在整治中。電動力裝置設立圖如圖 15 所示。



圖 15 荷蘭海牙住宅區(Margaretha van Hennebergweg)整治場址

電動力整治裝置即裝設於住宅區人行道及住家門口(圖 15)，外觀上僅看到多個約 15 cm × 15 cm 之方形孔蓋，與地表齊平，若非標識顏色，無法分辨其為整治設施，監測管線連接至附近監控中心，BioSoil 工程師定期至現場採樣及瞭解現場情形。住戶亦能接受整治工法之進行，絲毫不影響其既有之家居生活及活動。

3.5.3 Gas Station (Verhulstplein, The HAGUE)

本場址位於荷蘭海牙，現址為加油站，目前正營運中。土壤污染物為礦物油(mineral oil)及芳香烴碳氫化合物(aromates)。此場址早期曾經開挖處理，然在 3.5-5 m 深處仍發現殘留污染物，礦物油濃度達 5700 mg/kg，地下水亦遭受污染。

本場址係採生物處理為主，電動力技術係輔助污染物移動，使之接觸微生物，進而提升降解率。本場主要控制氧量、營養鹽之加入量，以維處理效率。電動力裝置設立圖如圖 16 所示。

Lee et al. [32]應用電動力技術於土壤中 NO_3^- (15000~30000 mg/kg)之處理，兩極槽形式如錯誤！找不到參照來源。所示，電擊棒橫置於 PVC 管內，上方預留多個狹縫以利操作流質流通，電極左右以插花用的泡棉阻隔。

Test I 電極設置位置如圖 所示，陰陽兩極槽之直徑為 30 cm，長度為 200 cm，各置於土壤兩端，深度略低於土壤表面。Test II 電極設置位置如圖 19 所示，陰陽兩極槽之直徑為 10 cm，長度為 120 cm，兩組陽極槽置於土壤兩端，深度略低於土壤表面；一組陰極槽置於土壤中央設置深度較陽極低 10 cm。

圖 -圖 白點為背景土壤之採樣點。灰點為樣本採樣點，Test I 採樣時間在 21 天與 54 天；Test II 採樣時間為 26 天、42 天與 64 天。土壤樣品為直徑 5



圖 16 荷蘭住宅電動力裝置(a)住家門口；(b)人行道；(c)電極孔

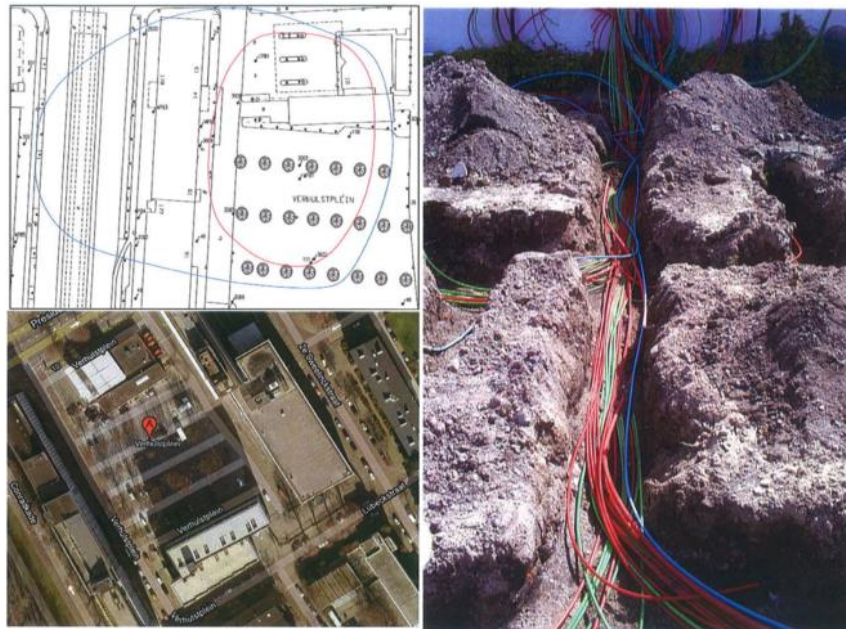


圖 17 荷蘭海牙加油站(Verhulstplein)整治場址電動力裝置設立圖

cm、高 25 m 圓柱體，每一樣本皆被分為上中下三段進行分析。其實驗結果如表 6 所示，經 60 天之處理，處理效率可達 85% 以上。

Gent et al. [33]應用電動力於 Cr 及 Cd 污染場址，陰陽兩極分別為在土體之兩端，陽極端每隔 1.5 m 設置一支電極，並使用 PVC 將電極管串接以利移除。陰極設置方式亦同。另使用 18 組直徑為 5 公分之 piezometer wells，設置於土體內與土體周圍，監測 pH 值變化。實驗結束後，鑽取 20 支長為 3.6 m 圓柱土體進行分析。Cr 移除率雖只有 78%，但以低於環境之背景值，可是為一成功之整治。Cd



之情況亦同。電力耗損約 25798 kWh/m^3 。

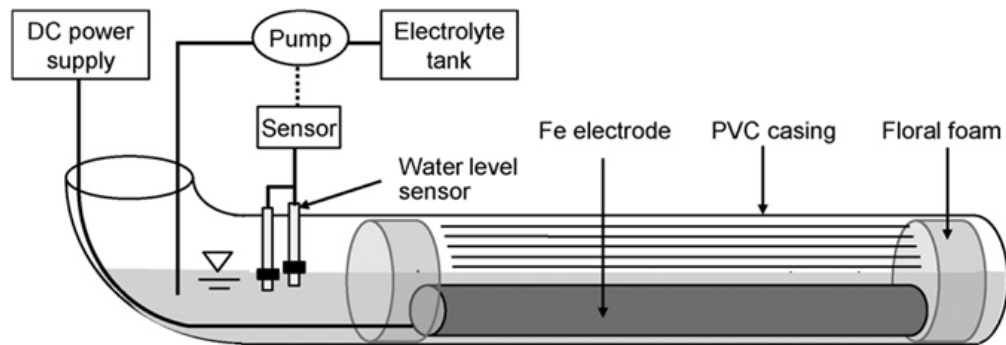


圖 18 現地電極裝設示意圖 [32]

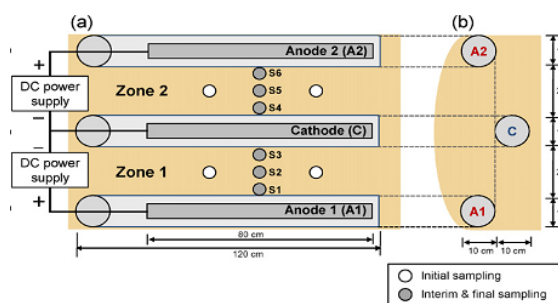


圖 19 Pilot Test II 實場設置示意圖 (a) plan and (b) side views [32]

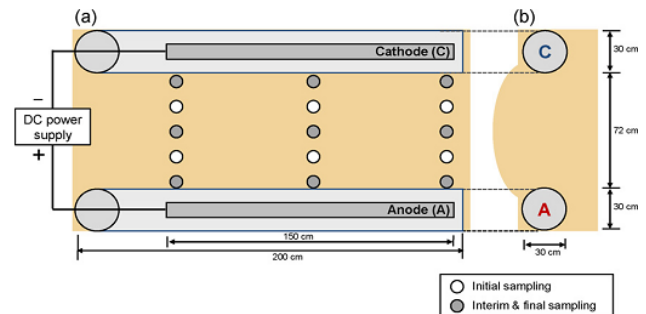


圖 20 Pilot Test I 實場設置示意圖 (a) plan and (b) side views [32]

Glendinning et al. [34]應用電動力技術於污泥水相之離場處理，陰陽極以六角型陣列方式排列(圖 所示)，電極之間距 $0.7\text{-}0.9 \text{ m}$ ，電力耗損約 128 kWh/m^3 。



圖 21 電動力法進行污泥脫水(a)處理前；(b)處理後 [34]



表 5 電動力實場整治文獻彙整

Literature	Compound	Scale	Processing time	Electrode type	Processing flow	Applied voltage/current	Removed Efficiency (%)
				Iron stick			
Lee et al. 2011 [32]	NO ₃ ⁻	Test I	Test I	Test I			
		(132 cm×200 cm, W×L)	54 days	(5 cm×150 cm, D×L)	Fertilizer	Test I: from 1 to 5A	>90 %
		Test II	Test II	Test II	(KNO ₃ :NH ₄ NO=1:1)	Test II: 1A	
		(70 cm×120 cm, W×L)	64 days	(5 cm×80 cm, D×L)			
				64 days			
Gent et al. 2004 [33]	Cr	4.6 cm×4.57 cm×3 m	118 days	118 days	Citric acid (conc. Un-known)	Day 1 to 20 : 60 V	Cr: 78 %
	Cd	(L×W×H)				Day 20 to 118 : 45 V	Cd: 70 %
Glending et al. 2007 [34]	Sewage Sludge	Steel container V: 8.5 m ³	63 days	-	Water	30 V	30 %
Agnew et al. 2011 [35]	Plutonium (鈾)	Show in Fig19	60 days	Steel (0.2 cm×70 cm, D×L)	0.04 M Citric acid	60 V	<0.4 Bq/g

表 6 The EC removal and energy expenditure in the EK pilot tests [36]

	EK Pilot I		EK Pilot II		
	21 days	54 days	26 days	42 days	64 days
EC removal	56.1%	88.4%	75.3%	80.5%	86.5%
Energy expenditure (kWh)	83.8	523.1	46.1	125.8	276.8
Energy expenditure (kWh) ^a	258.8	1614.6	460.7	1257.2	2767.4

a: The total volume of the soil treated in Pilot I and II estimated at 0.324 m³ (0.72 m×1.5 m×0.3 m, W×L×D) and 0.1 m³ (0.5 m×0.8 m×0.25 m, W×L×D), respectively.



Agnew et al. [35] 應用電動力技術於輻射物之離場處理，使用之土壤已被封存十年，實驗前有經過 10 cm 之篩網篩選。處理模場如圖 所示，底部長 3.5 m、寬 1.8 m，高 1 m。陰陽兩極皆為不鏽鋼棒，陽極由五支電極棒並排組成，陰極亦同，兩極相距 1.5 m。總共採 50 組土樣，分為兩層，深度分別為 20-30 cm 與 50-60 cm，每一點採 60 mL 之土壤樣本。電力耗損 33 kWh/m³。處理結果為 0.4 Bq/g(小於環境容許值 1.7 Bq/g)。

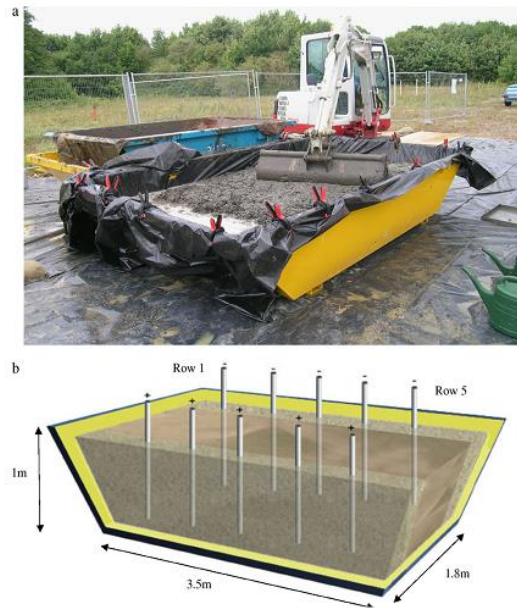


圖 22 輻射污染場址之(a)電動力操作模組；
(b)電極佈置 [35]



第四章 研究方法與過程

4.1 研究架構

本研究將選取三氯乙烯為研究目標污染物，將蒐集有關氧化電極製備技術、金屬氧化還原特性等相關文獻，研發新穎具有催化過硫酸鹽能力之 Co-Fe/Al 氧化電極，並進行金屬塗佈量分析、及 X 光繞射分析實驗等，藉以進行強效型複合金屬氧化電極效能之綜合評析，再結合電動力技術進行模擬現地環境進行地下水及土壤中三氯乙烯整治可行性之探討，期可達到降低電極製備成本、縮短整治時程及增強整治成效之三重效益，具高度產業應用性，研究架構如圖 23 所示，計畫內容包含：

1. 建立具有催化過硫酸鹽能力之 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極之製備技術；
2. 探討水相環境中最適操作參數；
3. 進行土相電動力試驗模擬長期整治之成效並進行分析

4.2 研究內容

第一階段：蒐集相關文獻資料。

蒐集有關複合金屬製備原理與技術、Co-Fe/Al 複合金屬特性及環境應用、過硫酸鹽高級氧化技術等相關文獻，以擬定適當之電極製備研發技術及設計，並建立過硫酸鹽高級氧化技術及電動力技術整合之最佳方法。

第二階段：測試土壤特性分析。

本計畫採用自屏東某處未受污染之土壤並進行土壤特性分析。

第三階段：製備具有催化過硫酸鹽能力之 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極。

參照 Sun et al. [36]之沉積製備方式，其步驟如下：

1. 選用直徑為 6 mm，長 10 cm 之鋁棒，
2. 將鋁棒放進稀釋鹽酸溶液中(鹽酸和水之體積比為 1:2)進行酸洗，待鋁棒和鹽酸溶液產生劇烈反應之瞬間(約為 6 分鐘)，迅速將鋁棒夾出；
3. 電極製備步驟為將鋁金屬棒放入鈷鐵混合溶液中，將其置於 105°C 烘箱、再分別置於 500°C、550°C、600°C 的高溫爐中鍛燒，上述步驟重複 10 次，分別製備三種不同條件的 Co-Fe/Al 複合金屬電極。

