



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

行政院環境保護署

110 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

開發電催化及微氣泡整治系統處理油 污染土壤及地下水：現地模場試驗

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立中山大學／環境工程研究所
專案主持人：高志明教授
專案執行期間：110 年 02 月 24 日起至
111 年 02 月 28 日止

中 華 民 國 111 年 02 月 印製



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

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	110 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：高志明 NO：S1
計畫名稱	開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗		
委員 1 審查意見		計畫單位回覆	
1. 本計畫內容項目皆為物理與化學性試驗，實驗室藥品說明中是分析 DNA 萃取、DNA 聚合酶、瓊脂膠等試劑，與工作內容所提不符應說明或修正。 2. 第二年工作項目重點之一包括經濟效益評估，應說明，並能確實作為技術選擇之依據。 3. 本年完成後預計可達 TRL8 的技術共 3 項，結案時應陳述完整，供以後發展者參考。		1. 感謝委員指導，電催化系統雖主要為物理及化學性整治，於現地地下水使用時仍會影響地下水水質特性，本計畫於現地進行模場試驗為了解現地 TPH 降解之主要原因，額外分析地下水菌群動態變化，由於試驗前後現地微生物變化不甚明顯，因此未於結果中列出，所請購藥品主要用於 QPCR 及 NGS 分析使用。 2. 感謝委員指導，本計畫第二年結合觸媒與電催化系統，於期末模場應用後，進行操作設備成本評估與優勢比較，以提供市場化後的可行性評估。 3. 感謝委員建議，本研究團隊將在計畫結案後附上成果完整說明，以利後續發展者參考。	
委員 2 審查意見		計畫單位回覆	
1. 計畫修正已參考初審意見修正。 2. 具可行性。		1. 感謝委員肯定，本研究團隊必參考初稿與修正稿意見進行計畫書修正與調整。	



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

	2. 感謝委員肯定，本研究團隊將繼續以第 2 年目標進行模場實驗，以評估測試該技術於實場應用的可行性。
委員 3 審查意見	計畫單位回覆
1. 一、主持人與計畫執行團隊 2. 主持人(協同主持人)與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。 3. 主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫(延續性)。 4. 二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與 5. 意義 6. 本專案計畫對國內土壤及地下水污染調查或整治工作的發展具有貢獻。 7. 本計畫書撰寫具體(延續性)，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。 8. 本計畫的成果具有潛在的實場應用性。 9. 本計畫為多年期的模場試驗計畫，具計畫的延續性。 10. 主持人與執行團隊曾執行過土污基金會的模場(或研究)研究計畫，之前的專案執行績效 11. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境(例如：土壤質地)與應用的限制條	1. 一、主持人與計畫執行團隊 2. 感謝委員肯定，本團隊將朝第 2 年目標繼續努力。 3. 感謝委員肯定，本團隊會將第 1 年度研究成果做為參考背景，結合第 2 年度目標技術，進行實驗室與模場測試，並期許成果豐碩。 4. 二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與 5. 意義 6. 感謝委員肯定，本團隊將在第 2 年繼續以計畫目標的方向努力，期許成果對整治發展有貢獻。 7. 感謝委員肯定，本團隊將在第 2 年的報告依照期中期末進度，附上實驗說明與成果展示。 8. 感謝委員肯定，本團隊將於第 2 年的後半年進行模場試驗以評估實用性。 9. 感謝委員肯定，本團隊延續第 1 年的成果，加上第 2 年的技術目標繼續努力。 10. 感謝委員肯定，本團隊將以過往整治經驗為參考，結合第 2 年度技術進行



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

件(例如: 純相的影響)。 12. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境及該情境下與其他可行整治工法的成本效益比較。	實驗，並期許成果豐碩。 11. 感謝委員建議，本團隊已於計畫書的 P.20 附上土質說明，本團隊技術實作前，若場地有浮油會先進行抽除的動作，之後再以電催化的方式處理溶於水中的污染。 12. 感謝委員建議，本團隊將於後面結案報告中將成果的成本效益比較作說明與評估。
委員 4 審查意見	計畫單位回覆
1. 第一年已探討電催化與氧化微氣泡處理 TPH，並已有現場測試整治成效，土壤中 TPH 處理效率可達到 80% 以下，效益顯著。 2. 第二年度針對催化觸媒合成，並結合電催化系統進行測試，以提升電催化系統效果，強化現地整治成效，其中另外加入化學催化觸媒結合已有電催化系統之動機為何？宜有明確的說明。 3. 評估添加催化觸媒適用性及經濟效益分析，建議比較對象是單獨電催化系統。 4. 第一年工作項目電催化水系統處理效率驗證之批次試驗，建議可不包括在第二年的計畫書內。 5. 建議如時間容許，可以評估單獨以催化觸媒氧化程序取代電催化系統效之	1. 感謝委員肯定，本團隊將延續第 1 年成果績效，於第 2 年結合觸媒技術進行整合比較，並於模場實驗進行測試，藉此評估整治效果。 2. 感謝委員指教，本團隊將結合觸媒與電催化系統進行測試，以提升污染物的處理成果，藉此提供單純電催化與結合觸媒的電催化兩種不同的方法，增加整治方法的選擇性。 3. 感謝委員建議，本團隊會於期末進行模場測試後，補上添加觸媒後的成本效益評估。 4. 感謝委員建議，本團隊將在第 2 年計畫上做評估與測試，以調整與研究第 2 年的批次實驗。 5. 感謝委員建議，若計畫期程足夠，本團隊將於期末結案補上相關評估之可



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

可行性。	行性。
委員 5 審查意見	計畫單位回覆
1. 本案所規劃第 2 年之工作項目及進度，尚屬合宜。 2. 惟不清楚為何第 2 年人事費增加之理由。	1. 感謝委員肯定，本團隊將以嚴謹的態度，於本年度計畫繼續以進度目標研究與實驗，並期許成果豐碩。 2. 感謝委員指教，由於 109 年度計畫執行日期為從 110 年 1 月 30 日至 110 年 11 月 30 日，故以 10 個月份做計算；110 年度計畫執行日期則是從 110 年 2 月 24 日至 111 年 2 月 28 日，故以 11 個月份做計算，因此第 2 年的人事費新增 1 個月的花銷。
委員 6 審查意見	計畫單位回覆
1. 在第一年的基礎上進行改良測試，執行面沒問題，成本效益上能有完整分析更佳。	1. 感謝委員肯定，本團隊將於今年度模場試驗後，於期末報告補上詳細的成本效益說明。
委員 7 審查意見	計畫單位回覆



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

1. 模場試驗為成熟整治技術之實際實證，其成果應有不同面向效果，本案自評效果偏重於學術面發表成果，產業面、政策面的自評為空白，不知是否為疏漏。 2. 承上，P30.P31 執行成果可完成電催化水整治程序之技術建立，於政策面自評，可增加規範/標準之制定可考慮增列。 3. 兼任助理兩年人員均不同，是否有交接問題? 4. 本研究可降低傳統物理化學整治費用，並可同時處理土壤及地下水，值得試驗。	1. 感謝委員指教，本團隊除了將發表論文與期刊等學術面的成效之外，同時亦將申請專利以達到不同面向的成果，並期許有豐碩的成果。 2. 感謝委員建議，本團隊將於不同面向的專利進行申請，同時繼續評估電催化技術應用於實場的可行性。 3. 感謝委員指教，本團隊交接的兼任助理有多年計畫經驗，同時本團隊計畫進行時，第2年交接的兼任助理於第1年計畫進行時已有從中協助與參研究實驗，故交接計畫內容方面可以勝任。 4. 感謝委員肯定，本團隊將繼續研究與實驗計畫方法，並於期末報告提出相關成果與成本效益評估。
委員 8 審查意見	計畫單位回覆
1. 無	1. 感謝委員肯定，本團隊將繼續第2年度目標，並期許成果豐碩。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

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 審查意見回復對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	☐ 研究型 ☒ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：高志明 NO：C8	
計畫名稱	開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗(二)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本計畫期中報告撰寫完整且具學術研究價值，惟未來在實際場址上的應用描述過於簡單，產業面的成果績效上應該有機會促成產學合作，建議可再補強。 2. 摘要目前為整體寫成一大段，建議分段撰寫。 3. 缺計畫進度甘特圖。 4. 4.3.1 章節標題「現地整治之管柱試驗」建議改為對應 3.3.2 章節標題「現地整治之管柱模擬試驗」，由於現地模場整治還是在實驗室進行管柱模擬試驗，建議描述得更清楚，以免混淆。 5. 電催化水應該是具有一些自由基的氧化劑，因此有其使用壽命和限制，建議針對電催化水的特性及優缺點再多作補充說明。 6. 若地下水硬度較高，電催化水系統的電極和觸媒是否容易結垢而影響處理功能，可以補充未來針對系統的操作維護上之建議。		1. 感謝委員指教。本團隊於未來 4 個月將全心投入現地模場試驗，並期許有豐碩成果供後人參考；現地模場實際操作及設施設置將在期末報告的部分做更詳細的解說，其參數將納入期末報告並予以解說。 2. 感謝委員指教。本團隊會在期末報告中進行修改。 3. 感謝委員指教與提醒。本團隊擬於期末報告中補充。 4. 感謝委員指教與提醒。本團隊在期末報告中把 4.3.1 章節標題改成「現地整治之管柱模擬試驗」，後續將針對所選擇的加油站污染場地進行實場測試並在期末報告中多加描述。 5. 感謝委員指教。電催化水對土壤進行氧化、還原，迅速高效降解、分解土壤中 TPH。另外，電催化水本身離開水系統一段時間即轉變為一般的水，無二次污染。這部分團隊會在報告中詳細描述。 6. 感謝委員指導與提醒。本團隊往後應用上會測量水質硬度，假如為硬水，會先使用陽離子交換樹脂處理水質後再進入機器中，也可作水質過濾之用。此外，機器的電極也可定期拆卸用酸液保養。	



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

委員二 1. 未檢附研究進度甘特圖；研究進度與規劃進度一致性請檢核。 2. 期中報告展現內容與研究流程大體相符。	1. 感謝委員指教與提醒。本團擬於期末報告中補充。 2. 感謝委員指導。本團隊會以嚴謹態度面對計畫執行。
委員三 1. TPH 經電催化處理後之礦化率為何？是否衍生中間產物？宜進一步分析。 2. 系統之耗能為何？未來應用於現地污染處理是否具經濟性？宜進行量測及分析。	1. 感謝委員指教。由於礦化率需檢測二氧化碳濃度，本團隊在設備上並無法進行這部分的探討；此外，本團隊所使用探討的污染物成分複雜，未能借用儀器直接定性定量，加上推測低碳鏈的碳氫化合物在過程中已被反應。故此，往後可針對相關項目添加相關器材進行研究並尋找相關方法去分析中間產物。 2. 感謝委員指教。電催化水用於實場整治僅需花費電力及實場灌注設備，由模場試驗的結果可推算離地泥漿相每噸的污染土壤需使用 240 度電，現地淋洗灌注三次的耗電量為 15.9 度，若加上其他相關的花費，每噸污染土壤處理操作費用初估在 1.5~2.5 千元。
委員四 1. 本研究計畫內容未提出甘特圖，尚難看出目前執行進度與原規劃之差異。 2. 目前提出之實驗結果，倘有具體之量化數據更容易了解。	1. 感謝委員指教與提醒。本團隊擬於期末報告中補充。 2. 感謝委員指教。本團隊會在期末報告作修正，並量化數據。
委員五 1. 本研發計畫「開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水」為模場型整治技術開發計畫，已完成第二年上半年度研究工作，並如期提出計畫期中成果報告，後續研究工作應可順利進行並於預定期程內完成全案研發工作。 2. 依據研究團隊所提期中成果報告：	1. 感謝委員肯定。本團隊會於期末進行模場測試後，補上剩下添加觸媒後的數據。 2. 感謝委員肯定，本團隊將以嚴謹的態度把剩下本年度計畫進度目標研究與實驗完成，並期許成果豐碩。 3. 感謝委員肯定。本團隊目前由 1 位博士生及 2 位碩士生協同負責，產出碩論乙篇，並已完成研討會投稿。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

「淋洗處理效率，電催化水 TPH 總移除率為 75%，而添加觸媒後的電催化水 TPH 去除率高達 85%；利用自來水水進行污染土壤淋洗，僅能淋洗處理部份土壤表面 TPH，利用電催化水進行淋洗處理，土壤 TPH 濃度因奈米氣泡有效和土壤孔隙 TPH 接觸及自由基氧化作用，可有效提升 TPH 處理成效」，顯示研究團隊所開發之電催化及微氣泡整治技術對於油污染土壤及地下水整治為一具有高污染移除效率之新穎技術；相關研究成果豐碩，有助於提升我國自有土水整治技術能力。 3. 本計畫期中報告所示之執行內容與方式及計畫人才培育成效等，符合預定期程與進度。 4. 如計畫計畫期中成果報告結論所言：「電催化水優勢為氧化力之持續性為芬頓氧化之十倍，可在低操作成本下(不需藥劑添加、不需 pH 調整)達到整治之目標，本計畫驗證 NECW 具有現地整治有機物污染土壤及地下水之潛力及降低石油碳氫化合物污染整治成本之潛力」，建議研究團隊積極朝技術專利申辦及商業化運作推展，以協助加速解決我國土壤及地下水油污染場址整治工作。	4. 感謝委員指教。本團隊期許具有豐碩成果，能給予業者多些整治技術選擇。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