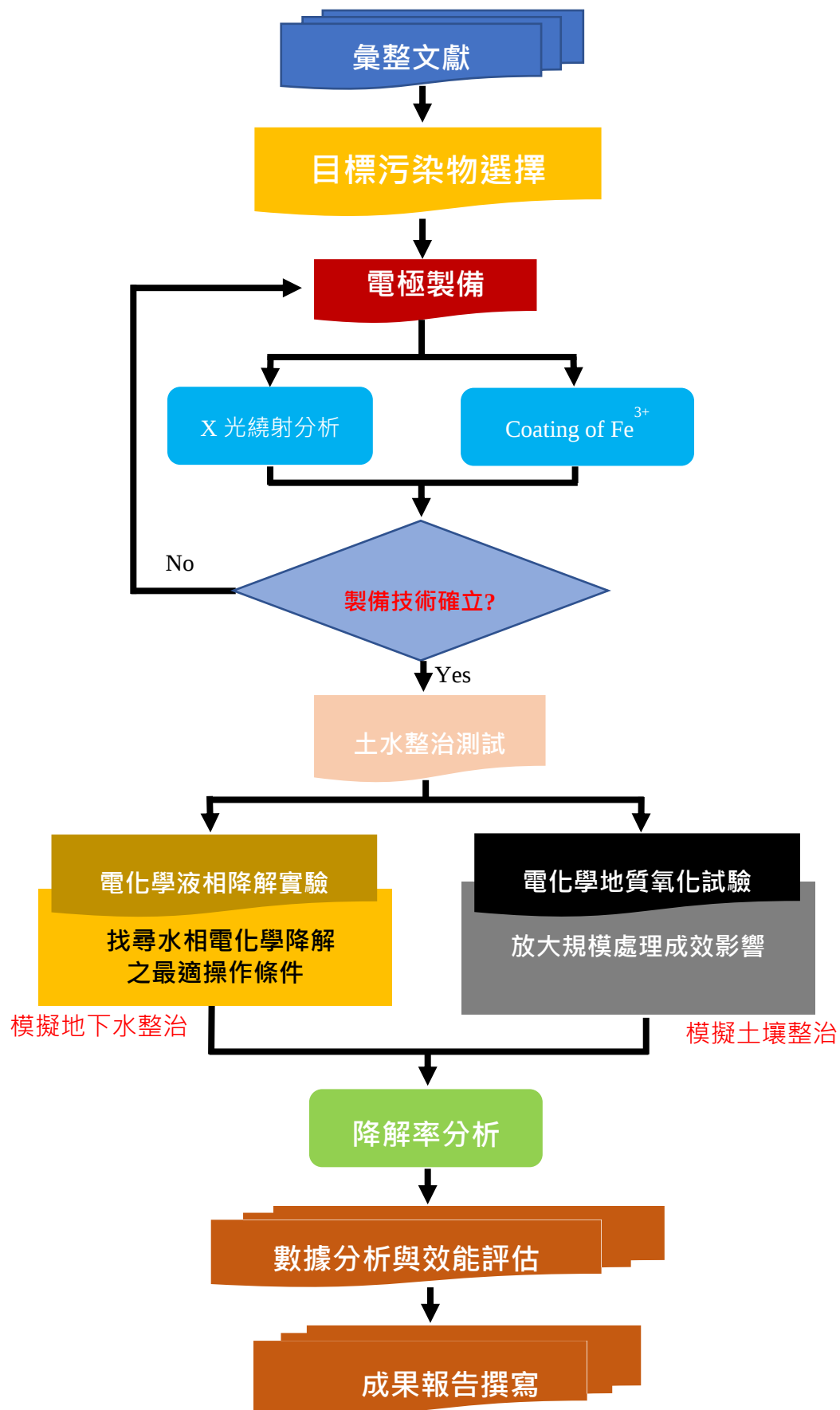


圖 2318 研究架構



第四階段：具有催化過硫酸鹽能力之 Co-Fe/Al 複合金屬氧化物電極微結構及化學特性量測。

表面微結構將以 X 光繞射儀(X-ray diffractometer)量測之；化學特性將以 ICP 量測探討鋁棒電極表面金屬塗佈中鐵金屬形態(Fe^{2+} 或 Fe^{3+})。

第五階段：進行金屬塗佈量量化分析實驗。

催化金屬塗佈量為製備成功之要件，並影響催化過硫酸鹽之能力及污染物降解效能。金屬塗佈量分析係藉先由微波消化處理樣品後，再進行 ICP 分析定量外層之塗佈金屬比例。首先切割適量所製備之新穎 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極(約 500 mg)置入微波消化萃取，完成後進行 ICP 分析。

第六階段：電化學氧化降解液相實驗。

本實驗將使用第二階段製備之複合電極作為陽極電極進行液相降解實驗，於本研究中將對於過氧單硫酸鹽(Peroxymonosulfate, PMS)濃度探討：一為 pH 值對於三氯乙烯處理效果影響；二為金屬塗佈量對於電極製備效能之影響。電化學氧化液相降解實驗如圖 所示。

實驗步驟如下：

1. 配置污染液250 mL；
2. 加入 PMS，使其溶液濃度為0-2 mM；
3. 將待測之 Co-Fe/Al 氧化電極置於陽極、不鏽鋼電極置於陰極；通以 0.5-2 V/cm 之電流；
4. 量測水樣中之三氯乙烯殘留量。

第七階段：電化學地質氧化三維實驗

探討氧化劑濃度及電位坡降(0.5-2 V/cm，視實際情形調整)對於氧化電極於電動力技術降解含氯有機物之可行性，處理時間暫定為 10-20 天(視實際情形調整)。同時參考台灣土壤污染場址之特性，選擇三氯乙烯做為目標污染物，以 1-5 mg/L 作為初始濃度(依實驗情況調整)。電化學地質氧化系統如圖 所示。

第八階段：進行數據整理及整治成效模擬評析。

第九階段：進行成果報告撰寫，並視執行成效進行專利申請。

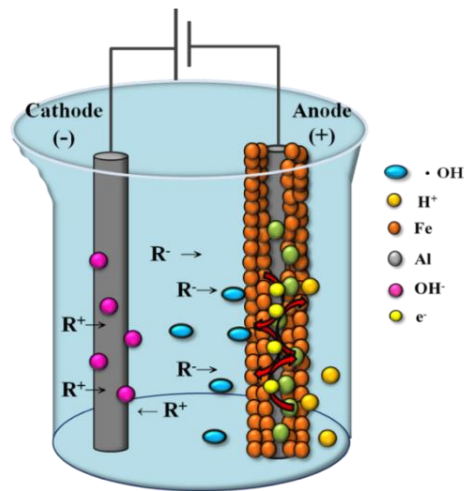


圖 24 電化學液相降解系統示意圖

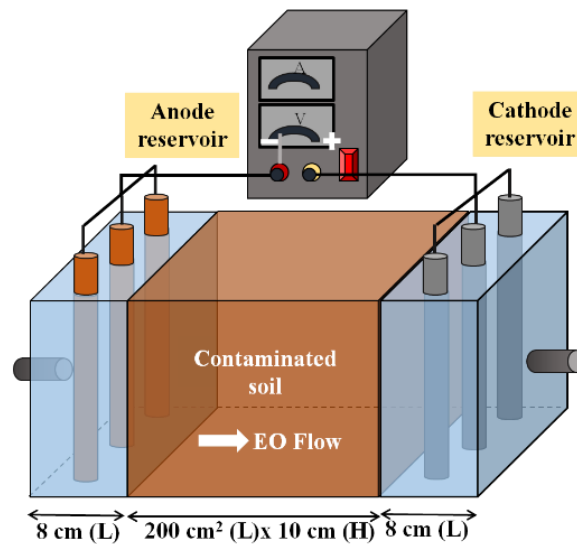


圖 25 電化學地質氧化系統示意圖

4.3 執行進度

本計畫之預期執行進度及實際執行進度繪如表 7 所示。目前已完成複合金屬氧化電極製備及特性分析、含氯有機物土水分析技術之確立及電化學液相降解實驗且達到期中查核點之要求。後續為電化學地質氧化之三維實驗於期末報告呈現。

4.4 實驗材料及設備

本章節將目前執行之電動力實驗所需之分析儀器及試藥條列彙整。

4.4.1 分析儀器

1. pH meter：Denver Instrument Company Model220，USA。



表 7 計畫執行進度甘梯圖

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
文獻蒐集 及彙整													
	•	•	•	•	•	•							
複合金屬 氧化電極 之製備及 特性分析													
	•	•	•										
含氯有機 物分析技 術確立													
			•										
電化學液 相降解實 驗													
				•	•	•	•						
電化學地 質氧化實 驗													
						•	•	•	•				
數據分析 及效能評 估													
								•	•	•	•		
期中/成果 報告						★						★	
						•						•	
工作進度 估計百分 比(累積 數)	8%	15%	25%	35%	42%	50%	58%	66%	74%	80%	90%	100%	
預定 核點	期中		1. 完成複合金屬氧化電極製備及特性分析 2. 完成含氯有機物土水分析技術之確立 3. 完成電化學液相降解實驗(75%)										
	期末		1. 完成電化學液相降解實驗(25%) 及電化學地質氧化實驗(100%)之參數探討 2. 完成數據整理與解析及成果報告撰寫										

• 實際進度 預期進度



2. 真空式烘箱：CHANNEL-VO30L，Japan。
3. 高溫爐：CARBOLITE CWF1300，UK。
4. 感應耦合電漿光譜儀(ICP)：Perkin Elmer, Optima 2000DV，ICP(Optical Emission Spectrometer)。
5. 烘箱：MEMERT UM 400-1，Germany。
6. 氣象層析儀：GC，Agilent 7890A。
7. 總有機碳分析儀：LOTIX，USA。
8. 土壤自動進樣機：Tekamr，Solatek 72。
9. Purge & Trap：Tekamr，XPT。
10. 標準溶液儲存樣品瓶：附鐵氟龍墊片之螺旋蓋。
11. 精密電子天平：AND GR-200，10mg-210g，Japan。

4.4.2 試藥及材料

1. 甲醇(Methanol)：HPLC 級，TEDIA，USA。
2. 不鏽鋼棒(直徑 0.5 cm，長度 10 cm)，必穎公司，Taiwan。
3. 鋁棒(直徑 0.6 cm，長度 10 cm)，興懋鋁業，Taiwan。
4. 硝酸(nitric acid)：GR 級，Osaka，Japan。
5. 鹽酸(Hydrochloric acid)：GR 級，Merck，Germany。
6. 三氯乙烯(Trichloroethylene)：J.T.Baker，USA。
7. 氯化鐵(Iron chloride)：GR 級，SHOWA，Japan。
8. 氯化鈷(Cobalt chloride)：ACS 級，Aencore，Australia。

4.5 目標污染物分析方法

目前計畫之目標污染物為三氯乙烯，電動力實驗結束後採集燒杯中之三氯乙烯污染水樣進行氣象層析儀分析：

1. 層析管柱：長度 60 m，內徑 0.25 mm，膜厚 1.4 μ m 之 DB-624 管柱。



2. 升溫條件：在 40 °C 維持 0 分鐘，以 3 °C/min 速率升溫至 200 °C 後維持 0 分鐘。

4.6 土壤基本特性分析

本研究使用之土壤，係採自屏東縣枋寮鄉某處距地面 15-30 公分之表土為主，採樣之土樣經 3-7 天的自然風乾之後，去除雜物後，以鐵槌將大顆黏粒搗碎，選取通過 ASTM 10 號篩(2 mm)土樣作為實驗測試用。

4.6.1 土壤粒徑分布分析及土壤分類

土壤粒徑分布分析主要有兩步驟，首先先以搖篩機過 200 號篩($d < 0.05$ mm)再用比重瓶分析，依照顆粒大小沉降速度不同，將細粒土壤與水在比重瓶中充份混合後靜置，以比重計量測和懸浮載的液體比重隨時間變化情形，估計各細粒土壤之體積比。

透過土壤分類三角圖依體積比例決定其土壤分類，並透過水利傳導係數表得知其水利傳導係數。

4.6.2 土壤 pH 值

土壤之 pH 值則參照環檢所 NIEA S410.62C，步驟如下：

1. 稱取 20 g 土壤樣本放入 100 mL 燒杯中。
2. 加入 20 mL 超純水（土水比 1：1），連續攪拌 40 鐘，再靜置 20 分鐘。
3. 測量土壤之 pH 值。

4.6.3 土壤 pH_{zpc} 值量測

將土壤配置於不同 pH 值溶液中，使用界達電位量測於不同環境之土壤顆粒表面帶電情形，當 pH 間產生由正電轉為負電，即該 pH 區間為土壤之零電位點，稱為 pH_{zpc} 。

4.6.4 土壤有機質分析

有機質測定依照環檢所 W515.54A 方法進行，步驟如下：

1. 秤取 0.5 g 土壤（用 0.5 mm 過篩）置於 250 ml 燒杯中，加 10 ml、1N $K_2Cr_2O_7$ 輕輕轉動燒杯，使土壤分散於溶液中，迅速加入 20 mL H_2SO_4 ，立即輕輕轉動燒杯讓土壤與溶液混合均勻，然後較劇烈的搖動，約一分鐘。



2. 靜置約 30 分鐘，加入 200 mL DI water，如果混濁不易判斷滴定終點時，可以過濾，加 3~4 滴 O-phenanthroline 指示劑，然後用 0.5 N FeSO_4 滴定，由淺綠滴定至變為紅色（茶色）為止。

4.6.5 陽離子交換容量(CEC)

陽離子交換容量係參照環檢所 NIEA S201.60T 方法，步驟如下：

1. 取處理過之部份風乾土壤測量其水分含量(W)，然後再稱取 10 g(精稱至 0.01 g)之風乾土壤樣品至 500 mL 錐形瓶中。
2. 加入 250 mL 中性 1 M 醋酸銨溶液，充分振盪錐形瓶，並靜置過夜。用 55 mm 瓷漏斗或同級品，配合輕微的抽氣來過濾土壤，不要使土壤變得乾燥且龜裂。
3. 以中性醋酸銨試劑溶洗(leach)土壤，直到洗出液無法測出鈣為止。(鈣的測試：取 10 mL 洗出液至試管中，各加入數滴中性 1M 氯化銨溶液、10%草酸銨溶液及氫氧化銨稀釋液，再加熱至近沸騰，若鈣存在時，將顯出白色沈澱或混濁。
4. 以 50 mL 中性 1 M 氯化銨溶液溶洗土壤四次，再用 50 mL 中性 0.25 M 氯化銨溶液溶洗一次。
5. 以 150 至 200 mL 99%異丙醇洗出電解質，當洗出液中以 0.10 M 硝酸銀溶液測試無氯離子時，則允許土壤中液體完全滴乾。
6. 以經酸化之 10 %氯化鈉溶液溶洗由(5)得到之含飽和銨的土壤，直到 225 mL 溶液皆已通過樣品為止。溶洗過程中每次只加少量氯化鈉溶液，且每次應等所加入之氯化鈉溶液通過後再加下一部份。
7. 將洗出液移至 800 mL 之凱氏燒瓶中，加入 25 mL、1 M 氫氧化鈉，蒸餾 60 mL 溶液並以 50 mL、2%硼酸溶液收集餾出液。
8. 加 10 滴溴甲酚綠-甲基紅混合指示劑，用 0.05M(0.1N)硫酸標準溶液滴定硼酸溶液，當顏色由藍綠色經藍紫色轉變為粉紅色時，即為滴定終點，作試劑空白試驗，以空白試驗值校正滴定數值並計算 100g 土壤中銨離子毫克當量數(meq)。



4.7 Co-Fe/Al 電極製備及特性分析

4.7.1 電極製備及實驗規劃

本研究係探討電極製備參數包含製備液鈷濃度(0-1.032 M)及鍛燒溫度(500-600 °C)，實驗規劃如表 8 所示，並固定鍛燒時間為 10 分鐘及鍛燒次數為 10 次。

4.7.2 電極塗佈量分析

金屬塗佈量化分析係藉先由微波消化處理樣品後，再進行 ICP 分析定量外層之塗佈金屬比例。

表 8 電極製備實驗規劃

Test No.	Coating metals		Base material of electorde	Calcination temperature (°C)	Calcination time (min)	Calcination cycles
	Co ²⁺	Co ²⁺				
A1	0 M	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A2	0.172 M	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A3	0.368 M	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A4	0.5 M	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A5	0.75 M ⁺	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A6	0.86 M	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A7	1.032 M	0.86 M	Aluminum	600	10	10
A8	0.86 M	0 M	Aluminum	600	10	10
A9	0.86 M	0.86 M	Aluminum	500	10	10
A10	0.86 M	0.86 M	Aluminum	550	10	10

*The aluminium electrode is 0.6 cm in diameter and 10 cm in length.