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 審查意見回復對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	☐ 研究型 ☒ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：高志明 NO：C8	
計畫名稱	開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗(二)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 中文及英摘要敘述內容存在差異，建議予以一致。 2. 建議實驗室批次及模擬實驗章節可以強調是針對土壤而非地下水，並額外說明實驗的內容，因為現有的小節主要是合成催化觸媒及氫氧自由基化學探針分析，缺少「處理」試驗的說明；另外，針對現地淋洗方式進行之管柱模擬實驗，試驗設計分別為電催化系統之管柱現地灌注模擬試驗及泥漿攪拌管柱試驗，建議分兩小節來論述，並補充說明兩種處理方式的用意及差別。 3. 針對現地模場試驗，在實驗方法章節裡面宜特別註明現地模場是以灌注井方式處理地下水，而在土壤處理方面是以泥漿攪拌管柱作離地整治，建議都要明確說明，否則易混淆。 4. 在直接氧化 RhB 的實驗中，添加銅觸媒的效果較鐵觸媒佳，因此後續實場建議採用銅觸媒，然而在氧化處理過程中，兩種觸媒都會釋出一定量的銅和鐵，由於銅為地下水及土壤污染之管制重金屬，因此使用鐵觸媒是否較為合宜，請考量。 5. 針對土壤 TPH 之離地泥漿相攪拌試驗，土相 TPH 之移除率應該受土壤		1. 感謝委員指教。本團隊會在期末報告中進行修改。 2. 感謝委員指教與提醒。本團隊擬於期末報告中補充，並且在 3.3.2 和 3.3.3 章節中分別針對土壤中 TPH 的處理技術進行分析以及說明實驗的用意。 3. 感謝委員指教與提醒。本團隊在期末報告 3.4.1 章節中多加描述並且說明實驗方式。 4. 感謝委員指教和提醒。銅確實是地下水及土壤污染之管制重金屬，在實際應用上可能會造成銅濃度稍微升高；鐵不是管制項目，因此在使用上不會有應用上的疑慮。針對此關點而言，在後續應用上鐵的應用性較銅高。 5. 感謝委員指教。在現地或離地的項目同樣使用化學氧化法。並有可能改變有機質含量。若有有機質上升，則需要使用更多的水和氧化劑去處理。在現場土壤以砂質土壤為主，故孔隙相對較高(10^{-5} m/s)，土壤有機質約 0.1~1% 之間。在本計劃中並沒有分析土壤有機質之變化，只有從土壤孔隙和粒徑作判斷這場址之土壤有機質並沒造成太大變化。土壤有機質確實會隨著淋洗氧化劑及氫氧自由基反應所消耗，故此在未來的計劃和實際的應用上也須考量到土壤有機質的部分。	



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

有機質成分及比例影響很大，建議可以針對不同有機質成分比例的土壤進行比較實驗，或許可以得到適合本工法的土壤質地之有機含量。 6. 銅觸媒電催化水初始 pH 值為 6.52，經過電催化後 pH 值上升至 7.99，報告提出在電催化的過程中會產生 OH 自由基，使水的 pH 升高。然而產生 OH 自由基，理論上 pH 值會下降，此處的 pH 升高，可能是土壤經過催化釋出的一些物質導致的，建議再予以評估。 7. 結論過於冗長，建議予以簡化、聚焦。	6. 感謝委員指教與提醒。在電解之後，陽極和陰極之間產物是不一樣的，分別產生氫離子以及氫氧離子，其中陽極則產生氧氣和陰極則產生氫氣。因此 pH 的變化會受到電極中某一邊的水所影響，在實際應用上我們並沒有作離子膜使電極分隔，故此無法完全分辨酸性水和鹼性水，所以現場 pH 變化可能因沒作離子膜分隔，水在混合時造成實驗誤差。 7. 感謝委員指教。本團隊會在期末報告中進行修改。
委員二 1. 報告內容完整。 2. 適用污染場址特徵(包括:污染物質組合、濃度)請完整說明，俾供後續評估參考。	1. 感謝委員肯定，本團隊將以嚴謹的態度完成本年度計畫進度目標研究與實驗，並期許成果豐碩。 2. 感謝委員指教與提醒。本團隊在期末報告 3.4 章節中多加描述並且說明實驗方式。
委員三 1. 文字編輯宜加強，如表 4.3 所列 OH 濃度餘未催化條件為 $2.7 \times 10^{-16} \text{M}$，非 $2.7 \times 10^{-16} \text{M}$。 2. 以電催化水進行實場整治，每噸污染土壤處理操作費用初估 1.5~2.5 千元，具競爭力，但設備費如何宜加以考量，又加入觸媒後費用是否大幅提升?宜進行評析。 3. TPH 於本系統處理後之礦化率為何?是否衍生其他中間污染物?建議後續可再加強研析。	1. 感謝委員指教與提醒。本團隊在期末報告定稿時會多加檢查。 2. 感謝委員指教。本團隊主要比較系統間之操作維護費用。因每個技術的設置價格並不一樣。例如熱脫附則需要數百萬至千萬，但操作維護每噸土至少花一萬，而本系統在操作維護只需花一千至二千。若加入觸媒後則增加新台幣一千左右，仍然需要看處理目標。 3. 感謝委員指教。本研究並沒作中間產品之研究，因本研究主要關注為管制項目 TPH 作為探討目標物，以了解



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

	TPH 之降解效率。根據過去的理論可見中間產物和 TPH 會被自由基氧化和分解，其中中間所產生之醇類和酸類會在反應中斷鏈至烷類。故此理論上中間產物在處理上並不是問題。
委員四 1. 本報告內容所附「110 年度專案成果績效自評表」為期中，宜附上期末績效之結果，俾憑審核。 2. 請問報告第 35 頁所擬之電催化系統之管柱現地灌注 模擬試驗示意圖，有實體之照片可供佐證嗎？(圖 3-11) 3. 報告第 40 頁提及現地模場試驗如圖 3、10 所示，惟 本章節沒有該圖，僅有圖 3-13 現地採樣與添加觸媒的現場示意圖。 4. 報告第 45 頁所提供之甘特圖為預期完成之工作項目，未提供實際完成之結果。 5. 請提供倘實場整治運用此種工法，其整體的運作、需要的設備、會遭遇到的困難等等。	1. 感謝委員指教。本團隊會在期末報告作修正，並量化數據。 2. 感謝委員指教與提醒。本團隊擬於期末報告中補充。 3. 感謝委員指教與提醒。本團隊擬於期末報告中補充並且修正。 4. 感謝委員指教與提醒。本團隊擬於期末報告中修正。 5. 感謝委員指教。本團隊在期末報告 3.4.1 章節中多加描述並且說明實驗方式。
委員五 1. 本計畫「開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗」已完成第二年度現地模場測試與研發工作，順利開發並測試「電催化及微氣泡整治系統」，對於油污染土壤及地下水之整治成效顯著，具有高度商業應用潛力。相關研究方法、流程與成果並已詳列於期末報告。 2. 本案研發工作項目、成果(含論文發表、技術開發及研究生培養等)及期程進度皆符合原提計畫目標及預期。 3. 本計畫開發之「電催化及微氣泡整治油污染土壤及地下水技術」與現行多種傳統整治工法比較，具有高效率、低耗	1. 感謝委員肯定。本團隊期許具有豐碩成果，能給予業者多些整治技術選擇。 2. 感謝委員肯定，本團隊將以嚴謹的態度研究與實驗完成，並期許成果豐碩。 3. 感謝委員指教。本團隊期許具有豐碩成果，能給予業者多些整治技術選擇。 4. 感謝委員建議，本團隊在往後應用在工廠實務上會參照委員的意見進行公安維護



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

能、縮短整治期程等優勢，建議可積極推廣、應用。 4. 「電催化及微氣泡整治油污染土壤及地下水技術」之現地運用，若為運作中工廠(化工廠、儲油場、煉油廠)，建議考量設備之防爆設計，以確保操作營運安全。	



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

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

110 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：110 年 07 月 26 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	國立中山大學環境工程研究所	計畫主持人	高志明
專案名稱	開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

(一) 學術面

目標達成程度 項目			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半 年達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表日期名稱)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	1	0	1		
		(2)研討會論文	1	0	1		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		目前完成實驗，並在結案後半 年投稿完成
		(2)研討會論文					
	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					
B 人才培	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士	1	1	1		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

目標達成程度 項目			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半 年達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表日期名稱)
育		(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

目標達成程度 項目			申請 預 估 數	工作進 度達成 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 出發表日期名稱)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准發明						
		已核准新型/設計						
		合計						
		申請中發明	1	0	0	1		
		申請中新型/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)						



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

項目		目標達成程度	申請 預 估 數	工作進 度達成 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 出發表日期名稱)
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)						



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請 預數	請估 數	工作進 度達成 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)							



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

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。

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

電催化技術為目前較新穎之化學氧化技術，催化過程產生氫氧自由基及奈米微氣泡，藉由氫氧自由基及微氣泡破裂時的能量與水分子作用產生氫氧自由基以氧化分解有機污染物。本團隊已完成創新電催化技術之設計、觸媒微粒製備、理論和反應機制建立及原型機之開發，並已完成實驗室電催化及氧化試驗，獲得實場應用參數。此外，本團隊並實際將原型機(prototype)應用於加油站污染場址，進行模場試驗，並獲得相當顯著的土壤及地下水污染整治成效。本研究團隊參加110年7月舉辦的第十八屆環境保護與奈米科技學術研討會交流相關技術，論文並獲得佳作獎。同時於今年亦產出碩士論文一篇。

產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)

由於油品污染場址需較長之整治時程，若採傳統物理化學整治方法需要投入較高整治經費，而生物處理須考量生物對環境耐受性且整治期程較長。因此，考量在短時間內削減與降解污染物，化學氧化技術在應用上較具發展潛力。本團隊開發之電催化水設備利用電極間高電壓電場，經直流電場改變水分子的結構，經過高壓放電、電催化及電解作用，可快速產生鹼性還原水、酸性氧化水與中性水。電催化程序中將產生氧化力極強之氫氧自由基，可進行有機物污染土壤及地下水的處理。本計畫透過化學氧化法中的電催化技術整治油品污染，並與業界合作將技術進行模場試驗，以評估市場應用可行性。

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

本計畫主要之目的利用電催化系統中高壓電場經由觸媒電極所產生的高氧化性物質(如氫氧自由基、超氧自由基、氯自由基等)進行油污染地下水及土壤的處理。優點包括不需化學藥品添加、不需 pH 調整、操作維護費用低無二次污染及處理速度快等。本技術符合目前國內外推動的現地及低碳之綠色整治要項，可有效降低整治成本，為一種更具經濟效益且突破傳統設計思維之節能及環境友善工法。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

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		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		國立中山大學環境工程研究所					
機構地址		804 高雄市鼓山區蓮海路 70 號					
專案主持人		高志明		職等/職稱		西灣講座教授	
協同主持人		白斌傑		職等/職稱		專案經理	
專案名稱	中文	開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗					
	英文	Development of electrocatalytic and microbubble systems for in situ remediation of oil contaminated soils and groundwater					
	關鍵字	Electrocatalysis、Total petroleum hydrocarbons、Soil contamination、Hydroxyl radical、Microbubble					
執行期程		自民國 110 年 02 月 24 日起 至民國 111 年 02 月 28 日止					
專案主持人		姓名：高志明		E-mail：jkao@mail.nsysu.edu.tw		專線：07-5254413 手機：0935989780	
經費分析總表	專案預估總經費		第一年金額	第二年金額	編列說明		
	1.	人事費用	480,000	528,000	(1~5 項相加之 50% 為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	0	0	(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	932,500	911,600	(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0	9,000	(差旅與租賃費用)		
	5.	雜項費用	6,000	6,000	(1~6 項相加之 5% 為限)		
	6.	行政管理費	141,500	145,400	(1~5 項相加之 10% 為限)		
	專案計畫申請總金額		1,560,000	1,600,000			

專案主持人：

高志明

(簽名及蓋章)

日期：2021/03/30





摘要

石油碳氫化合物(petroleum hydrocarbon)對土壤和地下水供應的污染是一個嚴重而普遍的環境問題。人們越來越重視開發創新技術來清除這種污染，成本高、效率高。這項擬議研究的目的是評估應用納米電解催化水(nano-electrolyzed catalytic water, NECW)通過化學氧化和納米氣泡過程修復石油-烴污染土壤的潛力。NECW 可以改變水分子結構，通過電解催化和電解過程產生鹼性和酸性水。開發的 EC 系統利用直流電施加高壓和高電場來改變水分子的結構。催化電極之間在高壓作用下的放電、電極之間鋪設的催化劑增強的 EC 以及電解反應可以產生用於有機污染物氧化的電解催化水(electrolyzed catalytic water, ECW)。通過在電極之間鋪設獨特的離子分離膜，還可以生產氧化水和酸性水(pH 5)以及還原水和鹼性水(pH 10)，以供進一步應用。ECW 包含不同類型的離子和自由基，包括羥基自由基($\cdot\text{OH}$)，它是最具反應性的自由基，可用於總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)的氧化。我們團隊研發的創新催化劑，可以有效提高羥基自由基的生產效率。此外，在 EC 過程中產生的納米氣泡可以在 ECW 中存在更長的時間，並且它們在破裂後可以連續產生羥基自由基。產生的自由基還可以增強 TPH 的氧化機制。因此，可以獲得長期的羥基自由基產生和持續的污染物氧化效率。我們的研究團隊完成了以下任務：ECW 系統設計、創新催化劑生產和 ECW 原型開發。通過一系列批量 EC 和氧化測試、柱研究和反應器實驗，建立了 EC 系統和納米氣泡的反應和理論以及用於現場規模應用的參數。該原型已成功應用於位於高雄市的 TPH 污染加油站，用於土壤和地下水淨化。