利用微波消化之密閉式系統，藉由密閉之空間累積壓力，讓樣品之沸點比常壓高，加速反應效率，已達到有效縮短消化之時間，操作方法如下：

1. 切割適量 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極(約 500 mg)置入消化管；
2. 加入氫氟酸 5 mL 以及硝酸 5 mL 後置放過夜；
3. 將消化管置於微波消化器中升溫至 280°C 消化 20 分鐘；
4. 加入硼酸 30ml 再次進行微波消化 20 分鐘；
5. 進行 ICP 分析。

4.8 電化學液相降解實驗

本實驗利用 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極作為陽極，不鏽鋼電極作為陰極，並



進行液相降解實驗(如表 9 所示)，探討不同濃度(0-2 mM)之氧化劑 PMS 及不同電位坡降(0.5-2 V/cm)對三氯乙烯污染溶液之處理效果。

其電極使用表 8 最佳塗佈量作為液相降解實驗之電極製備最適參數。

實驗步驟如下：

1. 配置濃度為 2 mg/L 之三氯乙烯溶液 250 mL；
2. 加入適量之 PMS，使其濃度介於 0-2 mM；
3. 將 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極置於陽極，不鏽鋼電極置於陰極；
4. 通以 0.5-2 V/cm 之電流；
5. 將處理完畢之三氯乙烯污染溶液放入 40 mL 棕色瓶中。
6. 以氣相層析儀分析溶液中三氯乙烯殘留濃度。

表 9 液相降解實驗規劃表

Test No.	Processing fluid	Electrode	pH	Potential gradation (V/cm)
B1	0 mM PMS	Co-Fe/Al	5	2
B2	0.5 mM PMS			2
B3	1 mM PMS			2
B4	2 mM PMS			2
B5	2 mM PMS			0.5
B6	2 mM PMS			1

4.9 電化學地質氧化之三維實驗

本實驗利用 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極作為陽極，不鏽鋼電極作為陰極，並進行電化學地質氧化實驗(如表 10 所示)，探討不同濃度(0-2 mM)之氧化劑 PMS 及不同電位坡降(0.5-2 V/cm)對三氯乙烯污染土壤之處理效果。

4.9.1 電化學地質氧化之三維實驗步驟

其電極使用表 8 最佳塗佈量作為液相降解實驗之電極製備最適參數，實驗視情況調整。

實驗步驟如下：



1. 配置適當濃度之三氯乙烯污染土壤；
2. 加入適量之 PMS，使其濃度介於 0-2 mM；
3. 將 Co-Fe/Al 複合金屬氧化電極置於陽極，不鏽鋼電極置於陰極；
4. 通以 0.5-2 V/cm 之電流；
5. 將處理完畢之三氯乙烯污染土壤/出流液放入 40 mL 棕色瓶中。
6. 以氣相層析儀分析土壤/出流液中三氯乙烯殘留濃度。

表 10 電化學地質氧化實驗規劃表

Test No.	Processing fluid	Electrode	Potential gradation (V/cm)	Duration (days)
B7	0.5 mM PMS	Co-Fe/Al	2	20
B8	1 mM PMS		2	20
B9	2 mM PMS		2	20

4.9.2 電化學地質氧化之三維實驗處理效率計算方式

$$\eta(\text{treatment efficiency}) = C_{\text{soil}} / C0_{\text{soil}} \quad (29)$$

$$R(\text{removal rate}) = T_{\text{reservation}} / T_{\text{soil}} \quad (30)$$

$$D(\text{degradation rate}) = \eta - R \quad (31)$$

其中，

C_{soil} 為處理後土壤濃度

$C0_{\text{soil}}$ 為土壤初始濃度

$T_{\text{reservation}}$ 為陽、陰極槽收集之三氯乙烯總量

T_{soil} 為土體三氯乙烯總量



第五章 結果與討論

5.1 土壤基本特性

研究使用係採自屏東縣枋寮鄉某處距地面 15-30 公分之表土為主，採樣之土樣經 3-7 天的自然風乾之後，去除雜物後，以鐵槌將大顆黏粒搗碎，選取通過 ASTM 10 號篩(2 mm)土樣為實驗用，並進行土壤質地、有機質含量、pH、pH_{zpc}、比表面積、陽離子交換容量等分析。其基本特性分析結果如表 11 所示。

表 11 土壤基本性質

Characteristics	Values
Texture	Clay
Clay	60%
Sand	40%
Density (g/cm ³)	2.22
Organic content (%)	6.98
Moisture content (%)	1.15
Soil pH	5.8
pH _{zpc}	2.4
BET area (m ² /g)	19.76
CEC (meq/100 g)	16.4
Hydraulic conductivity (cm/s)	7.2x10 ⁻⁷

電動力復育技術進行過程，其主要影響因素由 3.2 節所介紹，分為電極材料種類、操作流質、電位坡降等，由於電動力乃是利用電極之導電性使電流移動土壤及地下水中的污染物，此外，電極種類若替換成氧化電極，除了產生移動效果，亦會產生電化學降解反應，因此電極之特性及其效能便會影響到處理效果，必須進行製備技術及效能的評估，使電極和電動力之結合達到最佳化。

本研究所使用之電極為 Co-Fe/Al 氧化電極，為確認鈷、鐵金屬於基材鋁外層之塗佈含量，利用微波消化溶解 Co-Fe/Al 氧化電極後進行 ICP 分析，並更進一步進行金屬塗佈量及處理效率之相關性討論。金屬塗佈量分析之方法如 4.7.2 節所述，係藉微波消化處理樣品後，再進行 ICP 分析定量外層之塗佈金屬比例。



5.2 電極製備及效能評估

電極製備參數主要探討氯化鈷濃度對於 Co-Fe/Al 電極之塗佈效果影響，鈷對於過硫酸鹽系統之催化效果較佳，而鐵作為催化輔助之材料，然而，於製備過程中，若鐵劑量過低仍會影響鈷的塗佈情形，故依照文獻選取 Fe^{3+} 之濃度固定為 0.86 M，找出具有最佳鈷鐵塗佈效果之電極並進行液相降解實驗，最後針對不同溫度下對於電極之塗佈效果影響進行探討，將數據彙整如表 12 所示。

表 12 電極塗佈量分析結果

Test No.	(1) Chemicals		(2) Electrode materials	(3) Calcination temperature (°C)	(4) Calcination time (min.)	(5) Calcination cycles	Coating rate (mg/cm ²)		
	Co ²⁺	Fe ³⁺					(6) Fe ³⁺	(7) Co ²⁺	(8) [Co ²⁺]/[Fe ³⁺]
A1	0 M	0.86 M	Al	600	10	10	1.12	0	0
A2	0.172 M	0.86 M					0.94	0.21	0.22
A3	0.368 M	0.86 M					1.05	0.45	0.43
A4	0.5 M	0.86 M					1.52	0.84	0.55
A5	0.75 M	0.86 M					1.86	1.12	0.6
A6	0.86 M	0.86 M					2.48	1.65	0.66
A7	1.032 M	0.86 M					2.35	1.24	0.52
A8	0.86 M	0 M					0	2.31	-
A9	0.86 M	0.86 M	Al	500	10	10	2.12	1.44	0.68
A10				550			2.31	1.52	0.66

(8)=(7)/(6)

5.2.1 氯化鈷濃度對電極塗佈效果之影響

由圖 所示，當製備液鈷為 0 M 條件下，其鐵金屬於鋁基材之塗佈量為 1.12 mg/cm²，當製備液鈷濃度提升至 0.172-0.86 M，鈷金屬之塗佈量隨著濃度增加而增加，在 0.172 M 濃度下鈷、鐵塗佈量分別為 0.21、0.94 mg/cm²，而 0.368 M 濃度下塗佈量分別為 0.45、1.05 mg/cm²，提升鈷劑量對於鐵之塗佈效果呈穩定成長，然而由鈷塗佈量觀察，可以看出明顯上升之現象；為找出較佳塗佈效果之電極；將劑量提升至 0.86 M，鈷、鐵之塗佈量分別為 1.65、2.48 mg/cm²，而其 Co²⁺及 Fe³⁺塗佈比例 0.66 也為最高，就其氧化還原電位來看，主要由鈷沉積於鋁基材上，而鐵沉積於鈷鋁反應所生成之氧化物表面。



由實驗結果得知當劑量持續增加為 1.032 M 時，鈷及鐵之塗佈量減少至 1.24 及 2.35 mg/cm²，推測可能由於鋁基材表面所能塗佈之金屬氧化物量有限，若鈷濃度過高其塗佈量亦有限所致。

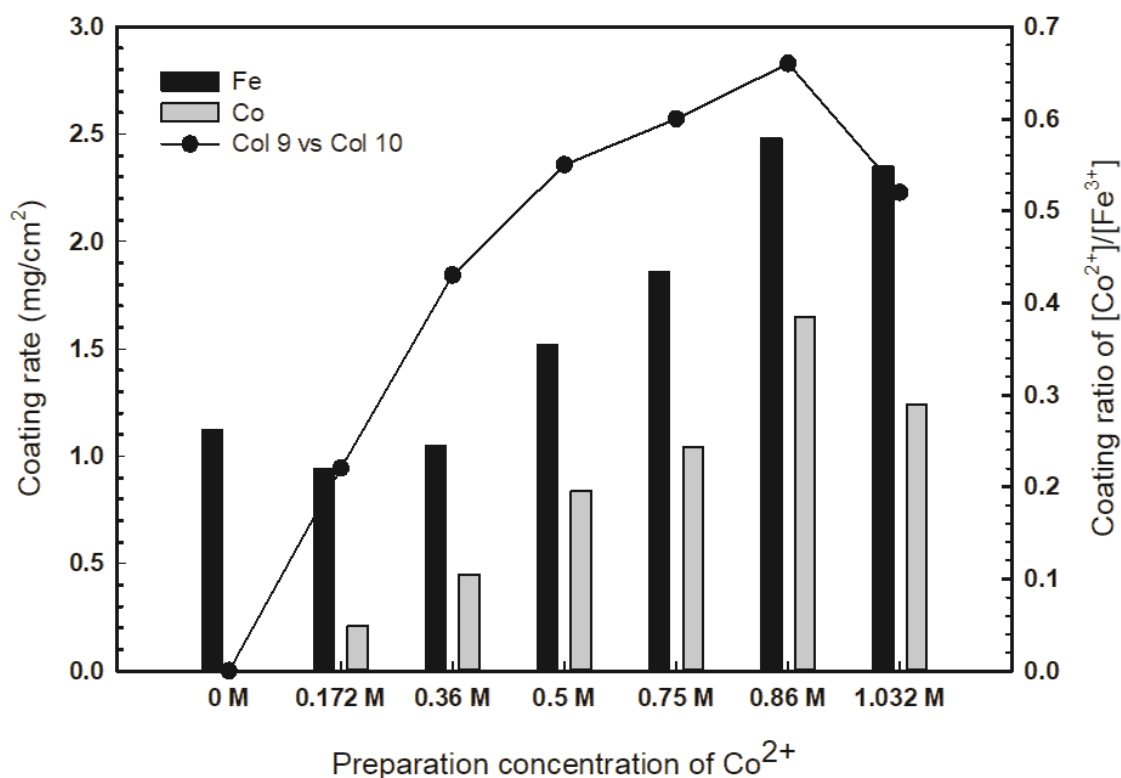


圖 26 浸漬液鈷濃度對電極塗佈效果影響([Fe³⁺=0.86 M])

電極塗佈量測試實驗中，推測 Co-Fe/Al 電極的形成機制有兩項，一為鋁電極表層之氧化還原反應，由鐵或鈷金屬分別與鋁電極互相反應所形成，而由氧化還原電位不同可以預測反應發生之優先順序，鋁和鈷之還原電位為 3.47 V(見式 16，為式 13 及 15 相加而成)，鋁和鐵之還原電位為 1.99 V(見式 17，為式 14 與 15 相加而成)，因此推測鈷在於鋁電極表面會比鐵更容易產生氧化還原反應。



二為電極表層外發生吸附反應，由圖 顯示，隨著製備液鈷濃度上升，電極表



面鈷塗佈量隨之上升，然製備液鈷濃度超過 0.86 M 之後有效塗佈量開始下降，可能因為製備液中鈷濃度過高導致鈷和鐵優先於溶液中發生反應，造成電極表面的二價鈷塗佈量下降；然而製備液鈷濃度超過 0.86 M 電極表面塗佈量仍持續上升至 0.86 M 才開始下降，推估原因可能因為製備液鈷濃度過高而於溶液中形成 CoFe_2O_4 使得電極表面礦物晶格缺乏二價鈷而由二價鐵取代，其 Co^{2+} 及 Fe^{3+} 塗佈量最高皆位於 0.86 M，分別為 1.65 及 2.48 mg/cm^2 。

實驗結果可知，反應過程中鈷、鐵濃度皆會使 CoFe_2O_4 塗佈量受到影響，因此將鈷鐵塗佈比例進行比較，發現於製備液鈷濃度達 0.86 M 時，鈷鐵塗佈比例達最大 0.75，而再提升劑量至 1.032 M 時，鈷鐵塗佈量及比例均降低，因此進行後續實驗仍以 A6 電極最為最佳鈷鐵塗佈電極。

5.2.2 鍛燒溫度對電極塗佈效果之影響

於表 12 中 A1-A8 實驗結果發現，在 600 °C 下氯化鈷及氯化鐵莫耳濃度都為 0.86 M 時， Co^{2+} 、 Fe^{3+} 其最佳塗佈量為 A6 組，分別為 1.65 及 2.48 mg/cm^2 ，其鈷鐵塗佈比例達最大為 0.75(如圖 所示)，若是改變鍛燒溫度由 500 °C(A9)及 550 °C(A10)測試，其塗佈量不及 600 °C 之塗佈量，且鈷鐵其比例也開始下降(如圖 所示)；所以本計畫以製備溫度 600 °C，氯化鈷及氯化鐵莫耳濃度 0.86 M 作為液相降解實驗電極之製備參數。

5.2.3 電極表面晶格結構分析

為確認鈷及鐵金屬於鋁基材表面合成作用，進行 XRD 晶體繞射，觀察其表面塗佈之鈷鐵金屬以何種晶型存在，並觀察在不同鈷製備液濃度下，對於結晶形成之影響，XRD 圖譜如圖 所示。

由圖 可以看出電極上所塗佈之鐵鋁金屬氧化物經過 X 光繞射分析後於 $2\theta = 30.7$ 、 36.5 、 38 、 55.6 、 65 具有較強之特徵峰值，比較 Gao et al. [28] 使用水熱法所製備之材料於 5 個特徵峰極為一致，結果顯示，塗佈於鋁基材上之金屬氧化物材料為 CoFe_2O_4 之結晶結構 (JCPDS No:00-022-1068)，其峰值分別對應之晶格平面指數分別為 (2 2 0)、(3 1 1)、(2 2 2)、(4 0 0)、(5 1 1) 及 (4 4 0)。

比較四種製備液鈷濃度對於 CoFe_2O_4 結晶效果之影響，圖 針對鈷濃度為 0 M、0.172 M、0.43 M、0.86 M，製備溫度 600 °C，鍛燒次數為 10 次下製備之電極，進行表面材料晶格結構分析，並以主要所產生之 CoFe_2O_4 尖晶石結構(cubic spinel structure)在 $2\theta = 36.5$ 下所產生之特徵峰，進行 CoFe_2O_4 晶體結構完整性之比較，結果顯示，製備液中鈷濃度為 0 M 時，並無產生尖晶石結構之特徵峰，當鈷濃度



提升至 0.172 M 時，其 $2\theta=36.5$ 之特徵峰波形較為紊亂，顯示其晶體結構較為複雜，而濃度為 0.43 M 時，可以觀察到分裂特徵峰的消失，顯示尖晶石結構形成較為單一，再提升劑量至 0.86 M，其 XRD 分析所產生之特徵峰強度提升，此外波型亦較為尖銳，顯示此濃度下產生 CoFe_2O_4 尖晶石結構的穩定性為最佳；因而依照 3.3.2 節處理機制文獻，製備 Co-Fe/Al 電極之 CoFe_2O_4 有效達到催化 PMS 之功效。

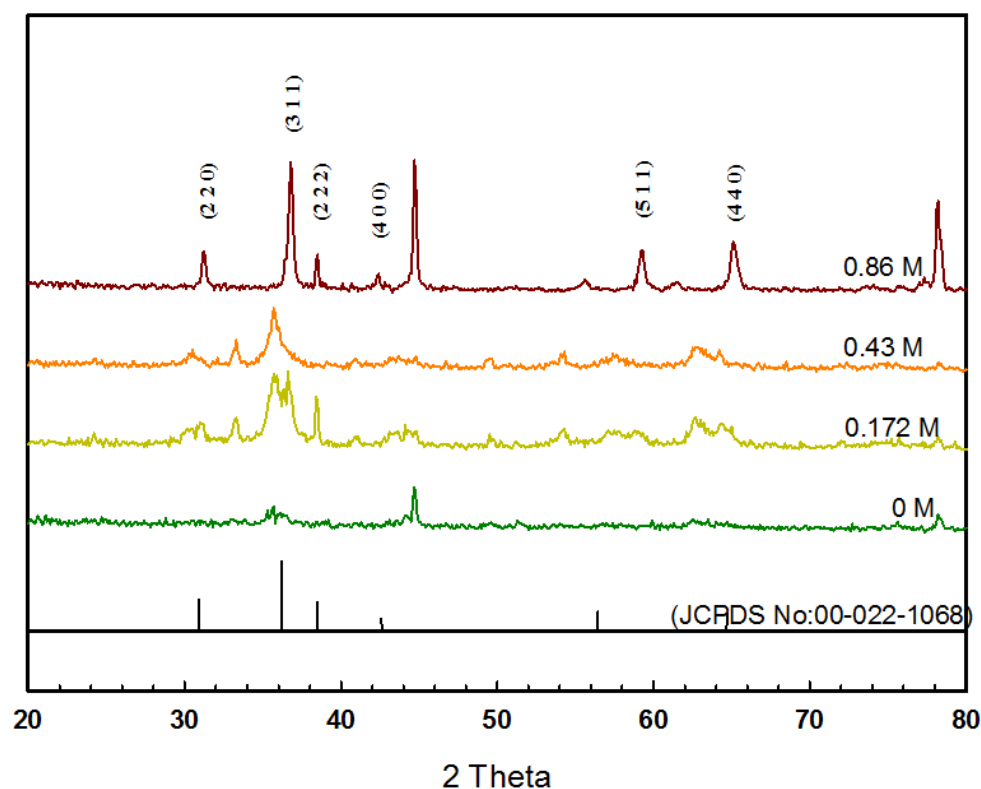


圖 27 製備液鈷金屬濃度對 CoFe_2O_4 結晶型態影響

5.3 電化學液相降解實驗

本計畫液相降解實驗主要探討過硫酸鹽 PMS 濃度(0.5-2 mM)及電位坡降(0.5-2 V/cm)對於三氯乙烯降解效果之影響，並經過電化學液相降解後進行三氯乙烯之殘留量分析，探討過硫酸鹽濃度、電位坡降、降解效率及生成副產物之關係。

本實驗初始濃度設定為 2 mg/L，實驗組分為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘、30 分鐘、35 分鐘、45 分鐘以及 60 分鐘組(各組因電位坡降及 PMS 濃度之差異，其實驗組數有所不同)，分別於各時間點採樣分析，且配置控制組(如圖)，及與實驗組操作方法相同但不通電，處理效率彙整於表 13 所示。

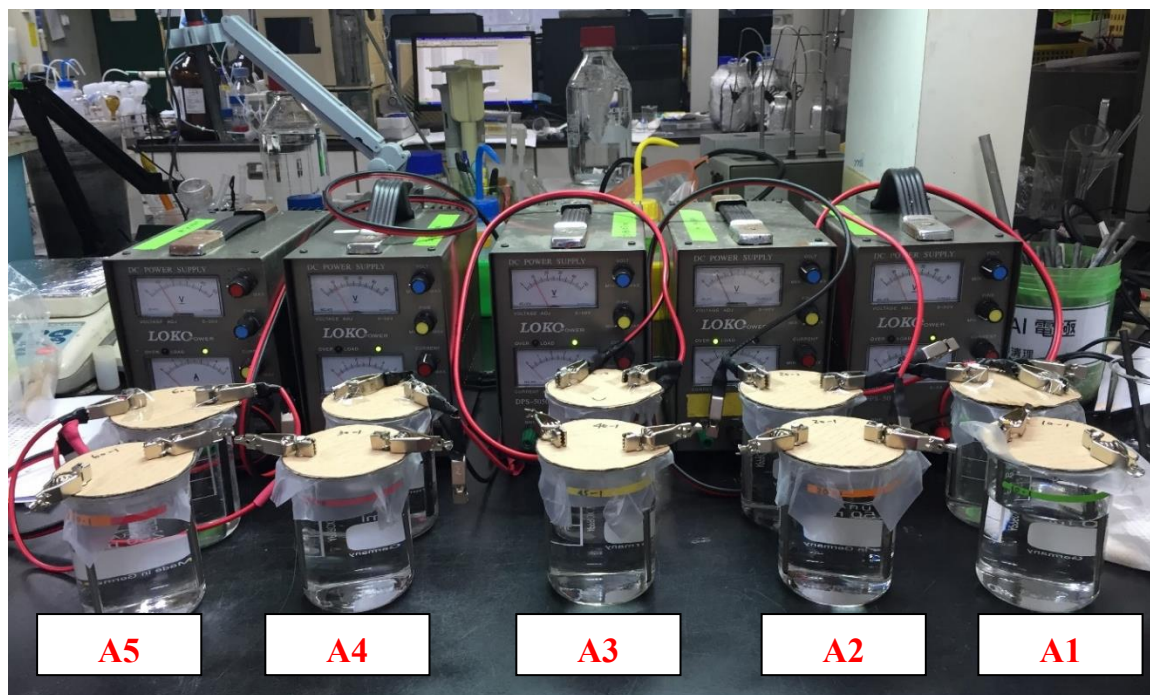


圖 28 實驗組及控制組示意圖

表 13 三氯乙烯降解效率表

實驗組數及參數 操作時間及待測產物		B1	B2	B3	B4	B5	B6
		Processing fluid/Potential gradient (V/cm)					
		0 mM	0.5	1 mM	2 mM	2 mM	2 mM
		PMS/2	mM PMS/2	PMS/2	PMS/2	PMS/0.5	PMS/1
5 min.	TCE degradation rate (%)	1	0	2.3	43	15	5
10 min.		2	7	2.7	53	45	35
15 min.		4	-	13	68	60	43
25 min.		-	4	24	86	-	-
30 min.		5		-	83	-	-
35 min.		-	10	-	-	50	57
45 min.		6	8	32	-	-	75
60 min.		3	-	-	-	-	-

5.3.1 PMS 氧化劑濃度對電位坡降之影響

本小節主要討論因氧化劑濃度的改變(0-2 mM PMS)造成三氯乙烯於液相降解實驗中之降解效率、殘留濃度以及生成副產物之關係。



5.3.1.1 三氯乙烯降解之效能

如圖 (a)為在操作時間 60 分鐘，施予 2 V/cm 電位坡降下無添加 PMS 氧化劑當作操作流質其污染物降解情形，三氯乙烯於第 5 分鐘、第 10 分鐘及第 15 分鐘分別有 1%、2%及 4%之降解效率，第 30 分鐘、第 45 分鐘降解效率分別為 5%及 6%，因此實驗組少了 PMS 當作氧化劑，導致其降解效率極為緩慢；

圖 (b)為在操作時間 45 分鐘，施予 2 V/cm 電位坡降、使用 0.5 mM PMS 氧化劑下，第 5 分鐘、第 10 分鐘及第 25 分鐘分別有 0%、7%及 4%之降解效率，第 35 分鐘及第 45 分鐘降解效率分別為 10%及 8%，實驗進行中產生了類似乳化物質，使得污染溶液產生黏稠感(如圖 所示)，且因 0.5 mM PMS 氧化劑有限，進而影響到三氯乙烯的降解效率；

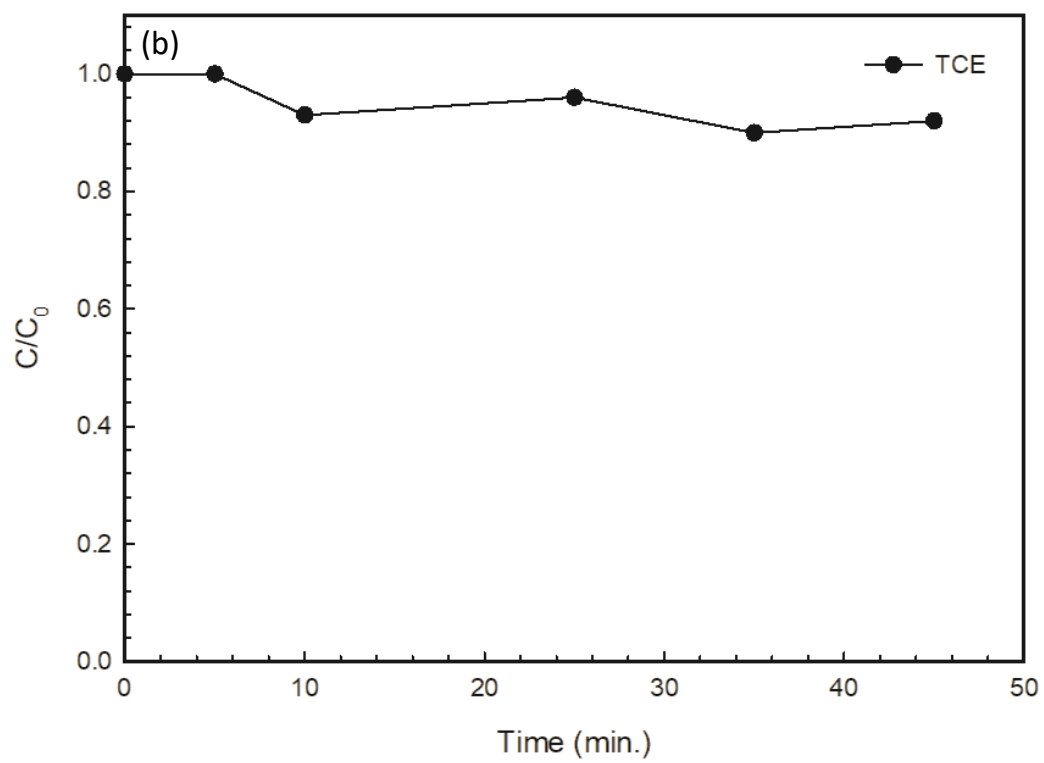
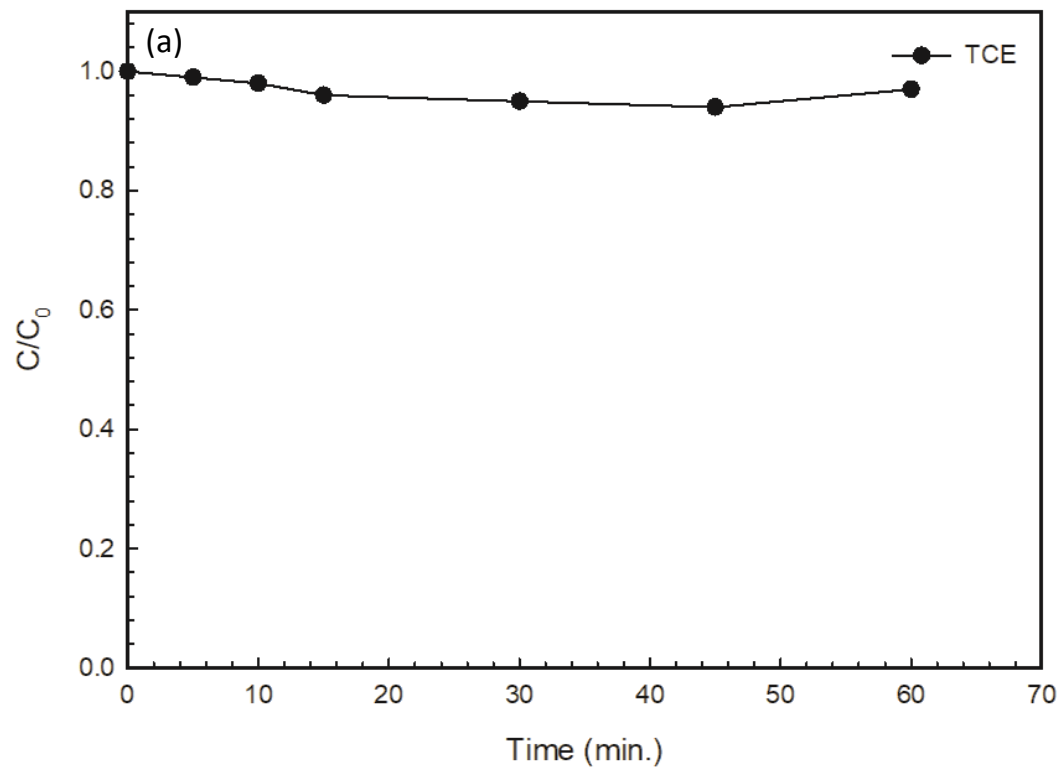
圖 (c)為在操作時間 45 分鐘，施予 2 V/cm 電位坡降、使用 1 mM PMS 氧化劑下，第 5 分鐘、10 分鐘及第 15 分鐘之降解效率分別為 2.3%、2.7%及 14%，第 25 分鐘及第 45 分鐘之降解效率為 24%及 32%，此組實驗同樣受到乳化物質之影響，使得三氯乙烯污染液較為濃稠，但因其較前兩組(無添加 PMS 氧化劑，B1 及添加 0.5 mM PMS 氧化劑，B2)有較高之 PMS 氧化劑濃度，使得隨著處理時間的進行，其降解效率較 B1(0 mM PMS)、B2(0.5 mM PMS)明顯的增加；