電子順磁共振(EPR)分析結果表明，NECW 含有 $\cdot\text{OH}$ ，其濃度高於未催化的帶狀水。這表明電解催化體系可以有效提高 $\cdot\text{OH}$ 的生產效率。在這項研究中，羅丹明 B (RhB) 被用作檢測 $\cdot\text{OH}$ 的探針。結果表明，NECW 中的 $\cdot\text{OH}$ 濃度遠高於未催化自來水中的 $\cdot\text{OH}$ 濃度。實驗結果表明，電催化水中的 $\text{OH}\cdot$ 濃度範圍為 $6.2\times 10^{-13}\sim 7.4\times 10^{-13}\text{ M}$ ，可以有效地進行 TPH 的氧化降解。

當 RhB 用作化學探針時，結果表明 $\text{OH}\cdot$ 濃度的增加與電流密度呈正相關。催化劑載體實驗結果表明，銅催化劑可在 20 min 內有效提高 TPH 降解效率，土壤中 TPH 濃度由 $27,868\pm 818\text{ mg/kg}$ 下降至 $5,170\pm 140\text{ mg/kg}$ 。30 min 後羥基自由基濃度增加到 $4.0\times 10^{-13}\text{ M}$ ，遠高於鐵為催化劑的濃度。結果表明，隨著催化劑的加入，電催化水中的羥基自由基顯著增加。此外，透過管柱模擬現地整治試驗結果得知 TPH 可有效地被氧化和降解，土壤 TPH 可達到 80% 的去除率，TPH 濃度可降至 1000 mg/kg 以下（監管標準）。結果還表明，處理後水相中的 TPH 也被完全去除，表明產生的羥基自由基可以有效降解水相中的 TPH。

現地整治試驗結果得知，當使用催化劑時，土壤處理效率可達到 TPH 去除率的 85%。此外，還產生了鹼性水，表明在反應過程中產生了羥基自由基。根



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

據研究結果，證實本研究開發的創新電催化水系統能夠有效處理 TPH 污染的土壤和地下水，並在短時間內達到修復的目標。使用電催化水進行現場修復只需要電力和 EC 設備。結果表明，EC 系統的運行需要大約 240 kWh 的電力來修復一噸受污染的土壤。如果加上人力等其他相關成本，每噸污染土壤的修復成本約為新台幣 1,500 至 2,500 元，比傳統的化學氧化和熱處理低五至十倍。

所開發的 EC 系統可有效應用於修復不同環境條件下具有不同特性的有機化學污染介質。這項研究的結果將有助於開發一種創新且經濟的技術來處理 TPH 和其他有機化學污染的土壤和地下水。

關鍵字: 電催化、總石油碳氫化合物、土壤污染、氫氧自由基、奈米氣泡



Abstract

Contamination of soil and groundwater supplies by petroleum hydrocarbons is a serious and widespread environmental problem. Increased attention has been paid for developing innovative technology for cleaning up this contamination costly and efficiently. The objective of this proposed study was to evaluate the potential of applying nano-electrolyzed catalytic water (NECW) to remediate petroleum-hydrocarbon contaminated soils via the chemical oxidation and nanobubble processes. NECW can change the water molecular structure and produce the alkaline and acidic water via the electrolyzed catalytic and electrolysis processes. The developed EC system applies high voltage and high electric field using direct current to change the structure of water molecular. The electric discharges between catalyzed electrodes under the activities of high voltage, enhanced EC by catalysts laid between electrodes, and electrolysis reactions can produce electrolyzed catalytic water (ECW) for organic contaminant oxidation. With a unique ion separation membrane laid between electrodes, oxidized and acidic water (pH 5) as well as reduced and alkaline water (pH 10) can be also produced for further application. The ECW contains different types of ions and radicals including hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which is the most reactive radical and it can be used for organic contaminant [e.g., total petroleum hydrocarbon (TPH)] oxidation. The innovative catalysts developed by our team can effectively improve the production efficiency of hydroxyl radicals. Moreover, the nanobubbles produced during the EC process can exist in the ECW for a longer period of time and they could produce hydroxyl radicals continuously after bursting. The produced radicals can also enhance the TPH oxidation mechanism. Thus, a long-term hydroxyl radical production and continuous contaminant oxidation efficiency can be obtained. Our research team has completed the following tasks: design of the ECW system, innovative catalyst production, and ECW prototype development. The reactions and theories of the EC system and nanobubbles and parameters used for field-scale application have been established via a series of batch EC and oxidation tests, column studies, and reactor experiments. The prototype has been successfully applied at a TPH-contaminated gas station site located in Kaohsiung City for soil and groundwater cleanup.

Results from the electron paramagnetic resonance (EPR) analysis show that the NECW contained $\cdot\text{OH}$ and its concentration was higher than that of uncatalyzed tap water. This indicates that the electrolyzed catalytic system could effectively improve the



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

efficiency of $\cdot\text{OH}$ production. In this study, rhodamine B (RhB) was used as a probe for $\cdot\text{OH}$ detection. Results show that the $\cdot\text{OH}$ concentrations in NECW were much higher than the $\cdot\text{OH}$ concentrations in uncatalyzed tape water. The experimental results show that the $\text{OH}\cdot$ concentrations in the electrocatalytic water ranged from 6.2×10^{-13} to 7.4×10^{-13} M, which could effectively carry out the oxidative degradation of TPH.

When the RhB was used as a chemical probe, results show that the increased $\text{OH}\cdot$ concentrations had a positive correlation with the current density. The results of the catalytic catalyst carrier experiment show that the copper catalyst could effectively improve the TPH degradation efficiency within 20 min, and the TPH concentration in the soils dropped from $27,868\pm 818$ mg/kg to $5,170\pm 140$ mg/kg. The concentration of hydroxyl radicals increased to 4.0×10^{-13} M after 30 min, which was much higher than that using iron as the catalyst. Results indicate that the hydroxyl radicals in the electrocatalytic water had a significant increase with the addition of catalysts. Moreover, results show that TPH can be effectively oxidized and degraded, and more than 80% of TPH could be obtained. Results also show that the TPH in the water phase was also completely removed after the treatment process, indicating that the produced hydroxyl radicals could effectively degrade the TPH in the water phase. The results of the pilot-scale study show that the soil treatment efficiency was around 80%, and the TPH concentration could be reduced to below 1,000 mg/kg (regulatory standard).

The results of the pilot-scale study also show that the soil treatment efficiency could reach 85% of TPH removal when catalysts were applied. Moreover, the alkaline water was also produced, indicating that the hydroxyl radicals were generated during the reaction. According to the results of the pilot-scale study, results confirmed that the innovative electrocatalytic water system developed by this study could effectively treat the soil and groundwater polluted by TPH, and achieve the goal of remediation in a short period of time. The use of electrocatalytic water for field remediation only requires electricity and the EC equipment. Results show that approximately 240 kWh of electricity was required for the operation of the EC system to remediate one ton of polluted soils. If we included the other related costs such as man power, the remediation cost for each ton of contaminated soil was around NT\$1,500 to 2,500, which is five to ten times lower than that of conventional chemical oxidation and thermal treatment.

The developed EC system can be effectively applied to remediate organic chemical



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

contaminated media under different environmental conditions. Results from this study will be useful in developing an innovative and economic technology for the treatment of TPH and other organic-chemical contaminated soils and groundwater.

Keyword: Electrocatalysis, Total petroleum hydrocarbons, Soil contamination, Hydroxyl radical, Nanobubble



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

目錄

摘要	I
ABSTRACT	III
目錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XII
第一章 計畫前言與研究目的	1
1.1. 計畫緣起	1
1.2. 研究目的	1
1.3. 研究優勢	2
第二章 文獻回顧	3
2.1. 油品污染土壤及地下水介紹	3
2.2. MTBE 特性與危害	3
2.3. BTEX 特性與危害	4
2.4. 土壤及地下水整治技術發展趨勢	5
2.5. 現地化學氧化技術介紹	6
2.5.1. Fenton 試劑	8
2.5.2. 過硫酸鹽	10
2.5.3. 羅丹明探針	13
2.6. 超氣態電催化水技術原理	15
2.6.1. 強電場電離	15
2.6.2. 電催化觸媒反應	15
2.6.3. 固定化資材觸媒載體	18



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

2.6.4. 氫氧自由基量測.....	21
2.6.5. 電催化水處理土壤應用範圍.....	22
第三章 研究方法與步驟.....	24
3.1. 電催化水生產器	27
3.1.1. 自由基定性分析.....	27
3.2. 土基本性質測試	29
3.2.1. 土壤孔隙率分析.....	29
3.2.2. 土壤粒徑分析.....	29
3.2.3. 實驗室污染土配置.....	31
3.3. 實驗室批次及模擬實驗	32
3.3.1. 批次試驗.....	32
3.3.2. 管柱模擬試驗.....	36
3.3.3. 離地泥漿相攪拌模場模擬試驗.....	37
3.4. 現地場址背景簡介	38
3.4.1. 現地模場試驗.....	41
3.5. 實驗分析方法	43
3.5.1. 酸鹼值測定.....	43
3.5.2. 羅丹明脫色測定.....	43
3.5.3. 導電度分析.....	43
3.5.4. 氧化還原分析.....	43
3.5.5. 自由基檢測.....	44
3.5.6. 苯與總石油碳氫化合物分析方法與步驟.....	45
3.5.7. 金屬含量測定.....	46



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

第四章 結果與討論	48
4.1. 實驗室土壤基本性質	48
4.2. 批次試驗	49
4.2.1. EPR 氫氧自由基圖譜分析	49
4.2.2. 氫氧自由基產率分析	50
4.2.3. 觸媒反應測試	54
4.3. TPH 管柱試驗	56
4.3.1. 現地整治之管柱模擬試驗	56
4.3.2. 離地整治之模擬試驗	58
4.4. 現地模場試驗	62
4.3.1 現地設井與背景分析	62
4.3.2 離地泥漿相攪拌模場試驗	64
4.5. 催化材料試驗	67
4.6. 成本效益分析	68
第五章 結論與近期規畫	69
5.1. 結論	69
5.2. 未來規劃	70
參考文獻	71



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

圖目錄

圖 2-1 電催化系統構造圖(DA COSTA ET AL., 2016)	16
圖 2-2 使用觸媒氧化物的芬頓反應示意圖(NIETO-JUAREZ ET AL., 2010).....	17
圖 2-3 電催化水氫氧自由基生成機制	18
圖 2-4MS-Fe / H ₂ O ₂ FENTON 系統中 BPA 的降解示意圖(DU ET AL., 2016).....	18
圖 3-1 研究流程	24
圖 3-2 電催化系統應用在污染土壤及地下水現地整治示意圖	26
圖 3-3 電催化系統應用在污染土壤及地下水離地整治示意圖	26
圖 3-4 電催化水實驗單元架構	27
圖 3-5DMPO 結合氫氧自由基.....	28
圖 3-6DMPO 特徵訊號圖(沈俊宏, 2018)	28
圖 3-7 土壤質地三角形(BARMAN AND CHOUDHURY, 2020)	31
圖 3-8 水凝膠固定示意圖	32
圖 3-9 合成複合金屬觸媒流程示意圖	33
圖 3-10RHB 檢量線.....	34
圖 3-11 電催化系統之管柱現地灌注模擬試驗示意圖	36
圖 3-12 泥漿攪拌管柱圖	37
圖 3-13 現地模場平面配置與調查點位置	39
圖 3-14 現地模場井位土層分佈	39
圖 3-15 灌注井與監測井模場位置分布圖	40
圖 3-16 灌注井與監測井土層分佈圖	40
圖 3-17 模場離地泥漿相攪拌示意圖	41