圖 (d)為在操作時間 30 分鐘，施予 2 V/cm 電位坡降、添加 2 mM PMS 氧化劑之降解情形，三氯乙烯於第 5 分鐘、第 10 分鐘及第 15 分鐘之降解效率分別為 43%、53%及 68%，而第 25 分鐘即達到降解率 86%，雖此組實驗於 25 分鐘後有較濃稠狀的乳化物質產生，但也顯示具有高 PMS 氧化劑濃度之實驗組，具有較佳的降解效率。

由固定電位坡降在 2 V/cm 下，改變 PMS 氧化劑濃度，在無添加 PMS 之實驗組於 45 分鐘降解效率僅 5%；添加 0.5 mM PMS 氧化劑於 45 分鐘降解效率為 8%；添加 1 mM PMS 氧化劑於 45 分鐘降解效率達 32%；添加 2 mM PMS 氧化劑於 30 分鐘達到最佳之降解效率 83%，顯示使用越高濃度之 PMS 氧化劑其會有越好之降解效率。

5.3.1.2 三氯乙烯降解產物之探討

三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)透過電化學液相降解實驗使其降解成副產物順-二氯乙烯(Dichloroethylene, DCE)及氯乙烯(Vinyl chloride, VC)；表 14-表 15 中彙整三氯乙烯(TCE)降解之副產物在各時間點之殘留濃度情形。



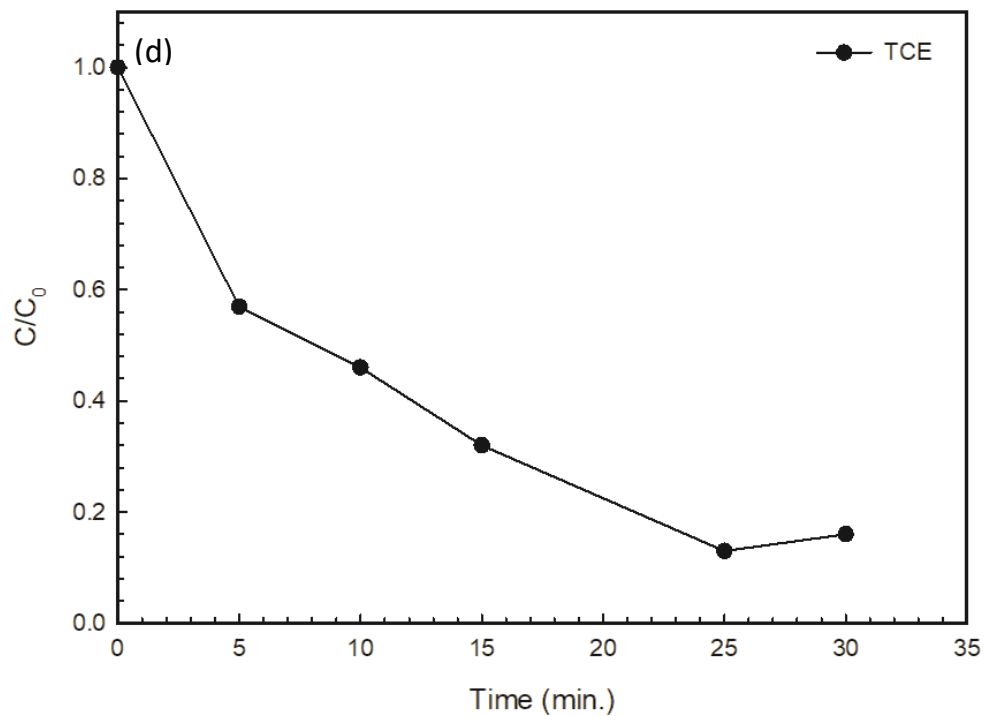
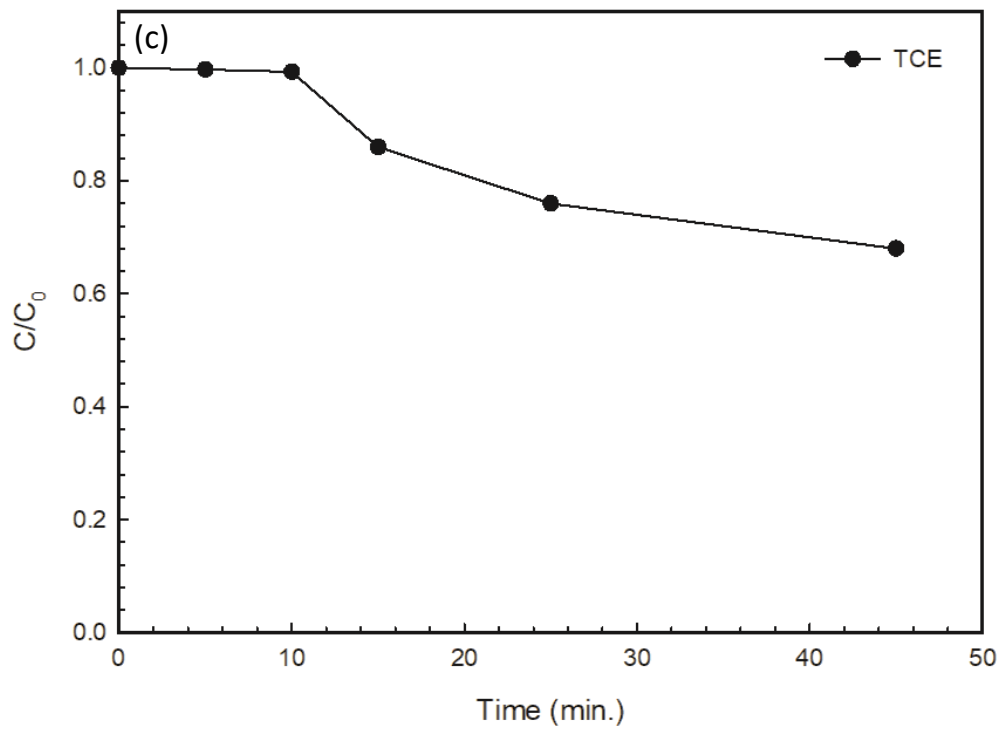


圖 29 PMS 濃度對電位坡降(2 V/cm)之降解結果:(a)無添加 PMS ; (b)0.5 mM PMS ; (c)1 mM PMS ; (d)2 mM PMS

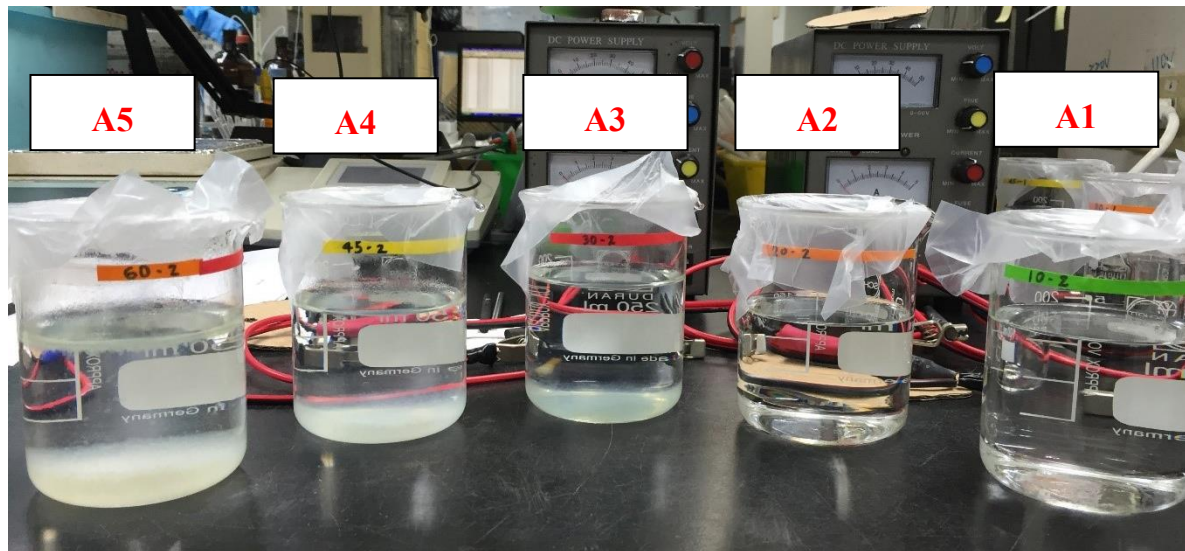


圖 30 實驗組(10-60 min.)

表 14 三氯乙烯降解之二氯乙烯生成濃度彙整表

實驗組數及參數		B1	B2	B3	B4	B5	B6
		Processing fluid/Potential gradient (V/cm)					
		0 mM PMS/2	0.5 mM PMS/2	1 mM PMS/2	2 mM PMS/2	2 mM PMS/0.5	2 mM PMS/2
操作時間及待測產物							
5 min.		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	-
10 min.		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
15 min.		N.D	-	N.D	N.D	N.D	N.D
25 min.	DCE residual concentration (mg/L)	-	N.D	N.D	N.D	-	-
30 min.		N.D	-	-	N.D	-	-
35 min.		-	N.D	-	-	N.D	N.D
45 min.		N.D	N.D	N.D	-	-	N.D
60 min.		N.D	-	-	-	-	-



表 15 三氯乙烯降解之氯乙炔生成濃度彙整表

		B1	B2	B3	B4	B5	B
實驗組數及參數		Processing fluid/Potential gradient (V/cm)					
操作時間及待測產物		0 mM PMS/2	0.5 mM PMS/2	1 mM PMS/2	2 mM PMS/2	2 mM PMS/0.5	2 mM PMS/1
5 min.	VC residual concentration (mg/L)	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	N.D
10 min.		0.02	0.02	0.03	0.03	N.D	0.01
15 min.		0.03	-	0.02	0.02	N.D	0.01
25 min.		-	0.01	0.03	0.03	-	-
30 min.		0.02	-	-	0.04	-	-
35 min.		-	0.01	-	-	N.D	N.D
45 min.		0.04	0.03	0.03	-	-	0.01
60 min.		0.01	-	-	-	-	-

由圖 可觀察出使用不同濃度(0-2 mM)的 PMS 氧化劑對 TCE 之降解效率及 VC 之生成濃度之關係，若取個實驗組 B1-B4 最後一點數據來分析，無添加 PMS(B1)其三氯乙烯 60 分鐘之降解效率為 3%，生成氯乙炔濃度為 0.01 mg/L；添加 0.5 mM PMS(B2)其三氯乙烯 45 分鐘之降解效率為 8%，生成氯乙炔濃度為 0.03 mg/L；添加 1 mM PMS(B3)其三氯乙烯 45 分鐘之降解效率為 32%，生成氯乙炔濃度為 0.03 mg/L；添加 2 mM PMS(B4)其三氯乙烯 30 分鐘之降解效率為 83%，生成氯乙炔濃度為 0.04 mg/L；

由上述數據中可看出無添加 PMS(B1)之實驗組其三氯乙烯降解效率不高，導致其因降解所生成之氯乙炔濃度僅 0.01 mg/L；添加 0.5 mM PMS(B2)之實驗組其三氯乙烯降解效率稍較前組提升，生成之氯乙炔濃度明顯較無添加 PMS 之實驗組來得高；添加 1 mM PMS(B3)之實驗組其所生成之氯乙炔濃度與前組相同，因其三氯乙烯降解效率明顯較前組提升，是因添加較高濃度之 PMS 使其將三氯乙烯降解所致；添加 2 mM PMS(B4)之實驗組其具有最高之三氯乙烯降解效率，而因高的降解效率而使其氯乙炔濃度也為最高，若增長其處理時間，應可降低氯乙炔濃度。

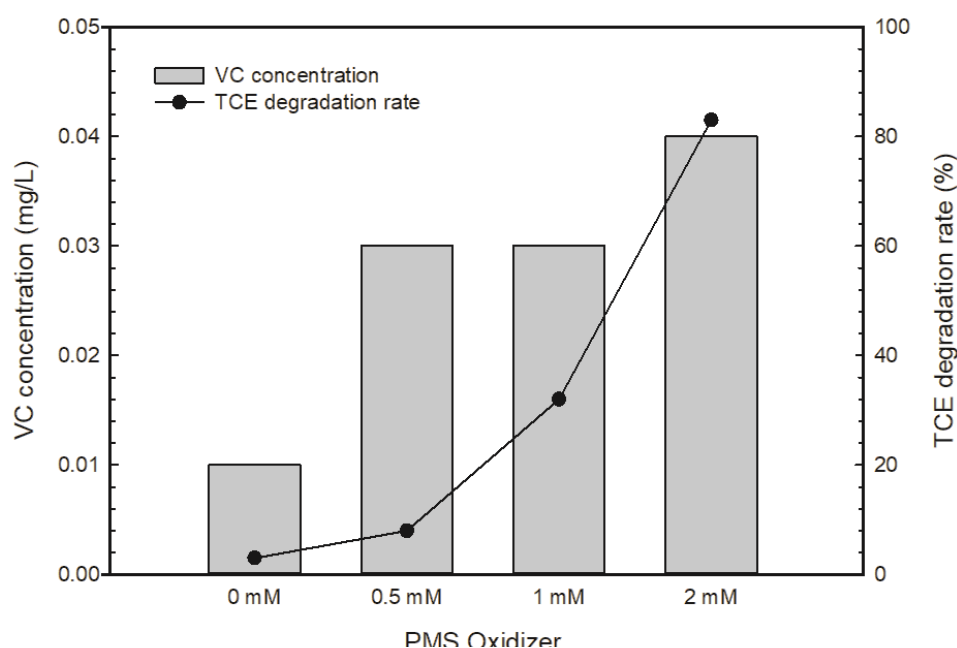


圖 31 不同 PMS 濃度對三氯乙烯降解效率與氯乙烯生成濃度之比較

5.3.2 電位坡降對 PMS 氧化劑濃度之影響

本小節主要討論因電位坡降的改變(0.5-2 V/cm)造成三氯乙烯於液相降解實驗中之降解效率、殘留濃度以及生成副產物之關係。

5.3.2.1 三氯乙烯降解之效能

如圖 (a)為在操作時間 35 分鐘，施予 0.5 V/cm 電位坡降、添加 2 mM PMS(B5) 氧化劑下其三氯乙烯降解情形，三氯乙烯於第 5 分鐘、第 10 分鐘及第 15 分鐘分別有 15%、45%及 60%之降解效率，35 分鐘降解效率為 50%，此實驗組於 25 分鐘左右開始產生乳化物質，且此組實驗使用較低之電位坡降，導致其降解效率有限；

如圖 (b)為在操作時間 45 分鐘，施予 1 V/cm 電位坡降、添加 2 mM PMS(B6) 氧化劑下其污染物降解情形，三氯乙烯於第 5 分鐘、第 10 分鐘及第 15 分鐘分別有 5%、35%及 43%之降解效率，第 35 分鐘、第 45 分鐘降解率分別為 57%及 75%，此組實驗雖於 30 分鐘左右開始產生乳化物質，但因其使用較前組高之電位坡降，導致其於 45 分鐘時達到降解效率 75%；

圖 (d)為在操作時間 30 分鐘，施予 2 V/cm 電位坡降、添加 2 mM PMS(B4) 氧化劑下其污染物降解情形，三氯乙烯於第 5 分鐘、第 10 分鐘及第 15 分鐘之降

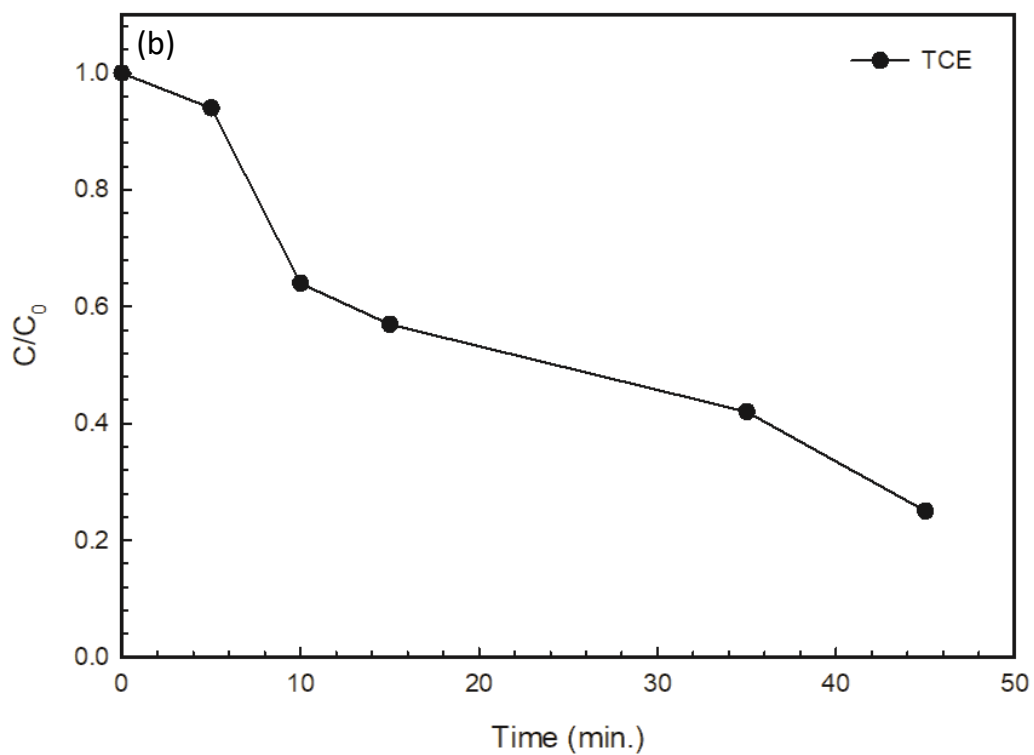
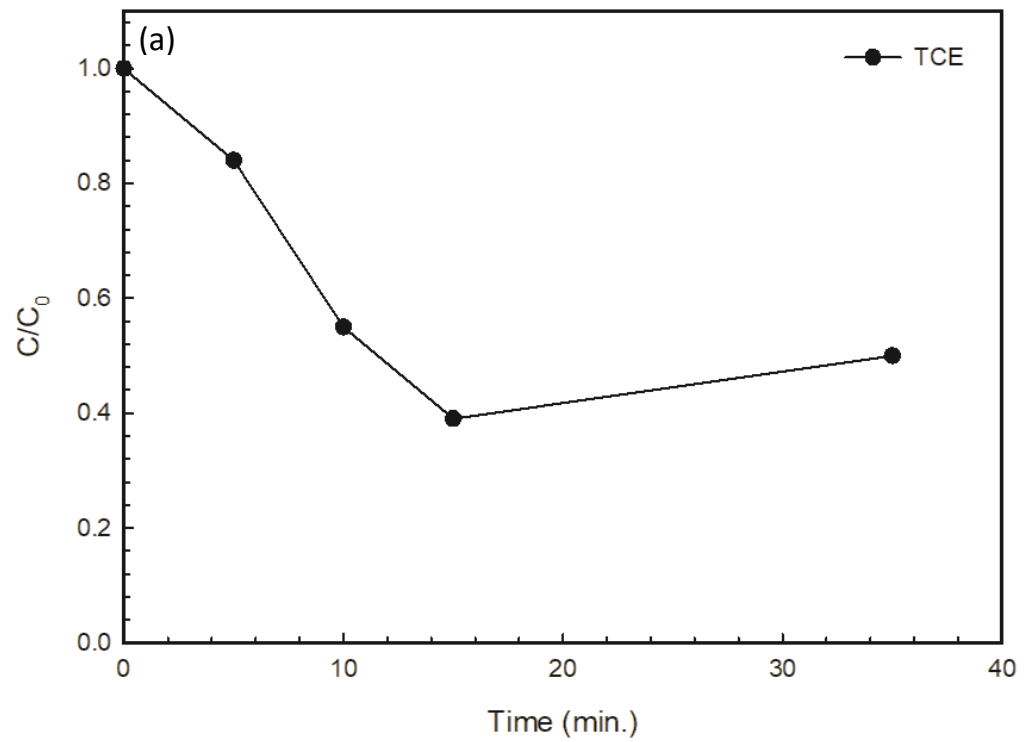


圖 32 電位坡降對 PMS 氧化劑濃度(2 mM)之降解結果
(a)0.5 V/cm 之電位坡降；(b)1 V/cm 之電位坡降



解效率分別為 43%、53%及 68%，而第 25 分鐘即達到降解率 86%，雖此組實驗於 25 分鐘後有較濃稠狀的乳化物質產生，但也顯示使用較強電流或提升電位坡降，具有較佳之降解效率。

由固定 2 mM PMS 氧化劑濃度下，改變電位坡降，在施予 0.5 V/cm 電位坡降 (B5)之實驗組於 35 分鐘降解效率為 50%；施予 1 V/cm 電位坡降(B6)於 45 分鐘降解效率為 75%；施予 2 V/cm 電位坡降(B4)於 30 分鐘降解效率達最高 83%；顯示使用較高之電位坡降可有效提升三氯乙烯之降解效率。

5.3.2.2 三氯乙烯降解產物之探討

由圖 可觀察出使用不同電位坡降(0.5-2 V/cm)對 TCE 之降解效率及 VC 之生成濃度之關係，若取個實驗組 B4-B6 最後一點數據來分析，施予 0.5 V/cm 電位坡降之實驗組(B5)其三氯乙烯 35 分鐘降解效率為 50%，生成氯乙烯濃度為 N.D；施予 1 V/cm 電位坡降之實驗組(B6)其三氯乙烯 45 分鐘降解效率為 75%，生成氯乙烯濃度為 0.01 mg/L；施予 2 V/cm 電位坡降之實驗組(B4)其三氯乙烯 30 分鐘降解效率為 83%，生成氯乙烯濃度為 0.04 mg/L。

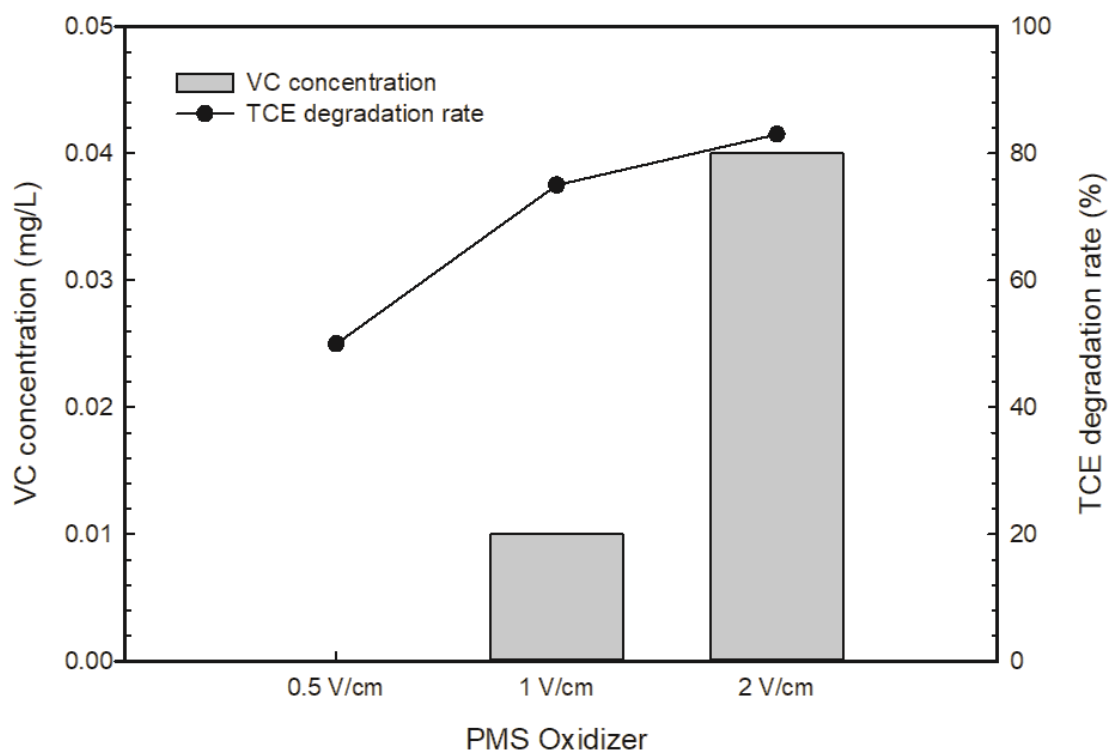


圖 33 不同電位坡降對三氯乙烯降解效率與氯乙烯生成濃度之比較



由上述數據中可看出施予越高之電位坡降，可明顯提升三氯乙烯之降解，也增加三氯乙烯之副產物氯乙炔之產生量，若延長處理時間，應可有效降低氯乙炔濃度。

5.3.3 電化學液相降解實驗之礦化率分析

電化學液相降解實驗中除進行目標污染物-三氯乙烯殘留率及降解產物生成率分析外，亦針對每組試驗進行總有機碳分析，以礦化率表示其於液相降解實驗後之總有機碳濃度，彙整表如表 16 所示。

比較添加 0-2 mM PMS 於施予 2 V/cm 電位坡降下之試驗組(B1-B4)顯示，添加 2 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之試驗組(B4)其具有較低之總有機碳濃度；比較施予 0.5-2 V/cm 電位坡降於添加 2 mM PMS 試驗組(B4-B6)顯示，施予 0.5 V/cm 電位坡降之試驗組具有較低之總有機碳濃度；因各試驗組其電位坡降、氧化劑劑量及處理時間均有些微差異，較無法比較出液相降解實驗其礦化率於各試驗組間之趨勢。

表 16 電化學液相降解之礦化率彙整表

Test No.	Oxidants/Dosage (mM)	Potential gradation (V/cm)	Duration (min.)	TOC concentration (mg/L)
B1	PMS/0	2	60	194.88
B2	PMS/0.5	2	45	198.07
B3	PMS/1	2	45	195.4
B4	PMS/2	2	30	194.8
B5	PMS/2	0.5	35	183.4
B6	PMS/2	1	45	185.9

5.3.4 電化學液相降解實驗之再現性探討

本試驗根據電化學液相降解實驗結果選取較佳處理效果之試驗組(2 mM PMS、2 V/cm，B4，圖 及 2 mM PMS、1 V/cm，B6，圖 5)並重複進行實驗，2 mM PMS、2 V/cm 之試驗組(B4)其於 30 分鐘達到降解率約 80%，而 2 mM PMS、1 V/cm 之試驗組(B6)其於 45 分鐘達到降解率約 60%，由圖顯示施予較高電位坡降之試驗組其於較短時間即可達成較高之降解效率。