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

圖 3- 18 現地採樣(右)與添加觸媒至機器(左)現場示意圖	42
圖 3- 19 離地泥漿相攪模場照片	42
圖 3- 20 電子順磁共振光譜儀	44
圖 3- 21 DMPO 結合氫氧自由基	44
圖 3- 22 DMPO 特徵訊號(A)DMPO-OH (B)DMPOX (C)DMPO-O ₂ ⁻ ·/HO ₂ ·	45
圖 4- 1 實驗室土壤質地三角形	48
圖 4- 2 以 K ₂ SO ₄ 為背景電解質的 EPR 圖譜	49
圖 4- 3 不同氫氧自由基強度訊號比較	50
圖 4- 4 不同催化電流密度的 RHB 濃度變化分析圖	51
圖 4- 5 未添加觸媒與添加鐵觸媒的 RHB 濃度變化分析圖	52
圖 4- 6 未添加觸媒與添加 TiO ₂ 觸媒的 RHB 濃度變化分析圖	52
圖 4- 7 未添加觸媒與添加銅觸媒的 RHB 濃度變化分析圖(1HR)	53
圖 4- 8 未添加觸媒與添加銅觸媒的 RHB 濃度變化分析圖(30 MIN)	53
圖 4- 9 未添加觸媒與添加觸媒的銅濃度變化分析圖	55
圖 4- 10 未添加觸媒與添加觸媒的鐵濃度變化分析圖	55
圖 4- 11 管柱土相 TPH 濃度分析圖	57
圖 4- 12 管柱液相 TPH 濃度分析圖	57
圖 4- 13 批次實驗攪拌時間土相 TPH 濃度分析圖	59
圖 4- 14 批次實驗攪拌時間液相 TPH 濃度分析圖	59
圖 4- 15 批次實驗攪拌次數土相 TPH 濃度分析圖	61
圖 4- 16 批次實驗攪拌次數液相 TPH 濃度分析圖	61
圖 4- 17 灌注井與監測井示意圖	62



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

圖 4-18 灌注井與監測井土層分佈圖	63
圖 4-19 離地泥漿相攪土相 TPHD 濃度分析圖	65
圖 4-20 離地泥漿相攪模場照片	65



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

表目錄

表 2-1 適用於不同污染物強度之整治技術(SIEGRIST ET AL., 2001)	6
表 2-2 在 DSA 電極上不同參數所產生的能量	14
表 2-3 在 SnO_2 電極上不同參數所產生的能量	14
表 3-1EPR 測試組別	27
表 3-2RHB 測試組別(電流密度測試)	34
表 3-3RHB 測試組別表(鐵觸媒測試)	34
表 3-4RHB 測試組別表(銅觸媒測試)	34
表 3-5RHB 測試組別表(TiO_2 觸媒測試)	34
表 3-6 實驗分析項目	35
表 3-7 淋洗管柱測試組別	36
表 3-8 攪拌時間測試組別	37
表 3-9 攪拌次數組別	37
表 3-10 土壤及水質背景分析檢測結果	40
表 3-11 進度研究進度及完成之工作項目（第二年度）	47
表 4-1 實驗室土壤粒徑分析表	48
表 4-2 實驗室土壤基本性質	49
表 4-3 $\cdot\text{OH}$ 濃度估算表	51
表 4-4 $\cdot\text{OH}$ 濃度估算表	52
表 4-5 $\cdot\text{OH}$ 濃度估算表	52
表 4-6 $\cdot\text{OH}$ 濃度估算表	53



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

第一章 計畫前言與研究目的

1.1. 計畫緣起

儲槽、管線老舊腐蝕失修、地層下陷變動及操作管理不當等原因，導致儲槽、管線破裂毀損，儲槽中儲存物質滲漏污染土壤或地下水，當加油站地下油槽管線因地震或腐蝕造成油品緩慢外洩，污染周圍土壤和地下水，若油品外洩污染到地下水下游，地下水發生污染時，其整治困難度及整治經費相當高，且加油站皆設置於人口稠密之地區，造成整治時程之急迫性。

現地化學氧化技術(In situ chemical oxidation, ISCO)具有短時效性，而不同之整治方法適用之污染區域亦大不相同，當污染場址面積小，污染物濃度高，所需整治時期較短，則適合以 ISCO 作為整治方法的首選。目前新型技術為電催化技術，其電催化水是由具有高能量場的超汽態素流技術產生，在機器中可通過技術控制，可快速產生大量的鹼性還原水、酸性氧化水與中性水，水中包含大量暫態自由基；且水中 pH 值與 ORP 可以任意調整，產生高還原性或高氧化性的水。可將電催化水依被整治土地的性質與整治需求灌溉或是噴灑治土壤。

電催化整治污染土壤主要是依據電催化的強氧化性，強還原性與可調氧化還原電位，將土壤中的有害物質、化學殘留、油污重金屬等物質分解或是氧化還原。即利用普通的自然水，通過電催化設備，經過處理的高氧化性水噴灑到被污染土地上，經過電催化水的一段時間反應，土壤就恢復自然土壤，土壤中殘留污染物被徹底分解，降解，氧化還原，使土壤恢復正常。因此本研究利用過電催化技術現地整治受污染之地下水，並經由氧化/還原降解污染物，進而達到整治目的。

1.2. 研究目的

利用電催化技術針對土壤及地下水目標污染物降解進行探討。本研究之目標污染物為[benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX)]以及總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)，規劃批次氧化試驗及現地的模場試驗。主要藉由電催化技術產生氧化/還原水為氧化劑，以批次氧化試驗方式探討氧化劑對 BTEX 以及 TPH 之去除效率，提供污染場址實施灌注所需的參數，並驗證電催化技術於實場整治的可行性。

- (1) 利用電催化技術做為整治工法，進行基質基本特性分析及穩定性試驗，以了解技術應用上可能發生之情形與處理 BTEX 以及 TPH 之可行性；
- (2) 利用電催化系統進行批次試驗，以較佳比例進行管柱模擬試驗，觀察處理過程中污染物降解及傳輸情形，並將操作參數作為實場運用參考依據；



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- (3) 合成催化金屬觸媒並結合固定化技術，利用於電催化系統中進行目標污染物去除試驗，藉由處理效益以探討固定化觸媒應用之可行性；
- (4) 利用電催化系統結合較佳實驗參數，實際運用於受油品污染之現地模場進行整治，定期分析其基本水質參數以及土壤與地下水目標污染物降解情形，以評估實際處理成效；
- (5) 將模場現地試驗佐證批次試驗之可行性與應用性，作為整治土壤及地下水油品污染物場址之參考及設計規劃依據。

1.3. 研究優勢

利用電催化系統中高壓電場經由觸媒電極所產生的高氧化性物質，如氫氧自由基(hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$)、超氧自由基(superoxide, O_2^-)、氯自由基等進行油污染地下水及土壤的處理。其優點包括不需化學藥品添加、不需 pH 調整、操作維護費用低及處理速度快等。電催化過程產生之微/奈米氣泡高氧水及酸性和鹼性水，可做為現地土壤復育之添加及調整液，故其有較廣之應用範圍，可達到同時處理土壤與地下水之目標。此外，微/奈米氣泡亦將具有持續穩定上升及緩慢破裂產生高能量及自由基之潛力，較傳統氧化法具有更持久之氧化效果。利用電催化技術整治土壤及地下水其效益及優勢如下：

(一) 目標效益

- (1) 降低油污染地下水及土壤處理費用；
- (2) 增進處理污染物速度及處理時效；
- (3) 減少整治對環境造成之二次污染問題。

(二) 應用優勢

- (1) 電催化系統易於現地組裝，僅需電力與現地處理裝置之初設經費，比起傳統化學氧化可有效降低整治成本；
- (2) 電催化水於地下水中擁有較長的反應時間，可有效傳輸至較廣的範圍；
- (3) 電催化過程產生之微氣泡高氧水及酸性和鹼性水，可做為現地土壤復育之添加及調整液，故其有較廣之應用範圍；
- (4) 目前本計畫用於現地處理的費用及時間皆優於目前市場上之工法；
- (5) 電催化水可同時處理土壤與地下水之目標；
- (6) 電催化系統不需化學藥品添加、不需 pH 調整，環保署積極推動永續綠色整治，本技術符合此綠色整治概念



第二章 文獻回顧

2.1. 油品污染土壤及地下水介紹

土壤及地下水被燃料油、汽油、柴油及其他油品(petroleum hydrocarbons)所污染是一個愈趨普遍且嚴重的問題。油品污染之主要來源包括地下儲油槽(underground storage tanks, USTs)漏油、油管破裂、及地面油品意外洩漏等。在美國有三百萬以上的儲油槽，據估計有 35%的儲油槽可能在漏油(Apul et al., 2016; Kim et al., 2015)；在台灣，油品污染亦是主要的土壤及地下水污染來源。根據民國 109 年之統計資料顯示，國內加油站總數共 2,486 座，其中中油所屬之加油站為 604 座，其他民營加油站為 1,882 座(經濟部能源局, 2020)。

油品中之主要組成包括 TPH、汽油添加劑-甲基第三丁基醚(methyl tertiary-butyl ether, MTBE)、BTEX 及 TMB(1,2,4-trimethylbenzene 及 1,3,5-trimethylbenzene)均會對人體造成危害。當油品洩漏因溶解度低的特性，會經由土壤逐漸滲入含水層，形成非水相液體(non-aqueous phase liquids, NAPLs)，再緩慢溶解至地下水中，因此總石油碳氫化合物污染被認為是嚴重的生態和公共健康問題。石油碳氫化合物洩漏至土壤後，會迅速的滲漏至地下水中，並形成一範圍廣大之污染團，增加整治上之困難(Wade et al., 2016)。在台灣亦有約 30%之用水來源為地下水(楊佳琦, 2014)，因此對於地下水資源的保護極為重要。根據環保署 109 年統計資料顯示，公告列管控制場址共計 15 場次面積約 27.9 公頃，其中加油站占 9 場次約 2.0 公頃、儲槽占 2 場次約 6.6 公頃、工廠占 2 場次約 4.6 公頃及其他區域占 2 場次約 14.6 公頃；公告列管整治場址共計 14 場次，總面積約 22.3 公頃，其中包含加油站 8 場次、工廠占 3 場次及其他區域占 3 場次(行政院環保署土壤及地下水污染整治基金管理會, 2020)，是故對土壤及地下水資源的保護與土壤及地下水污染之整治已到了刻不容緩的地步。

2.2. MTBE 特性與危害

MTBE 是高揮發性有機物，在大氣中可完全以氣相狀態存在，會與·OH 反應，MTBE 在大氣中之衰減很快，其在大氣中的半衰期一般只有幾天(約為 5.6 天)，由於醚類無法接受波長大於 290 nm 之光波故直接光解非其重要反應。MTBE被廣泛用作油品添加劑來增加辛烷值及提高燃燒效率以減少空氣污染，其添加於油品中比例可高達 15%。近年來許多國家已經明文規定禁止使用，但因過去的大量使用造成的意外洩漏，造成土壤及地下水遭受污染 (De Sousa, 2015; Facetti et al., 2018; Huang and Kao, 2016; Vaezihir and Azizan, 2019)。MTBE 具有高水溶性(> 5 g/L)及低吸附等特性，不易吸附在土壤或底泥中，因此於環境中容易造成傳輸移動，在地下水層中之傳輸速度較其他汽油主要成分為快(Careghini et



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

al., 2015)。於環境中相較於其他汽油之主要成分，MTBE 本身分子構造穩定，作為電子供給者被微生物代謝分解的是相對較少的，導致在環境中之生物分解性較低 (Li et al., 2015; van der Waals et al., 2018)，當 MTBE 受微生物降解共代謝會產生三丁醇 (tert-butanol, TBA) 和甲醛(formaldehyde)等中間產物。MTBE 已被列為潛在的致癌物(Hu et al., 2016; Ma et al., 2017b; Qin et al., 2016)，其對毒性機制包含對細胞的線粒體膜和溶酶體膜造成損傷(Ma et al., 2017a)。MTBE 的特性使其不易自水中移除，一些環境復育技術曾被使用來去除水中的 MTBE，但大多數處理效果不佳且費用偏高(Fang et al., 2018)。

2.3. BTEX 特性與危害

BTEX 為揮發性有機化合物(volatile organic compounds,VOCs)包含苯、甲苯、乙苯及二甲苯，BTEX 主要存在於石油產品或化工原料中，苯是最早被應用的化學物質，過去常被廣泛的被當溶劑使用，尤其是用於塗料和橡膠的製造，但隨著苯的毒性被發現對人體有致癌性後，目前除了少數石化業應用外在溶劑，應用方面已受到限制。苯進入環境之途徑為三種：(1) 天然儲置場的滲出水；(2) 人類經濟活動與不當棄置；(3) 石油的運輸與貯存等，一旦進入土壤環境中，會阻隔土壤水分及氧氣的傳輸，使土壤呈現還原狀態，進而降低土壤微生物之活性(Fayemiwo et al., 2017; Poi et al., 2017)。若是進入植物體內，會對其胚芽產生毒害，而使植物發生生理遲緩甚至不發芽的情形，致使作物產量降低。除此之外，更可能進一步藉由傳輸或擴散等機制進一步污染地下水源。若長時間低濃度暴露於苯很可能與急性骨隨白血病聯想在一起，主要的職業暴露來源是燃料供應工業、石油精煉廠、分裝廠和加油站；加油站作業人員苯的暴露濃度通常低於目前管制標準 1 ppm。苯已被國際癌症研究局 IARC (International Agency for Research on Cancer, IARC)宣佈確定為人類致癌物，長期(45 年)暴露於苯 1 ppm 的環境下的人，其血癌致死率為未暴露之族群之 1.76 倍。甲苯是一種澄清、無色的液體，具有明顯的味道，常與苯、二甲苯添加到汽油中。甲苯會從原油與妥路香脂(tolu)樹自然散發出來，也是以原油提煉汽油與其他燃料、以煤製造焦煤與製造苯乙烯過程中產生的副產品。甲苯對健康的影響以腦部最為受關切，甲苯會引起頭痛、恍惚與喪失記憶；是否會引起這些腦部症狀視其暴露量與暴露期的長短而定 (Borhani and Noorpoor, 2017; Cruz et al., 2017; Dai et al., 2017; Soni et al., 2018)。