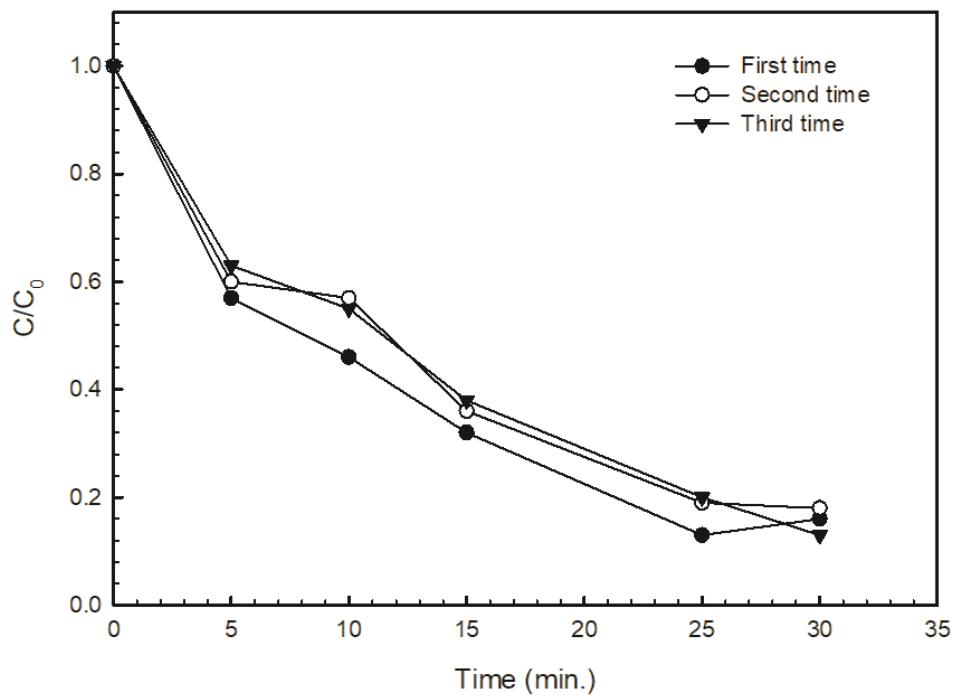


圖 34 添加 2 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之試驗組(B4)進行重複試驗

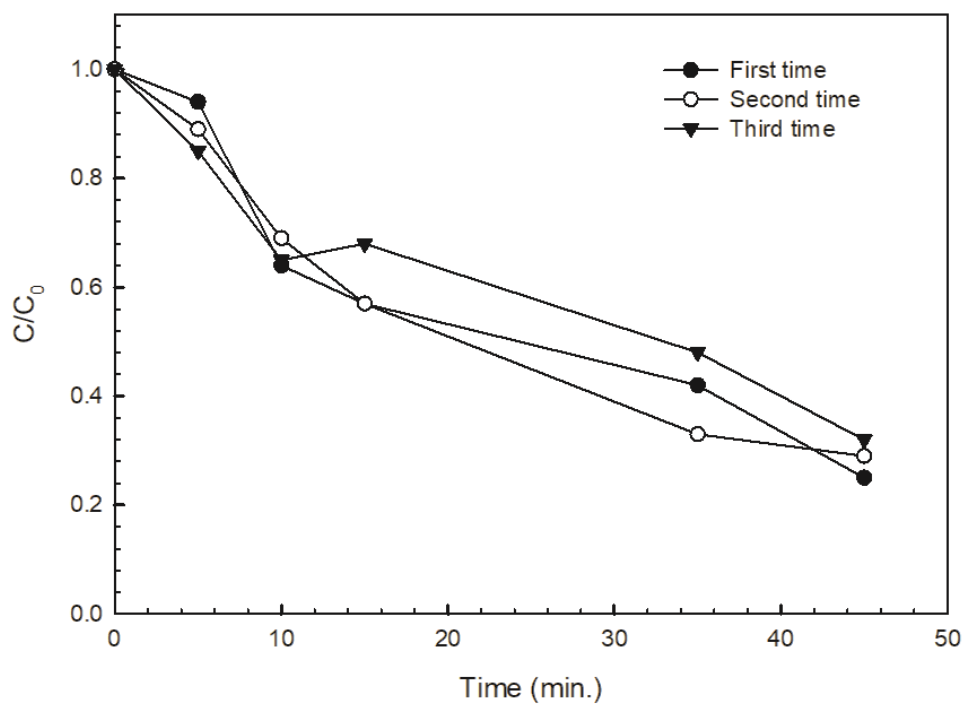


圖 35 添加 2 mM PMS、施予 1 V/cm 電位坡降之試驗組(B6)進行重複試驗



5.4 電化學地質氧化之三維實驗

本計畫電化學地質氧化之三維實驗主要探討過硫酸鹽 PMS 濃度(0.5-2 mM)於電位坡降(2 V/cm)對於三氯乙烯處理效率之影響，並經過電化學地質氧化試驗後進行三氯乙烯之殘留量分析，探討過硫酸鹽濃度、降解效率、移除效率及生成副產物之關係。

5.4.1 電化學地質氧化三維實驗之三氯乙烯處理效率之探討

本實驗初始濃度設定約為 47-53 mg/kg，土相三維實驗分析土體共分為三層，一層切為 15 等分(三層共 45 等分)，實驗組分為 0.5 mM PMS、1 mM PMS 及 2 mM PMS 分別於 2 V/cm 電位坡降下進行 20 天試驗，其實驗結果彙整於表 17。

表 17 電化學地質氧化試驗結果彙整表

Test No.	Potential gradient (V/cm)	Processing Fluid/Dosage (mM)	Duration (days)	Q _e (cm ³ /s)		K _e (cm ² /V-s)	Treatment efficiency	
				Anode	Cathode		Remove rate	Degradation rate
B7	2	PMS/0.5	20	2.15×10 ⁻³	0	5.38×10 ⁻⁶	98.34%	
							10.18%	88.16%
B8	2	PMS/1	20	0	0	0	98.76%	
							5.37%	93.39%
B9	2	PMS/2	20	2.03×10 ⁻³	0	5.08×10 ⁻⁶	98.61%	
							6.83%	91.78%

如圖 為添加 0.5 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之殘留濃度趨勢圖，經實驗天數 20 天，三氯乙烯土體平均殘留濃度為 0.78 mg/kg、陽極端三氯乙烯濃度為 3.69 mg/L、陰極端三氯乙烯濃度為 4.70 mg/L，處理效率為 98.34%，其中移除效率為 10.18%，降解效率為 89.82%；如圖所示，三氯乙烯於土體中殘留濃度以上層土壤之平均殘留濃度為最高，由圖中明顯看出其濃度峰值頻繁出現於上層土壤，經推測電動力技術運作過程中產生之熱能使環境溫度上升，而土壤中有機污染物受熱而氣化，導致其往上層移動。

如圖 為添加 1 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之殘留濃度趨勢圖，經實驗天數 20 天，三氯乙烯土體平均殘留濃度為 0.62 mg/kg、陽極端三氯乙烯濃度為 0.85 mg/L、陰極端三氯乙烯濃度為 3.84 mg/L，處理效率為 98.76%，其中移除效率為 5.37%，降解效率為 94.62%；與 0.5 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之試驗組(B7)相比，提高 PMS 氧化劑濃度有效提升其降解效率，如圖可看出其濃度峰值亦往上層移動之趨勢，經推測提升氧化劑濃度有助於增強其電解效率，並增強其



降解效果；此試驗組於實驗下架時發現，陽極端與土壤接觸之介面有大量乳化物質產生(如圖)，此乳化物阻塞於孔洞中，間接影響電滲透流之運作，也造成此試驗組於陽極端無電滲透流產出之原因。

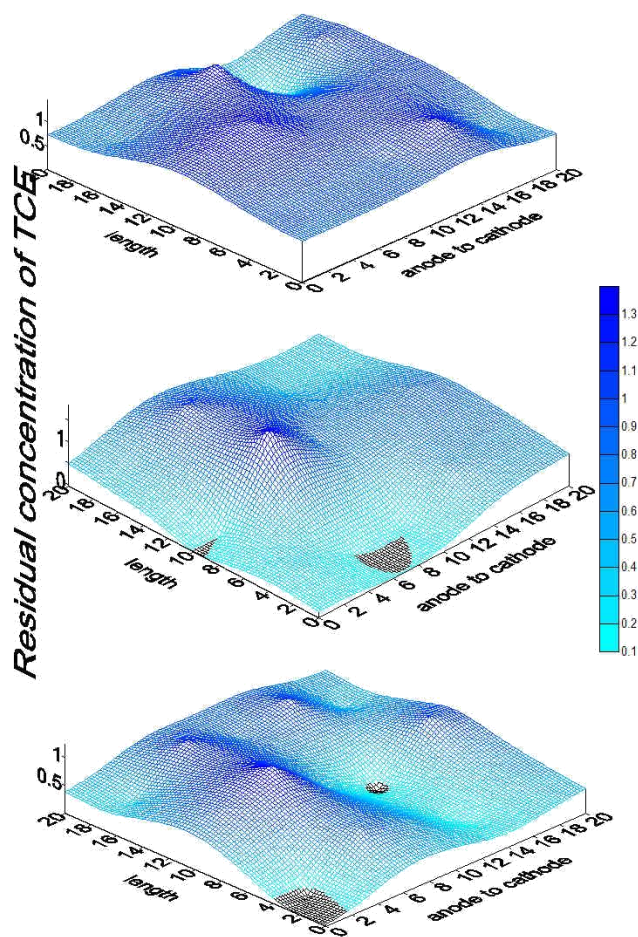


圖 36 添加 0.5 mM PMS 之殘留濃度趨勢圖(2 V/cm)

如圖 為添加 2 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之殘留濃度趨勢圖，經實驗天數 20 天，三氯乙烯土體平均殘留濃度為 0.74 mg/kg、陽極端三氯乙烯濃度為 3.70 mg/L、陰極端三氯乙烯濃度為 2.71 mg/L，處理效率為 98.61%，其中移除效率為 6.83%，降解效率為 93.17%；與 1 mM PMS、施予 2 V/cm 電位坡降之試驗組(B8)相比較，此試驗組一樣於陽極端產生大量乳化物質，推測其氧化劑濃度較高，導致其有較佳之電解反應，以致於電滲透流率(Q_e)及電滲透係數(K_e)值明顯較前組(B8)來得高。

比較試驗組 0.5 mM PMS(B7)、1 mM PMS(B8)及 2 mM PMS(B9)分別於 2 V/cm 電位坡降下進行 20 天試驗，1 mM PMS(B8)及 2 mM PMS(B9)之試驗組皆於陽極端產生大量乳化物質，使其阻塞於與土壤之介面，間接影響電滲透流之流動。

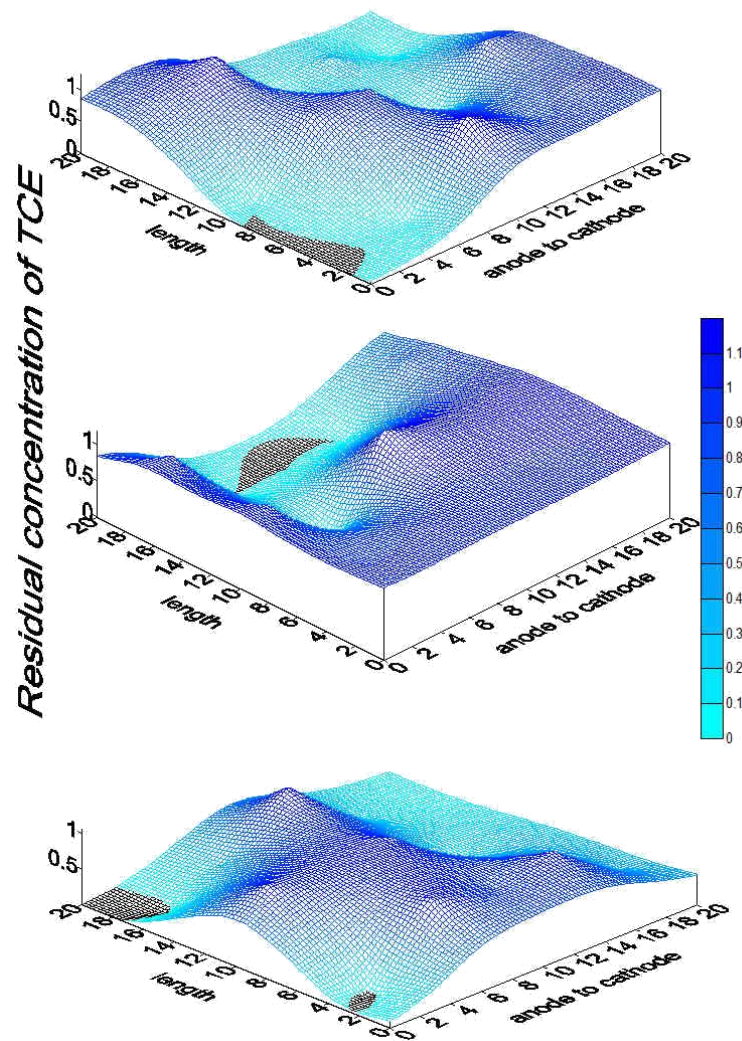


圖 37 添加 1 mM PMS 之殘留濃度趨勢圖(2 V/cm)



圖 38 1 mM PMS 氧化劑於陽極端產生之乳化物質(2 V/cm)

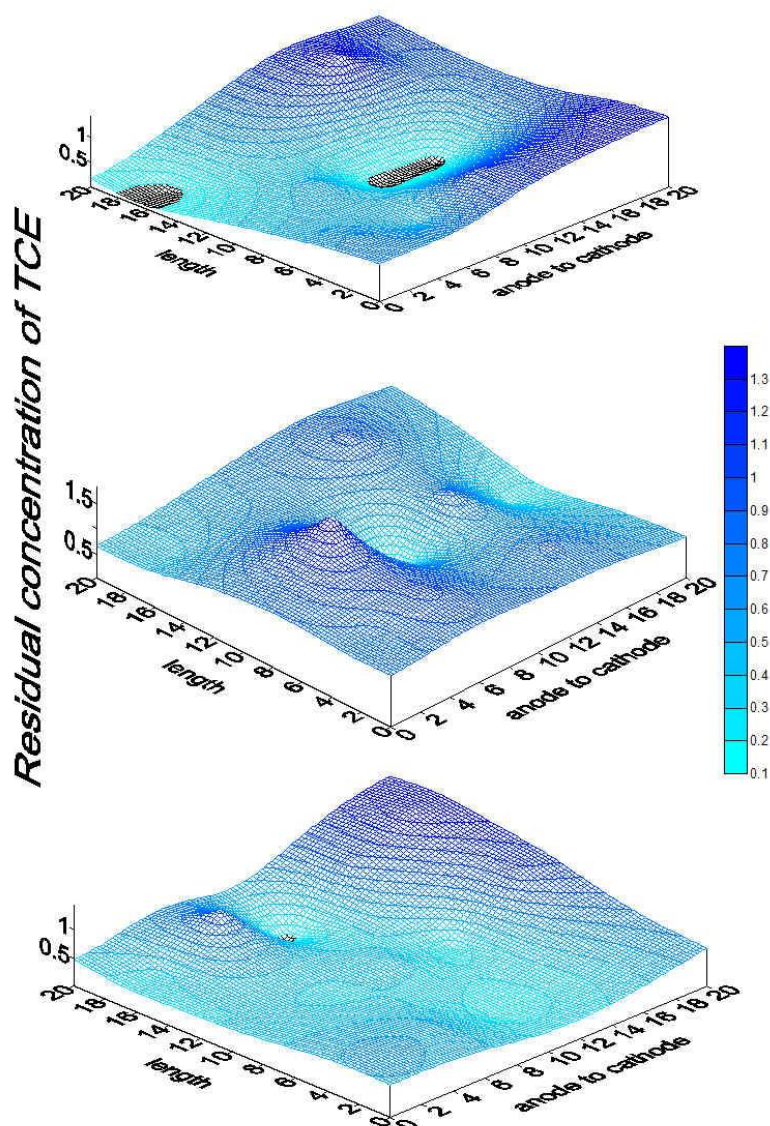


圖 39 添加 2 mM PMS 之殘留濃度趨勢圖(2 V/cm)

5.4.2 電化學地質氧化三維實驗之三氯乙烯降解產物探討

三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)透過電化學地質氧化實驗使其降解成副產物順-二氯乙烯(Dichloroethylene, DCE)及氯乙烯(Vinyl chloride, VC)；三氯乙烯降解效率及其降解生成產物濃度彙整表如表 18 及圖 所示。

比較添加 0.5-2 mM PMS 於 2 V/cm 電位坡降下其三氯乙烯降解效率、順-1,2 二氯乙烯及氯乙烯生成濃度，如圖 所示，添加 1 mM PMS 之試驗組(B8)其具有最高之降解效率，而其二氯乙烯生成濃度為 1.168 mg/kg，為三組試驗組中最低，表示此試驗組所生成之自由基已將污染物降解至更低之層級；比較氯乙烯濃度最高者為 2 mM PMS 之試驗組(B9)，經推斷因其氧化劑濃度最高，造成較佳之電解反應，以致將三氯乙烯直接降解為氯乙烯。



表 18 電化學地質氧化三維實驗三氯乙烯降解產物濃度彙整表

Test No.	Potential gradient (V/cm)	Processing Fluid/ Dosage (mM)	TCE degradation	DCE concentration (mg/kg)	VC concentration (mg/kg)
B7	2	PMS/0.5	88.33%	2.182	7.604
B8	2	PMS/1	93.44%	1.168	7.815
B9	2	PMS/2	91.87%	1.527	14.202