乙苯為無色液體，具芳香味，刺激味，似汽油味，通常用於製造苯乙烯(styrene)的前驅物質、合成橡膠的製造、汽車及航空燃料成分等，長期強烈暴露可能使腎臟、血液和睪丸受影響。而長期皮膚接觸，可能引起皮膚炎、皮膚紅、掉頭髮和皮膚龜裂，嚴重可影響影響循環系統，神經系統，生殖系統和呼吸系統(Borhani and Noorpoor, 2017; Soni et al., 2018)。二甲苯為澄清、無色的液



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

體，二甲苯由三種同分異構物(isomers)所組成，包括鄰-二甲苯(ortho-xylene)、間-二甲苯(meta-xylene)及對-二甲苯(para-xylene)，可溶於酒精、乙醚及有機溶劑中，不溶於水。二甲苯經由呼吸道吸入後，約有 55-65%會滯留於肺中，皮膚接觸也是二甲苯曝露吸收的途徑之一，大面積皮膚接觸會造成全身性中毒，二甲苯暴露於人體接觸後，70%以上會經由代謝排除，少於 10%會經由原形物呼出體外。

2.4. 土壤及地下水整治技術發展趨勢

為了讓民眾以及世代子孫有著舒適健康的生活品質，對於土壤之保護及其污染的整治，已到了刻不容緩之地步。民國八十九年二月二日「土壤及地下水污染整治法」公佈實施後，使得我國土壤及地下水之整治工作邁向一個新的紀元。未來在舊有污染場址不斷的被發現，而新污染場址持續增加的情形下，整治工作勢必日趨繁重。

在土壤及地下水污染整治法的立法理念中明確指出，當土壤及地下水的污染物濃度達到土壤污染的管制值時，該場址予以公告為控制場址，而當控制場址經初步評估後，如有危害國民健康和生活環境之虞者，經在地主管機關報請中央主管機關審核後公告為整治場址。目前被公告為整治場址之數目有日趨漸增的現象，如此一來更可突顯出尋求最適合的土壤污染整治技術時為當務之急的研究趨勢。在許多不同的污染場址整治工程中，通常所遭遇到的二個主要的問題為：(1) 合適的技術不易尋找；(2) 在特定場址條件下，評估與選擇各種不同技術的法則不易建立。為了推動新穎土壤及地下水整治技術之發展，美國環保署在 1986 年運用了超級基金成立了(Superfund Innovative Technology Evaluation Program, ITE Program)，其內容共包括三部份：技術示範計畫、新穎技術開發計畫、量測與監測技術。污染場址整治技術可依受污染土壤或地下水之取出與否、整治機制、處理程度差異及待整治之污染物濃度分類，受污染土壤或地下水之取出與否可分為現地方法(in-situ)及離地方法(ex-situ)；依整治技術所使用之機制歸屬可分為物理化學方法、生物方法、熱處理方法等；依其對污染物之處理程度差異可以分成不移動化或阻絕技術(immobilization/Isolation)、破壞性技術(destruction)、分離濃縮技術(concentration/separation)、毒性/移動性降低技術(toxicity/mobility reduction)等；依待整治之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)整治技術等 (Caetano et al., 2017; Dineen et al., 2019; Falciglia et al., 2016; Heely et al., 2018; McWatters et al., 2016)，若考慮前述現地整治技術，針對不同污染物濃度與強度之整治技術可以整理如表 2- 1，其中在污染源區域整治方式，主要是應用物理、化學或熱方法加強回收或現地破壞之方法，包括油液回收(free product recovery)、界面活性劑或共溶劑熱加強回收



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

(surfactant or cosolvent recovery)、蒸氣注入回收(steam flushing recovery)、熱加強回收(heat enhanced recovery)及化學氧化法(chemical oxidation)；在污染團中心區的整治方法，則包括空氣注入(air sparging)與土壤氣體抽取法(soil vapor stripping)、工程生物整治法(engineered bioremediation)、化學氧化法及化學還原(chemical reduction)等(Apul et al., 2016; Azubuike et al., 2016; Beshia et al., 2018; Chen et al., 2017a)；污染團邊緣區的整治方法則包括有監測式自然衰減法(monitored natural attenuation)、工程生物整治法、化學氧化法、化學還原法及透水性反應牆(permeable reactive wall)等 (Freidman et al., 2017; Mumford et al., 2015)。

表 2-1 適用於不同污染物強度之整治技術(Siegrist et al., 2001)

污染源區	污染團中心區	污染團邊緣區
(source zone)	(core zone of the plume)	(distal zone of the plume)
油液回收	空氣注入與土壤氣體抽取法	監測式自然衰減法
界面活性劑	工程生物整治法	工程生物整治法
共溶液沖洗回收	化學氧化法	化學氧化法
蒸氣注入回收	化學還原法	化學還原法
熱加強回收	-	透水性反應牆
化學氧化法	-	-

2.5. 現地化學氧化技術介紹

現地化學氧化技術可在現地分解和破壞石油碳氫化合物，和其他整治技術比較，污染物可在短時間內削減與降解。其原理係將氧化劑送入到地下土壤及含水層中，以轉換目標污染物(contaminants of concern, COC)，並降低其質量、移動性及/或毒性的方法(Baciacchi et al., 2014; Ji et al., 2017; Li et al., 2018)。該法方可單獨使用，並且可與其他處理方法合併使用，與其他整治方法比較，具有以下的優點：整治成本降低、減少處理時間、減少開挖與處理土壤費用及處理污染區不會影響地面結構物的能力(Chen et al., 2016)。ISCO 法最適用於高濃度地下水污染團區，若用於低污染團區時，必須考慮成本問題。

目前有幾種化學氧化劑以使用於各污染場址中。目前應用處理污染物之氧化劑包括有 Fenton 試劑、臭氧(ozone)、過錳酸鹽(permanganate, KMnO_4)及過硫酸鹽(persulfate)。現地化學氧化法的適用範圍非常廣，不論是污染源區或污染團區，均有其潛在應用性，但必須注意注入之劑量，以免對於現地微生物生態造成影響 (Apul et al., 2016; Xu et al., 2017)。於現場探勘時，水文地質條件是相當重要的評估因素，因為此因素常現制著化學氧化劑是否能有效與污染團接觸。一



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

一般而言，化學氧化劑不易灌入含大量石油污染物之均質或非均質之低滲透性土壤。

現場氧化劑的氧化速率受許多因素之影響，包括溫度、酸鹼值、污染物濃度、催化劑、副產物、背景水質及有機物等(Srivastava et al., 2016)。化學氧化劑若應用於土壤，容易造成有機物與污染物競爭氧化劑的情況發生，因而造成氧化劑之損失，進而增加整治費用。不同化學氧化技術適合不同之水文地質條件，例如，Fenton 試劑不適合用於含有碳酸鹽的地下水。因其試劑與污染物反應前，碳酸鹽離子會先與 Fenton 試劑產生反應。相較之下，在含有碳酸鹽礦物質的污染場址中，使用高錳酸鉀氧化劑較為恰當。

在污染場址的整治策略，主要為提升原地區及污染團周圍的自然衰減現象，因此整治策略可以考慮化學氧化技術。因為很多化學氧化技術也可以提供微生物進行生物降解污染物時，所需之溶氧量。另外，這些技術可能也迫使電子接受者氧化(如要硝化的氮或要硫酸鹽處理的硫化物)，然後被兼氣之微生物使用進而降解污染物。有關影響現地化學氧化之優點分述如下：

- (1) 污染物可現地處理；
- (2) 迅速破壞降解污染物；
- (3) 沒有明顯的廢棄物產生(VOC 氣體產量少)，但 Fenton 試劑除外；
- (4) 一些氧化劑能使 MTBE 完全氧化；
- (5) 可降低操作和監測的成本；
- (6) 促進自然衰減和剩餘碳氫化合物之好氧和厭氧的生物分解；
- (7) 氧化技術之現場施工，對整體環境影響不大。

ISCO 之限制有下列幾點：

- (1) 初設成本較高；
- (2) 在低滲透性污染土壤，化學氧化劑可能不易接觸污染物，造成處理效果降低；
- (3) Fenton 試劑易產生大量的爆炸氣體，需其他適當的系統(如：SVE)與 Fenton/過氧化氫共同實施；
- (4) 經化學氧化處理後，污染團成分可能改變；
- (5) 易造成健康和 safety 疑慮；
- (6) 技術上不易將污染物分解至背景值或更低之濃度；



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- (7) 化學氧化劑與土壤/基岩等物質產生反應時，易造成化學氧化劑之耗損。

由以上各種現地整治方法比較得知，大多數之整治方法，皆需要較長的整治時期，且不同之整治方法適用之污染區域也大不相同，僅有現地化學氧化技術適用於各種污染區域之整治。當污染場址為加油站時，其場址面積小，污染物濃度高，所需整治時期較短，因此 ISCO 則為首要選擇。

2.5.1. Fenton 試劑

芬頓反應是一種環境修復技術，用於去除土壤、沉積物和污泥中的有機和無機污染物和/或突發污染物。該方法也可用於任何類型的固體多孔材料。由於施加電場，土壤中的電動 (EK) 修復過程會導致水、離子和帶電粒子移動(Fardin et al., 2021)。換句話說，土壤的電修復涉及使直流電通過適當位置和分佈的電極之間的土壤。在電動 (EK) 修復過程中，將兩個電極（陽極和陰極）插入陽極液和陰極液池中，然後通過低強度的直流電，在土壤樣品中產生電場，從而導致水、離子、極化的有機物質，基於離子和帶電粒子的兩種主要傳輸機制，帶電粒子向帶有相反電荷的電極移動。鑑於烴類污染物的理化性質與重金屬等離子的理化性質不同，很明顯，電動 (EK) 修復鑽井廢棄物的操作條件與重金屬污染的土壤不同(Nasiri et al., 2020)。EK 修復中的兩種主要傳輸機制是電滲透和電遷移。一般來說，包括 TPH 在內的碳氫化合物污染物是疏水性的，這意味著它們不溶於水；另一方面，它們既不是帶電離子，也不含電離分子。因此，電遷移不能被認為是含有此類有機污染物的土壤的有效傳輸機制。當離子向帶有相反電荷的電極移動時，水分子也因摩擦力而隨之移動。另一方面，由於粘土顆粒的負表面電荷，正離子和水分子的運動朝向負極（陰極），這被認為是稱為電滲流 (EOF) 的主導流。因此，EOF 被認為是電動 (EK) 修復過程中從土壤中去除烴類污染物（如 TPH）的主要機制。EK-Fenton 是一種有效的原位精煉方法，當一個地區的大量土壤受到污染時，無需提取即可使用，尤其是粘土等滲透性低的細粒土壤。由於芬頓法在低滲透性土壤中的應用受到限制，同時也限制了分解化合物產生的羥基自由基，因此該方法與電動 (EK) 修復的結合提高了效率(Bocos et al., 2015)。

過氧化氫(hydrogen peroxide, H_2O_2)可和亞鐵反應製成 Fenton 試劑，其中 H_2O_2 會分解成 $\cdot OH$ ，進而破壞有機物中的 C—H 鍵。Fenton 法對於許多溶劑，如含鹵素烴類、酯類、芳香族及農藥均有相當效果。Fenton 法之優點在於鐵與 H_2O_2 均便宜且毒性低，氧化反應迅速。Fenton 試劑是最早使用的試劑，在 1986 年於美國麻州 Orchard Park 一個甲醛洩漏場址應用。 H_2O_2 常添加酸以及亞鐵形成



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

Fenton 試劑，Fenton 試劑形成後，會產生 $\cdot\text{OH}$ ，具有非常高的氧化能力(氧化還原電位 $E_0 = 2.80$ Volts)， H_2O_2 在水溶液中，除會與亞鐵離子產生反應外，也會產生自解反應產生氧氣與水，並放出熱(Asghar et al., 2015; Shi et al., 2018; Srivastava et al., 2016)。一般 Fenton 試劑產生自由基的反應式如下。

Fenton 反應的機制如下：



在水溶液中有機物存在時， $\cdot\text{OH}$ 之反應為：



其中產生之 $\text{R}\cdot$ 自由基可能進行如下多種反應：

直接與鐵離子進行氧化反應生成產物



聚合作用(dimerisation)



與 $\cdot\text{OH}$ 形成醇類



再還原成 RH



有氧氣存在時可能形成過氧化物





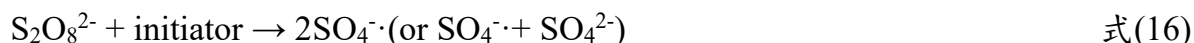
開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗



雖然 Fenton 法之通用 pH 值可至中性附近，但若控制在 pH 值 2 至 4 間，較有利於 $\cdot\text{OH}$ 的形成，因此若注入酸性液體控制 pH 值，需思考對生態系統的影響。 H_2O_2 會產生氧氣以及熱，並曾經造成爆炸與火災，甚至在 11% 濃度時即會造成地下水沸騰的情形。其他 H_2O_2 應用時主要缺點包括會有無效性反應(即土壤需氧量(solid oxygen demand, SOD)、適用 pH 值範圍小(介於 3-5 之間)、視場址條件而定，產生的自由氫會被 CO_3^{2-} 與 HCO_3^- 捕捉等。此外，氧化劑、鐵、酸以及穩定劑等須同時輸送。在副產品部分， H_2O_2 很容易分解成水及氧氣，會造成溶解的揮發有機物隨氧氣逸散到大氣中(Huling et al., 2012)，甚或會造成壓力的累積，但相對而言，由於氧氣的增加，可促進好氧性生物分解活動。

2.5.2. 過硫酸鹽

利用過硫酸鹽當做氧化劑是目前新發展出來的現地化學處理程序(Chen et al., 2019; Solano et al., 2018)。目前市面上可得之過硫酸鹽包括過硫酸銨(ammonium persulfate)、過硫酸鈉(sodium persulfate)及過硫酸鉀(potassium persulfate)。由於過硫酸鉀溶解度(6%)較過硫酸鈉低(40%)，且添加銨鹽會導致氨於地下水中產生，因此過硫酸鈉應用於現地化學氧化最為普遍(Liang and Chen, 2017)。過硫酸鹽雖為一強氧化劑，但其破壞有機污染物之速率較為緩慢。然而，當過 SO_4^{2-} 藉由熱或過渡金屬離子(如亞鐵、銀、銅等)活化後(Dobosy et al., 2018; Park et al., 2016; Santos et al., 2018)，將產生氧化力更強之硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)如式(16)及式(17)：



當 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 與有機物反應時，可將有機物轉化為二氧化碳及水：



二價鐵為一常用之活化物質，利用二價鐵離子活化過硫酸鹽之反應如下：



總反應式為：



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗



適用於過硫酸鹽氧化法處理之污染物包括 PCE、TCE、二氯乙烯(dichloroethylene, DCE)、氯乙烯(vinyl chloride, VC)、BTEX、CB、phenols、1,4-dioxin 及 MTBE。此外，PAHs、爆炸性物質及農藥亦可利用此法處理，但效果較不如前述污染物好(Hayat et al., 2019; Rasoulifard et al., 2015)。過硫酸鹽具有以下之優點，使其成為極具潛力之化學整治方法(Chen et al., 2017b; Matzek and Carter, 2016; Teel et al., 2016)：

- (1) 過硫酸鹽較過氧化氫及臭氧穩定，使其於地表下可傳輸更遠，並有較長之作用時間；
- (2) 若地表下存在有充足之過渡金屬元素，則無需另外添加金屬即可活化過硫酸鹽；
- (3) 相較於過錳酸鹽，過硫酸鹽較不傾向與土壤中的有機物反應，因此較適用於有機物含量高的土壤；
- (4) 相較於過錳酸鹽，過硫酸鹽對苯的氧化速度快，因此適合處理汽油洩漏之場址。

研究結果顯示，1.0 及 20.0 g/L 劑量之過硫酸鹽，在不同場址未受污染含水層中的半衰期介於 2-600 天之間(Sra et al., 2010)。由上可知，過硫酸鹽為一較為長效性之氧化劑，且其不傾向與土壤中的有機物反應之特性亦使得過硫酸鹽應用時所需之藥劑量較其他氧化劑為低。因此，過硫酸鹽氧化法之使用除了可有效去除污染物外，亦可降低污染場址整治之成本。

過硫酸鹽與有機污染物間共同進行化學反應過程中，同時發生三種現象，分別為過硫酸鹽的自解與有機污染物反應所耗用之過硫酸鹽量及去除有機污染物後所氧化成 CO_2 ，而過硫酸鹽的反應速率常數受溫度、pH 值、活化劑、水中離子以及氧化劑與有機污染物的濃度值等所影響。

(1) 過硫酸鹽在水中光分解

UV 光最常被用來分解過硫酸鹽產生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，過硫酸鹽之光解作用中發現 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可穩定於酸鹼溶液中。當 $\text{pH} > 8.5$ 時，過硫酸鹽則快速分解且於 $\text{pH} 10.7 - 10.8$ 時分解殆盡。隨著氧氣的存在，過硫酸鹽的降解速率是緩慢的，且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 會轉變為 $\cdot\text{OH}$ (Tian et al., 2018; Xie et al., 2015; Zeng et al., 2016)。

(2) 溫度的影響

過硫酸鹽在一般溫度下，未具有強氧化效果。其通常伴隨著溫度提高、UV 或活化劑等方式啟動生產自由基的機制。然而，當溫度過高時，過硫酸鹽自身



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

分解速率可能快於有機物。水中含有足量之過硫酸鹽，且環境中酸鹼值控制在合適範圍及 90–100 °C 條件下，水中有機物可在幾分鐘內完全被過硫酸鹽氧化，並且發現第一部份的氧化反應約有 70% 有機物轉化為 CO₂，反應動力學呈一階反應，第二部分氧化出現二階反應，反應動力學與過硫酸鹽濃度與有機物質濃度有關(Matzek and Carter, 2016; Miao et al., 2018)。方程式如式(7)及式(8)：

$$d[S_2O_8^{2-}]/dt = -k_0[S_2O_8^{2-}] - k_3Z[S_2O_8^{2-}][M] \quad \text{式(22)}$$

$$d[M]/dt = -k_3Z[S_2O_8^{2-}][M] \quad \text{式(23)}$$

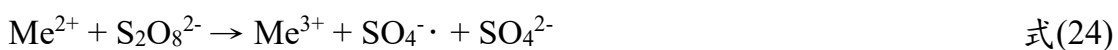
式中 k_3 為過硫酸鹽氧化有機質之速率； Z 為過硫酸鹽與污染物之莫耳比； M 為有機物濃度。

(3) 酸鹼值的影響

過硫酸鹽與有機物進行氧化降解作用時，反應過程亦會受 pH 值之影響。在鹼性條件下，過硫酸鹽氧化有機物質的速率較慢於酸性條件下。文獻指出，增加 pH 值會降低過硫酸鹽與甲基第三丁基醚(MTBE)之反應速率，其結果可能由於 $SO_4^{\cdot-}$ 與 $\cdot OH$ 會立即和氫氧離子(OH^-)起反應而消失。研究發現，在強酸(pH 1.2)的條件下，菸鹼酸(nicotinic acid)的去除率會比在鹼性環境(pH 12)下要來的快，但卻比中性條件(pH 5)下來的慢，因此環境中的 pH 值範圍若極酸或極鹼狀況下，對過硫酸鹽的氧化作用皆無顯著之助益。

(4) 金屬活化的影響

帶有二價金屬離子可做為電子提供給活化過硫酸鹽之介質，並在常溫下產生 $SO_4^{\cdot-}$ ，其方程式可如式(24)與式(25)所示：



公式中，Me：金屬活化劑。

文獻曾利用銀與銅活化過硫酸鹽，氧化自然水體中污染物，實驗結果發現水中有機物質可被完全氧化，且利用銀活化過硫酸鹽比銅與鐵活化較果佳(Liu et al., 2016; Zeng et al., 2016; Zhou et al., 2019)曾利用二價鐵離子活化過硫酸鹽氧化 TCE，結果證明金屬離子可產生活化反應。而二價鐵濃度增加時，過硫酸鹽之分解速率增加，但 TCE 之分解減少。氧化 TCE 過程中所產生之 OH^- 及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、其他中間有機產物及過量之金屬活化劑，皆可能抑制 $SO_4^{\cdot-}$ 之反應。

(5) 離子的影響

過硫酸鹽在地表下的反應，常受到自由基清除劑的影響，其中 Cl^- 及 CO_3^{2-} 是



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

地表下常見之自由基清除劑。研究結果顯示，在中性、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 濃度 0-9.20 mM 的條件下，TCE 被過硫酸鹽氧化去除的效率雖不會受到 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 之影響，但 TCE 降解速率隨著 CO_3^{2-} 的濃度及 pH 升高而降低(Liang et al., 2007)。 Cl^- 濃度低於 0.2 M 時，TCE 的降解並不會受到影響；但當 Cl^- 濃度高於 0.2 M，TCE 的降解速率會隨 Cl^- 濃度升高而降低。以 SO_4^{2-} 去除農藥達有龍(diuron)之研究中發現，地下水中陰離子抑制達有龍降解之程度依序為 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ (Tan et al., 2012)。研究報告指出，在中性 pH 條件下，鐵活化並不會受到 Cl^- 及 HCO_3^- 的影響； Cl^- 的存在會加強鹼活化效果，而 CO_3^{2-} 之效果更佳；熱活化則會因 Cl^- 的存在增強，但 HCO_3^- 則不會有影響(Bennedsen et al., 2012)。在 pH 2 的條件下，鐵活化過硫酸鹽去除 PCE 會受到顯著的影響，在 Cl^- 濃度 28 mM 以下，雖然反應速率降低，但總去除效率並未受到影響。 Cl^- 及 CO_3^{2-} 類造成的影響可能包括反應性的 Cl^- 及 CO_3^{2-} 物種的直接攻擊或催化出鏈鎖增殖反應，形成更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。研究結果顯示， Cl^- 及 CO_3^{2-} 類對過硫酸鹽活化之影響扮演極重要之角色，且不應該完全將其視為自由基清除劑。

2.5.3. 羅丹明探針

羅丹明 B (RhB) 是一種重要的水溶性吡啶有機染料，在工業上被廣泛用作著色劑，以及生物和分析化學中的熒光染料。然而，RhB 對動物和人類具有生殖和發育毒性、神經毒性和致癌性(Geng et al., 2019)。傳統的方法如分光光度法、色譜法和熒光法已被用於 RhB 的定量檢測。然而，這些技術通常需要複雜且昂貴的儀器，耗時且不適合原位檢測。相比之下，羅丹明 B (RhB)電化學檢測方法簡單、成本低、靈敏度高、選擇性好、原位實時檢測等優點。帶正電荷的 RhB 容易通過靜電相互作用塗覆在帶負電荷的表面上。

其中 pH 5.0 作為 RhB 檢測的最佳 pH。隨著 pH 值的增加，RhB 的 E_p 線性向負方向移動。該電極響應的線性回歸方程為 $E_p = -0.0662 \text{ pH} + 0.975$ ($R^2 = 0.993$)，斜率 (-66.2 mV pH^{-1}) 暗示在 RhB 的電化學氧化中參與了相同數量的電子和質子(Zhu et al., 2016)。RhB 的 I_p 隨著溶液 pH 在 3.0-5.0 範圍內的增加而增加，而當 $\text{pH} > 5.0$ 時觀察到略有下降(Zhu et al., 2018)。

電子轉移電阻 (electron transfer resistance, R_{ct})，它控制著電極界面氧化還原反應的電子轉移動力學。添加氯化鈉的反應中，由於生成的氯/次氯酸鹽與染料分子之間的反應，當將 NaCl 添加到兩個電極時，電化學降解過程中 RhB 的脫色速率要好得多。該觀察結果可歸因於活性氯的電氧化，其中溶液中存在的 Cl^- 的直接陽極氧化導致在陽極原位產生氯(Cl_2)，然後形成溶解的游離氯物質，這有助於更好地降解溶液中的染料和其他有機物質。間接電化學作用意味著對含有



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

氯離子的廢水施加電流以將其轉化為氯/次氯酸鹽。

RhB 的濃度隨時間呈指數下降，降解速率以下方程表示，文獻中發現脫色行為與偽一級動力學非常吻合(Feng et al., 2019)。根據式(34) $\ln(C_0/C_t)$ 的繪圖斜率計算速率常數 k 。

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad \text{式(26)}$$

其中， C_0 和 C_t 分別是開始和隨時間 t 時溶液 RhB 濃度 (mg L^{-1})， $k_{app} (\text{min}^{-1})$ 是觀察的速率常數。

根據文獻的計算在 40 mA cm^{-2} 電流密度下，通過 DSA 陽極氧化在 $k = 0.079 \text{ min}^{-1}$ 下實現最快的 RhB 去除(Baddouh et al., 2018)。同時計算電能效率，因這決定電化學去除廢水中有機化合物可行性的關鍵因素之一。根據 RhB 的降解遵循準一級動力學， E_{EO} 則為將 1 m^3 水中污染物濃度降低所需的電能的千瓦時數一個數量級(Bolton et al., 2001)。

$$E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{k_1 \times V} \quad \text{式(27)}$$

P 是輸入功率 (kW)， V 是溶液體積 (m^3)，並且 $k(\text{s}^{-1})$ 是偽一級速率常數。

表 2-2 在 DSA 電極上不同參數所產生的能量

		參數	電阻	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	電壓(V)	能量 ($\text{kW h m}^{-3} \text{ ordre}^{-1}$)
25 °C		20 mA cm^{-2}	0.86	0.042	2.7	8.229
		30 mA cm^{-2}	0.95	0.070	2.8	7.680
		40 mA cm^{-2}	0.96	0.079	2.9	9.397
$j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$		25 °C	0.89	0.079	2.7	8.749
		30 °C	0.93	0.049	2.6	13.584
		35 °C	0.96	0.079	2.3	7.453