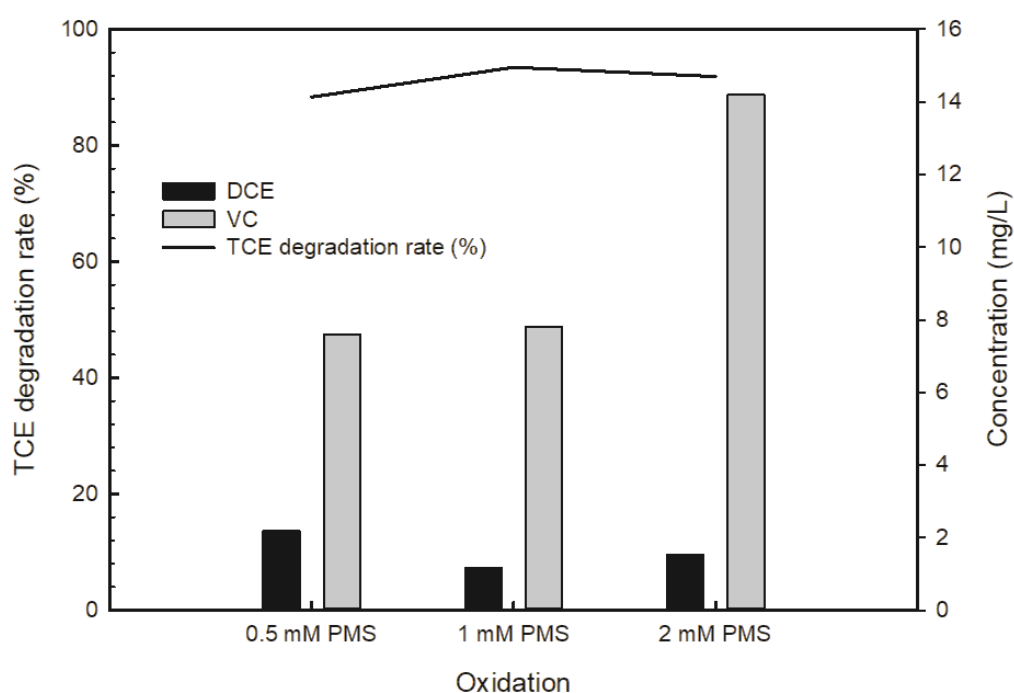


圖 40 電化學地質氧化三維實驗三氯乙烯降解產物濃度比較圖

比較電化學地質氧化三維實驗，因各實驗組其處理效率差異不大，而添加較高濃度之 PMS 氧化劑實驗組其產生較多之乳化物質可能導致自由基於地下環境中移動受阻，建議未來若將此技術應用於實際場址中，應使用低氧化劑濃度配合高電位坡降之實驗參數較恰當。

5.5 結論與建議

5.5.1 結論

本計畫使用 Co-Fe/Al 雙金屬氧化電極，以含氯有機物之三氯乙烯做為污染物，探討電位坡降(0.5-2 V/cm)、PMS 氧化劑濃度(0-2 mM)及處理時間對電化學液



相降解、探討 PMS 氧化劑濃度(0.5-2 mM)於電位坡降(2 V/cm)對電化學地質氧化之三維實驗之影響，主要成果彙整如下：

1. 本計畫透過 Co-Fe/Al 氧化電極催化 PMS 氧化劑產生過硫酸根自由基降解模擬三氯乙烯污染之土壤及地下水，本計畫將 Co 金屬使其以固相而非液相形式存在於地下環境中，可延長期整治時間及增加效能，為本氧化電極之優勢之處。
2. 由電極製備實驗結果可知，反應過程中鈷、鐵濃度皆會使 CoFe_2O_4 塗佈量受到影響；電極製備中氯化鈷及氯化鐵莫耳濃度在 0.86 M、鍛燒溫度在 600 °C 時(A6)，其具有最佳之塗佈量。
3. 為確認鈷及鐵金屬於鋁基材表面合成作用，進行 XRD 晶體繞射，鐵鋁金屬氧化物經過 X 光繞射分析後於 $2\theta = 30.7^\circ$ 、 36.5° 、 38° 、 55.6° 、 65° 具有較強之特徵峰值，且其峰值分別對應之晶格平面指數分別為(2 2 0)、(3 1 1)、(2 2 2)、(4 0 0)、(5 1 1)及(4 4 0)，結果顯示，塗佈於鋁基材上之金屬氧化物材料為 CoFe_2O_4 之結晶結構。
4. 在電化學液相降解實驗中，固定電位坡降於 2 V/cm 下，改變 PMS 氧化劑濃度，無添加 PMS 之實驗組於 45 分鐘降解效率僅 5%；添加 0.5 mM PMS 氧化劑於 45 分鐘降解效率為 8%；添加 1 mM PMS 氧化劑於 45 分鐘降解效率達 32%；添加 2 mM PMS 氧化劑於 30 分鐘達到最佳之降解效率 83%，顯示使用越高濃度之 PMS 氧化劑其會有越好之降解效率。
5. 由 5.3.1.2 節中可看出無添加 PMS(B1)之實驗組其三氯乙烯降解效率不高，導致其因降解所生成之氯乙烯濃度僅 0.01 mg/L；添加 0.5 mM PMS(B2)之實驗組其三氯乙烯降解效率稍較前組提升，生成之氯乙烯濃度明顯較無添加 PMS 之實驗組來得高；添加 1 mM PMS(B3)之實驗組其所生成之氯乙烯濃度與前組相同，因其三氯乙烯降解效率明顯較前組提升，是因添加較高濃度之 PMS 使其將三氯乙烯降解所致；添加 2 mM PMS(B4)之實驗組其具有最高之三氯乙烯降解效率，而因高的降解效率而使其氯乙烯濃度也為最高，若增長其處理時間，應可降低氯乙烯濃度。
6. 在電化學液相降解實驗中，固定 2 mM PMS 氧化劑濃度下，改變電位坡降，在施予 0.5 V/cm 電位坡降(B5)之實驗組於 35 分鐘降解效率為 50%；施予 1 V/cm 電位坡降(B6)於 45 分鐘降解效率為 75%；施予 2 V/cm 電位坡降(B4)於 30 分鐘降解效率達最高 83%；顯示使用較高之電位坡降可有效提升三氯乙烯之降解效率。



7. 由液相降解實驗中可看出施予較高之電位坡降、提升 PMS 氧化劑濃度可明顯提升三氯乙烯之降解，也增加三氯乙烯之副產物氯乙炔之產生量，但若延長處理時間，應可有效降低氯乙炔濃度。
8. 在電化學地質氧化實驗中，比較添加 0.5-2 mM PMS 於 2 V/cm 電位坡降下其處理效率，添加 0.5 mM PMS 試驗組(B7)其處理效率為 98.34%，其中移除率為 10.18%，降解率為 89.82%；添加 1 mM PMS 試驗組(B8)其處理效率為 98.76%，其中移除率為 5.37%，降解率為 94.62%；添加 2 mM PMS 試驗組(B9)其處理效率為 98.61%，其中移除率為 6.83%，降解率為 93.17%；其中 1 mM PMS 及 2 mM PMS 之試驗組(B8 及 B9)其於下架時於陽極端發現有濃稠狀之乳化物產生，導致此兩組試驗組之移除率明顯較 0.5 mM PMS(B7)試驗組低；比較三氯乙烯降解之二氯乙烯及氯乙炔生成濃度，因各試驗組其處理效率差異不大，導致二氯乙烯其濃度變化較不易顯現；若比較氯乙炔生成濃度，其濃度最高者為 2 mM PMS 之試驗組(B9)，經推斷因其氧化劑濃度最高，造成較佳之電解反應，以致將三氯乙烯直接降解為氯乙炔。

5.5.2 建議

1. 本計畫透過 Co-Fe/Al 氧化電極催化 PMS 氧化劑產生過硫酸根自由基降解模擬三氯乙烯污染之土壤及地下水，而實驗中產生之乳化物質為一實驗室尺度限制條件，但若未來將此技術應用於實場中須考量地表人為經濟活動、現地原有之地下管線及現地土壤之理化參數，於工程實務上氧化劑濃度不宜過高，再配合現地土壤條件調整電位坡降，透過延長整治時間來達到好的處理效能。
2. 於電化學液相降解實驗中使用低氧化劑濃度及低電位坡降即可看出預期之成效；但於土壤整治時須考量整治場址之土壤及地層性質，根據現地之土壤特性調整電位坡降之大小。
3. 若未來將此技術應用於現地整治技術，可透過電極井位排列：地下水-W 型或菱形、土壤-蜂窩型或正方形，來達到增加處理效率、降地整治費用及延長電極壽命之三贏。



第六章 參考文獻

1. 環保署土基會網站：<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp> (查詢時間為 106 年 7 月)
2. Chen, L. H., Huang, C. C. and Lien, H. L. (2008) Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere* 73, 692-697.
3. Weng, C. H. and Yuan, C. (2001) Removal of Cr(III) from clay soils by electrokinetics. *Environ. Geochem. Hlth.* 23, 281-285.
4. Tanaka, S., Nakata, Y., Kimura, Yustiawati, T., Kawasaki, M., Kuramits, H. (2002) Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 32, 197-201.
5. Kuramitz, H., Matsushita, M. and Tanaka, S. (2004) Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode. *Water Res.* 38, 2331-2338.
6. Polcaro, A. M., Vacca, A., Mascia, M. and Palmas, S. (2007) Electrokinetic removal of 2,6-dichlorophenol and diuron from kaolinite and humic acid-clay system. *J. Hazard Mater.* 148, 505-512.
7. Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G. (1994) Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045-2053.
8. Keenan, C. R. and Sedlak, D. L. (2008) Ligand-Enhanced Reactive Oxidant Generation by Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6936-6941.
9. Chen, L. H., Huang, C. C. and Lien, H. L. (2008) Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere* 73, 692–697.
10. B. Boye, E. Brillas, B. Marselli, P.A. Michaud, C. Comninellis, G. Farnia, G. Sardon', Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2872–2880.
11. A.M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas, A. Vacca, Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 649–656.



12. M. Wu, G. Zhao, M. Li, L. Liu, D. Li, Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009), 26-31.
13. Y.J. Feng, X.Y. Li, *Water Res.* 37 (2003) 2399.
14. Cheng, Y., Liu, Y., Cao, D., Wang, G., Gao, Y. (2011) Effects of acetone on electrooxidation of 2-propanol in alkaline medium on the Pd/Ni foam electrode. *J. Power Sources*, 196, 3124-3128.
15. 袁如馨、謝文彬(2007) 新穎奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料效能及其反應機制探討，行政院國家科學委員會應用研究。
16. Tanaka, S., Nakata, Y., Kimura, Y., Yustiawati, T., Kawasaki, M., Kuramits, H. (2002) Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 32, 197-201.
17. Yang, M.X., Sarkar, S. and Bent, B.E. (1997) Degradation of multiply-chlorinated hydrocarbons on Cu(100). *Langmuir*, 13, 229-242.
18. Lien, H.L. and Zhang, W.X. (2002) Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al. *Chemosphere*. 49, 371-378.
19. Hu, P. (2016) Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Appl. Catal. B-Environ.* 181, 103-117.
20. Ren, Y. Lin, L. Ma, J. Yang, J. Feng, J. Fan, Z. (2015) Sulfate radicals induced from peroxydisulfate by magnetic ferromagnetic MFe₂O₄ (M = Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water. *Appl. Catal. B.* 165, 572-578.
21. Classification of human carcinogenic factors, International Agency for Research on Cancer, 2012.
22. Oonittan, A., Shrestha, R. A. and Sillanpaa, M. (2009a) Removal of hexachlorobenzene from soil by electrokinetically enhanced chemical oxidation. *J. Hazard Mater.* 162, 989-993.
23. Oonittan, A., Shrestha, R. A. and Sillanpaa, M. (2009b) Effect of cyclodextrin on the remediation of hexachlorobenzene in soil by electrokinetic Fenton process. *Sep. Purif. Technol.* 64, 314-320.
24. Park, J. Y. and Kim, J. H. (2011) Switching effects of electrode polarity and



- introduction direction of reagents in electrokinetic-Fenton process with anionic surfactant for remediating iron-rich soil contaminated with phenanthrene. *Electrochim. Acta* 56, 8094–8100.
25. Wan, J. Z., Li Z. R., Lu X. H. and Yuan, S. H. (2010) Remediation of a hexachloro benzene contaminated soil by surfactant-enhanced electrokinetics coupled with microscale Pd/Fe PRB. *J. Hazard Mater.* 184 , 184–190.
 26. Yang, G. C. C. and Liu, C. Y. (2001) Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK Fenton process. *J. Hazard Mater.* 85, 317-331.
 27. Chang, J. H. and Cheng, S. F. (2006) The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 131, 153-162.
 28. Yang, G. C. C., Tu, H. C. and Hung, C. H. (2007) Stability of Nanoiron Slurries and Their Transport in the Subsurface Environment. *Sep. Purif. Technol.* 58,166-172.
 29. Huang, J. Y., Liao, W. P. and Lai, S. M. (2013) Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from aqueous media by electrochemical process. *Environ Earth Sci.* 68,2281-2288.
 30. B.H. Kueper et al, Environment Agency UK, An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface, 2003.
 31. You-Jia Lee, Jeong-Hee Choi, Hyun-Goo Lee, Tae-Hyun Ha, Jeong-Hyo Bae (2011) Pilot-scale study on in situ electrokinetic of nitrate from greenhouse soil. *Separation and purification Technology.* 79 254-263.
 32. You-Jia Lee, Jeong-Hee Choi, Hyun-Goo Lee, Tae-Hyun Ha, Jeong-Hyo Bae (2011) Pilot-scale study on in situ electrokinetic of nitrate from greenhouse soil. *Separation and purification Technology.* 79 254-263.
 33. David B. Gent, R. Mark Bricka, Alram N. Alshawabkeh, Steven L. Larson, Gene Fabian, Steve Granade (2004) Bench – and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials.* 110, 53-62.
 34. Stephanie Glendinning, John Lamont-Black, Colin J.F.P Jones (2007) Treatment of sewage sludge using electrokinetic geosynthetics. *Journal of Hazardous Materials.* A139, 491-499.
 35. Kieran Agnew, Andrew B. Cundy, Laurence Hopkinson, Ian W. Croudace, Phillip E. Warwick, Phillip Purdie (2011) Electrokinetic remediation of plutonium-contaminated nuclear site wastes : Results from a pilot-scale on-site trial. *Journal of*



Hazardous Materials. 186 (2011) 1405-1414.

36. Sun, Y. M., Alpuche-Aviles, M., Bard, A. J., Zhou, J. P., White, J. W. (2009) Preparation and characterization of Pd-Ti electrocatalyst on carbon supports for oxygen reduction. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 1281-1286.
37. Gao, H., Xiang, J. and Cao, Y. (2017) Hierarchically porous CoFe_2O_4 nanosheets supported on Ni foam with excellent electrochemical properties for asymmetric supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.* 413, 351-359.



附錄(一)