表 2-3 在 SnO_2 電極上不同參數所產生的能量

		參數	電阻	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	電壓 (V)	能量 ($\text{kW h m}^{-3} \text{ ordre}^{-1}$)
25 °C		20 mA cm^{-2}	0.84	0.012	2.2	23.467
		30 mA cm^{-2}	0.87	0.029	2.4	15.890
		40 mA cm^{-2}	0.92	0.040	2.5	16.000
$j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$		25 °C	0.86	0.041	2.2	13.737
		30 °C	0.91	0.034	2.0	15.059
		35 °C	0.89	0.040	1.9	12.160



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

2.6. 超氣態電催化水技術原理

2.6.1. 強電場電離

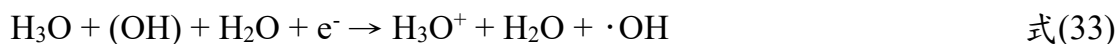
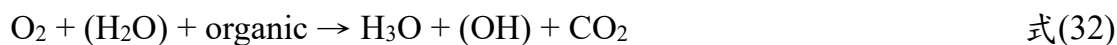
O₂ 解離(電離)生成羥基自由基的等離子體反應過程，在強電離放電中，放電電場中被加速的電子具有的平均能量大於 10 eV，當電子能量達到 12.5 eV 後，與 O₂ 分子反應產生·OH 的等離子體(Jing and Chaplin, 2017)反應過程如下：



由式(28)可以說明氧分子受到強電場作用電離後帶正電並釋放電子，並在電場的作用下，O₂⁺與 H₂O 分子形成水合離子[O₂ + (H₂O)]其反應式如下：



其中 M 為催化金屬可降低電離活化能，產生羥基自由基的主要途徑是水合離子分解，其反應式如下：



在式(31)及式(33)中水合離子與水分子反應可得到生成產物·OH，在式(32)電催化系統中有機物與水合離子結合後會使碳氫鍵被破壞而降解，生成水與二氧化碳等產物。在此一系統中水分子以帶電水合物形態存在，因此脫離電場後能量降低反應將會終止。

2.6.2. 電催化觸媒反應

尺寸安定陽極(Dimensionally Stable Anode, DSA[®])作為觸媒電解電極，DSA[®]由鈦基金屬製成，電極表面覆蓋導電氧化銦塗層。DSA[®]的特點在於可在高電流密度工作情況下，擁有更長的使用壽命，市售和相對低的成本下也具有高化學穩定性和電化學穩定性(Da Costa et al., 2016; Zhao et al., 2019)。在過去幾年中，許多研究已經將 DSA[®]型陽極產生的含有活性氯的染料廢水的處理進行了比較。在廢水中添加 NaCl 作為電解質可提高 DSA[®]的氧化能力(Baddouh et al., 2018)。與其他電極相比，DSA[®]具有高化學和機械強度以及更高的電流密度。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

這些陽極主要在 Cl^- 存在下使用，產生活性氯氧化物 (Cl_2 、 HOCl 和 OCl^-) (Baddouh et al., 2018)。

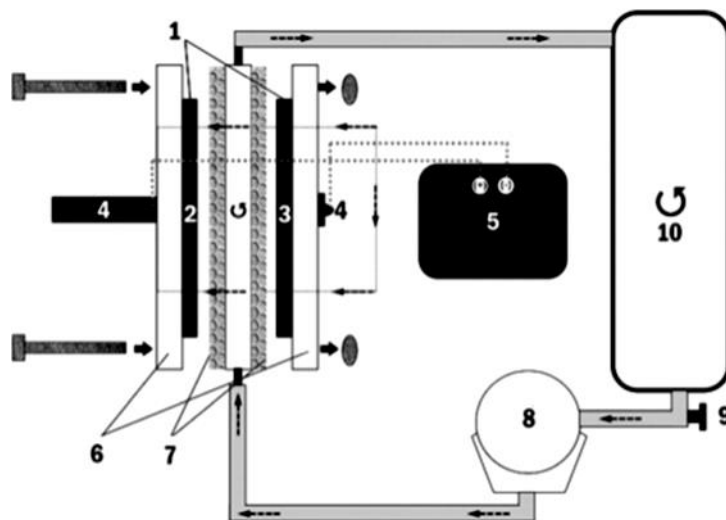
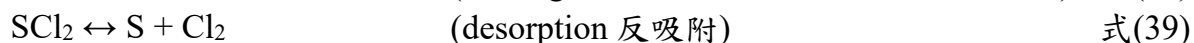
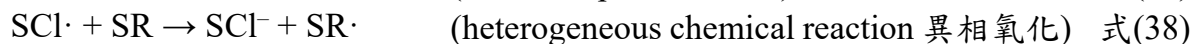
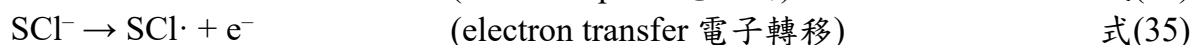


圖 2-1 電催化系統構造圖(Da Costa et al., 2016)

- (1) DSA®電極(2)陽極(3)陰極(4)催化腔(5)電源供應(6)鐵氟龍外板(7)絕緣墊片(8)循環泵(9)採樣口(10)反應槽

電觸媒電解 Cl^- 產生現地強氧化劑反應途徑如下，(1) 水中 Cl^- 為陽極抗衡離子而吸附電極表面，如式(34)；(2) 電子移轉於電極表面產生不穩定之氯自由基，一方面可能結合產生氯氣達平衡，如式(35)及式(36)，另一方面則直接與吸附於電極表面之有機物產生反應，如式(37)及式(38)，為異相氧化作用；(3) 又或者電極表面脫附再結合之氯氣以氧化溶液中有機物，進行均相氧化作用，如式(39)及式(40)。另外，水中氯氣可水解產生次氯酸，同樣具有強氧化性可降解有機物。



而根據文獻指出在電解氯的過程中，除了上述情形的主要產物生成，電解水後所產生的產物會以短暫的時間存在，並與水中的分子作結合(Xiong et al., 2010)。其中水中溶氧會於陰極被還原為 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，主要由式(42)當中的氧分子獲得另外的電子時，形成超氧陰離子，其活性高及陰電性強易與水中質子(氫離子)反



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

應形成超氧化氫(式(43))，並且在透過超氧化物的代謝下可以產生 H_2O_2 (式(44))，和可以從超氧陰離子或來自 H_2O_2 。而 $\cdot\text{OH}$ 可由兩種反應形成，如果是由 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 生成，則為 Haber-Weiss reaction(式(45))；若是由二價金屬所反應則為 Fenton reaction(式(46))(Wiegand et al., 2017)。



Haber-Weiss reaction



Fenton reaction

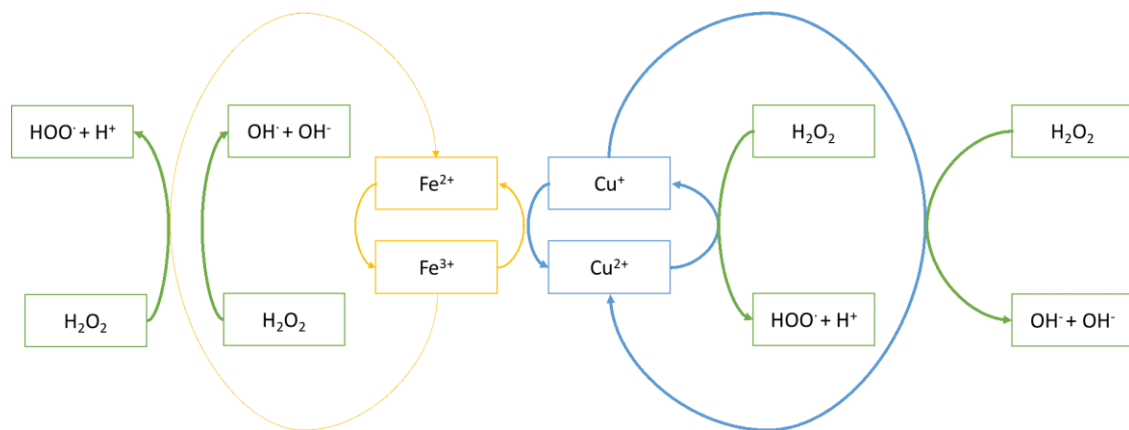


圖 2- 2 使用觸媒氧化物的芬頓反應示意圖(Nieto-Juarez et al., 2010)

將上述的方程式集合繪製出下列 DSA 電解氯化鈉水溶液時水中的情形，可以發現(1) 因水中 Cl^- 生成氯氣，使氫離子於陰極還原為氫氣，水中酸鹼值將會上升，但由於氯氣與氫氧化鈉作用產生氯酸鈉而使 pH 趨於中性；(2) 水中氯自由基來自於次氯酸生成後於陽極反應形成，並同時生成 $\cdot\text{OH}$ ；(3) 水中溶氧於陰極處還原為 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，並與水中氫離子形成超氧化氫，進而生成 H_2O_2 ，由 Haber-Weiss reaction 反應可得到 $\cdot\text{OH}$ 。由以上理論推導出 DSA 所產生的電催化水其主要為 Cl^- 與水中溶氧經電及催化後所形成的高氧化力物質，並在電移除後以次氯酸、超氧化氫等物值持續存在水中使得氧化能力得以延長。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

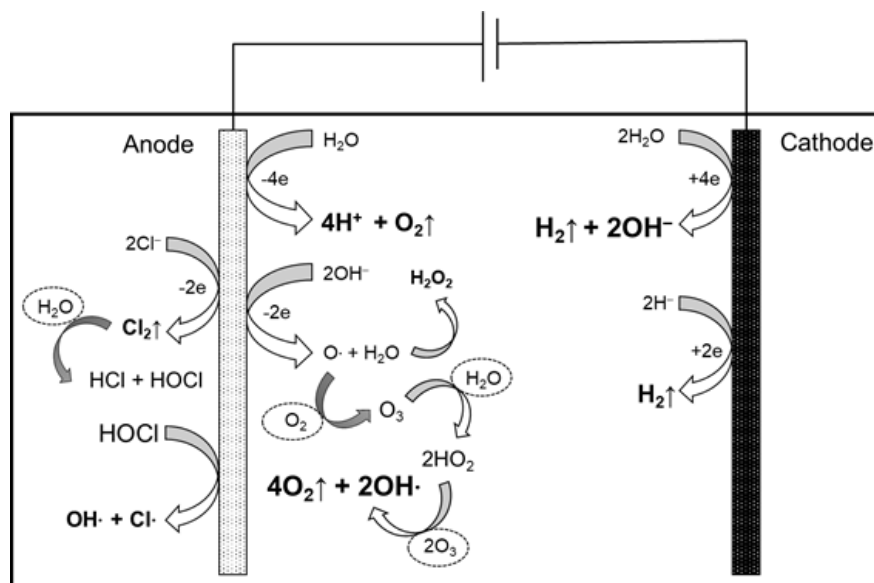


圖 2-3 電催化水氫氧自由基生成機制

2.6.3. 固定化資材觸媒載體

催化金屬固定化技術為利用物理或化學方式，將具有特定功能之催化金屬固定於載體材料內部或表面，使其高密集度且可持續使用的一種工程技術。文獻指出，催化方式多以添加過度元素、半導體元素、貴金屬等具有降低活化能的物質，增加反應速率(Sun et al., 2019)。在金屬觸媒部分，研究人員利用浸漬法與高溫鍛燒製備 Bi-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 顆粒電極，以產生 $\cdot\text{OH}$ 有效處理水中有機污染物(Sun et al., 2019)；在觸媒金屬部分，利用共沉澱與鍛燒改質氧化鐵作為催化劑，以提高過氧化氫反應性，有效產生 $\cdot\text{OH}$ 並增加 pH 初始濃度使用廣泛性(Du et al., 2016)；利用微波處理方式，以 Mn^{2+} 代替 Fe^{2+} ，改善處理後污泥產生量以及 pH 質使用受限問題(Li et al., 2016)。研究人員亦以碳材作為載體，利用其活化的官能基共價的特性，結合各類金屬離子，以進行污染物去除與降解以氧化(Alalm et al., 2016; Hu et al., 2015)。

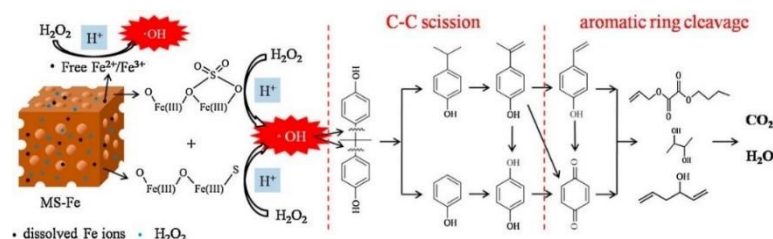


圖 2- 4MS-Fe / H_2O_2 Fenton 系統中 BPA 的降解示意圖(Du et al., 2016)

分子篩(Molecular Sieves)又稱為合成沸石 (Zeolites)，是一種具有單一孔徑的



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

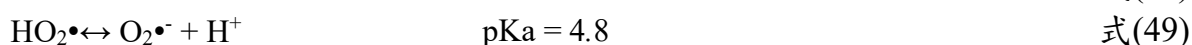
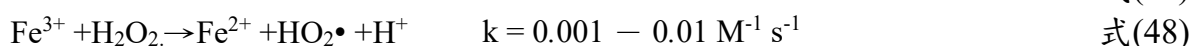
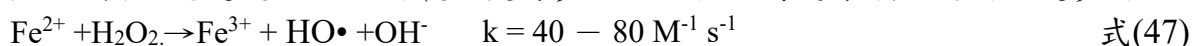
多孔材質，主要由矽、鋁、鎂、鋅、鋁等四面體配位的原子之結晶氧化物所構成，可以吸附特定的液體或氣體。因此在一般的化學實驗室及工業界都是很常見可作為乾燥劑使用或作為純化產物的材料。利用分子篩的特殊單一孔徑結構，對分子尺寸進行篩選，只有小於孔洞尺寸的分子可以進入晶體的孔洞中，因為分子篩中的金屬離子對於極性大的分子產生作用力，將目標分子吸附住，而達到純化的效果。其中在製作觸媒時，鐵和銅納米粒子價格最為低廉、無毒且具有抗菌特性。

2.6.3.1. 鐵觸媒－針鐵礦 (α -FeOOH)

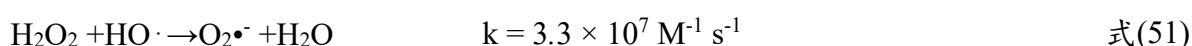
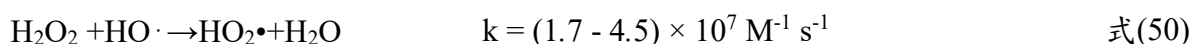
亞鐵離子是一種具有成本效益且環境友好的催化劑，已被用於催化高級氧化工藝 (Advanced Oxidation Processes, 簡稱 AOPS)。但傳統均相體系存在過量亞鐵消耗自由基、強酸性條件等缺點，而在非均相體系中可以克服。具體而言，鐵基催化劑的低浸出率大大減少了反應過程中鐵泥的產生，同時擴大了有效工作 pH 範圍。(Boczkaj and Fernandes, 2017) 因此，除了傳統的鐵離子外，鐵 (氫) 氧化物、鐵礦物、鐵合金和負載型鐵基材料已被開發為非均相 AOP 的固體催化劑。

Fenton 體系中自由基鏈反應的主要過程包括：(1) 鏈反應的引發；(2) 鍊式反應的轉移；(3) 鍊式反應的終止 (Babuponnusami and Muthukumar, 2014; Zhu et al., 2019)。

首先，由鐵離子催化的 H_2O_2 產生活性氧 (ROS) 如 $HO\cdot$ 、 $HO_2\cdot$ 和 $O_2\cdot^-$ 引發自由基鏈反應。其中， H_2O_2 被 Fe^{2+} 活化，迅速產生大量強氧化性的 $HO\cdot$ 自由基。因此，通常被認為是芬頓反應的關鍵步驟。顯示 Fe^{2+} 的再生在常規的 Fenton 反應中，但其反應速度比 Fe^{2+} 的氧化慢得多，因此被認為是芬頓反應的限速步驟。



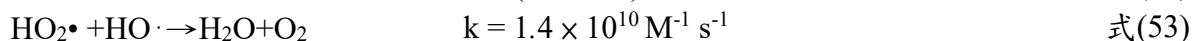
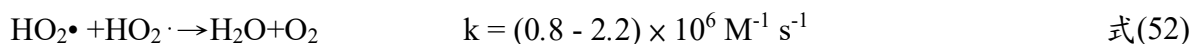
然後， $HO\cdot$ 將與過量的過氧化氫反應生成 $HO_2\cdot$ 和 $O_2\cdot^-$ 或攻擊有機物廢水產生有機自由基，將進一步傳遞鍊式反應。並且這些有機自由基也參與了鐵離子的氧化還原循環。值得注意的是， $HO\cdot$ 對有機物的氧化速率低於 H_2O_2 ，因此與污染物的降解競爭。



最後，鍊式反應的轉移終止於由活性自由基的相互反應或它們自身的組合引起的自由基的猝滅。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗



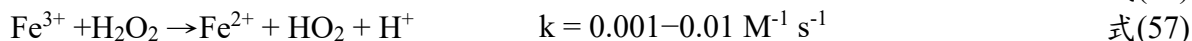
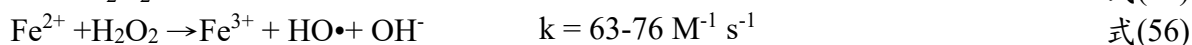
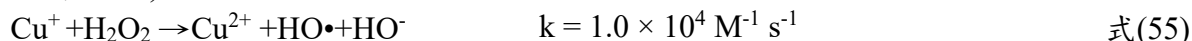
針鐵礦存在於土壤和其他低溫環境中，是鐵鏽和沼澤鐵礦石的主要成分。使用針鐵礦作為多相催化劑成本低、穩定性好的優點(Nidheesh, 2015)。一些研究人員詳細介紹了針鐵礦在 Fenton 體系中的反應機理。針鐵礦粒徑越小，催化氧化速度越快(Lu, 2000)。另外，有研究提出了更詳細地描述了針鐵礦催化的非均相 Fenton 反應中的降解過程。近年來，針鐵礦在 AOPs 中的應用和研究越來越廣泛，但針鐵礦催化多相 AOPs 的反應機理以及影響針鐵礦催化活性的因素有待進一步研究和驗證(de la Plata et al., 2010)。

2.6.3.2. 銅觸媒

氧化銅作為催化劑載體表現出很高的催化活性，因為它可以減少芬頓反應時間並增加磁鐵礦的活性。氧化銅參與芬頓反應，如方程式所示。其中羥基自由基是由有機污染物的氧化產生的。但由於銅在水性環境中的快速氧化，其單一形態的催化活性非常有限。 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} 會限制了銅的反應(Rizi et al., 2019)。



在 $\text{pH} > 3$ 時，鐵觸媒中的鐵離子會從溶液中沉澱出來並結束芬頓反應循環，而 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 即使在 $\text{pH} > 7$ 時仍保持可溶並產生羥基自由基。因此，Cu 可以在更廣泛的 pH 值範圍內參與芬頓反應。此外，據信， Cu^+ 快速氧化為 Cu^{2+} 加速了 Fe^{3+} 還原為 Fe^{2+} ，從而提高了芬頓過程中的反應速率。此外， Cu^{2+} 的反應速率常數 (k) 高於 Fe^{3+} ，因此 H_2O_2 與 Cu^{2+} 的反應的 k 值比 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 高(Ghasemi et al., 2020)。





開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

2.6.4. 氫氧自由基量測

自由基(free radical)有不成對電子基團，具有強氧化力之活性氧化物質(reactive oxygen species, ROS)。由於電子不成對，在自然界中極為不穩定，如氫氧自由基基本壽命約為 1.0×10^{-9} 至 2.0×10^{-8} 秒(Wang et al., 2018; Yasui et al., 2018)，且濃度即低難以直接偵測。目前常用於測定 $\bullet\text{OH}$ 方法包括電子順磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)及化學探針法，此兩種方法皆為間接量測自由基之方法。前者偵測未成對電子非常靈敏，但儀器設備昂貴且操作複雜，難以於一般情況下使用；後者在於操作上相對簡易，且具穩定性及分析便宜等優點(Rattanakul and Oguma, 2017; 蔡孟松, 2017)。

1. 化學探針法

利用特定化學物質之專一特性與待測物中 $\bullet\text{OH}$ 反應，藉由觀察系統內特定化學物質濃度下降趨勢，進階推算系統 $\bullet\text{OH}$ 濃度。通常化學探針需具備以下三種特性(蔡孟松, 2017)：

- (1) 反應具專一性，系統內其他物質不會參與反應；
- (2) 高反應感度，能與自由基快速反應，且易於檢測分析；
- (3) 生成產物穩定，即化學探針與 $\bullet\text{OH}$ 反應後之產物不會影響系統內其他物質。

化學探針技術常被廣泛用於紫外光、 H_2O_2 及 O_3 等高級氧化系統之氫氧自由基量測，常見化學探針如對氯苯甲酸(4-chlorobenzoic acid, *p*CBA)(Huo et al., 2015; Polo et al., 2017)、羅丹名 B(rhodamine B, RhB)(Huo et al., 2015)、硝基苯(nitrobenzene)及苯甲酸(benzoic acid)等(Mandal, 2018; 蔡孟松, 2017)。本研究選用 RhB 及 *p*CBA 作為測量系統內 $\bullet\text{OH}$ 之化學探針，主要是利用 RhB 進行量測具方便性，不需藉用昂貴設備即達測量目的，且適合用於即時量測所需，惟反應不具專一性，易受些許物質干擾影響 $\bullet\text{OH}$ 測定；而 *p*CBA 對 $\bullet\text{OH}$ 具有相當高之反應速率，且對其他氧化物質及中間產物反應性極低，極為適合作為化學探針，惟分析需具備特定儀器且設備昂貴，需於特定地點始可完成分析工作。

2. 氫氧自由基濃度推算

本研究系統 $\bullet\text{OH}$ 濃度會隨著時間而變動，故推算濃度時應導入自由基轉換率(即 R_{ct} 值)概念，藉此了解系統中 $\bullet\text{OH}$ 濃度變化。 R_{ct} 值為 Elovitz 與 von Gunten 於 1999 年提出，於臭氧-氫氧自由基中，藉由量測化學探針及臭氧暴露量(Park et



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

al.)進行估算，此數值可定義為反應時間內， $\bullet\text{OH}$ 與氧化劑濃度在反應時間內之比值(Elovitz and von Gunten, 1999; Huber et al., 2003)。一般求得之 R_{ct} 值在 pH-buffered 系統中皆為常數。 $\bullet\text{OH}$ 與 RhB 之二階反應式(蔡孟松, 2017)：

$$-\frac{dC_{RhB}}{dt} = k_{\bullet\text{OH}/RhB} \times C_{RhB} \times C_{\bullet\text{OH}} \quad \text{式(58)}$$

3. 將式(58)移相積分得式(59)：

$$\ln \left[\frac{C_{RhB}}{C_{RhB_0}} \right] = -k_{\bullet\text{OH}/RhB} \int C_{\bullet\text{OH}} dt \quad \text{式(59)}$$

4. R_{ct} 值定義式為：

$$R_{ct} = \frac{\int C_{\bullet\text{OH}} dt}{\int C_{\text{oxidant}} dt} \quad \text{式(60)}$$

5. 將式(59)及式(60)合併後得式(61)：

$$\ln \left[\frac{C_{RhB}}{C_{RhB_0}} \right] = -k_{\bullet\text{OH}/RhB} \times R_{ct} \times \int C_{\text{oxidant}} dt \quad \text{式(61)}$$

6. 利用電催化系統進行水樣催化時，若電壓及電流不會隨著時間所變化，可假設氫氧自由基產率為定值，故可將式(60)簡化為式(62)以便計算：

$$\ln \left[\frac{C_{RhB}}{C_{RhB_0}} \right] = -k_{\bullet\text{OH}/RhB} \times \int C_{\bullet\text{OH}} \times t \quad \text{式(62)}$$

其中 $k_{\bullet\text{OH}/RhB}$ 為 $3.75 \pm 0.15 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Kwon et al., 2014; Mandal, 2018)。

2.6.5. 電催化水處理土壤應用範圍

電催化整治污染土壤主要是依據電催化的強氧化性，強還原性與可調氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)，將土壤中的有害物質、化學殘留、油污重金屬等物質進行改性，分解或是氧化還原。即利用普通的自然水，通過電催化設備，經過處理的高氧化性水噴灑、灌注到被污染土壤，經過電催化水的一段時間反應，土壤中殘留污染物被徹底分解、降解或氧化還原，使之恢復



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

原態。

電催化水整治土壤污染幾項特點：

- (1) 直接灌注至監測井或澆灌在污染土壤上，電催化水對有機有毒有害的物質進行氧化、還原等化學反應進行降解，迅速將土壤中高分子有害物質分解；
- (2) 持續監控水 pH 值與 ORP 提高土壤值與降解土壤 ORP 使重金屬轉化成無毒無害鹽類或其它穩態物質；
- (3) 電催化水具有很強的殺菌功能，可迅速降解激素、農藥、油污等物質並消除異味；
- (4) 電催化水本身離開水系統一段時間即轉變為一般的水，無二次污染；
- (5) 應用領域廣，適合應用於各類土壤污染整治。

電催化水調節：

- (1) 中性電催化水，主要治理有機溶劑 VOCs 污染的土壤，含有油脂的污染土壤，化學農藥等污染土壤治理；
- (2) 酸性/鹼性電催化水，可改變土壤 ORP，只要治理重金屬污染的土壤，使其轉化成無毒無害鹽類或其他穩態物質，根據重金屬種類及污染程度，進行電催化設備調整治理；
- (3) 酸性/中性電催化水，可高效分解油污污染；
- (4) 電催化水綜合利用，主要針對污染土壤處理要求重點，決定電催化水設備的調整，進行分層次治理。

根據電催化的功能，首先做功是表土層，使含有機有害物降解，重金屬被轉化成無毒無害鹽類或是其他穩態物質，足夠量的水會侵漬至過渡層和母質土壤層，繼續分解和氧化還原其他有機害物質並使重金屬被轉成無毒無害鹽類或是其他穩態物質。土壤經過翻新，過渡層和母質土壤層會被翻耕處理，在經過電催化進行處理。一段時間後，使有害物質徹底消除，土壤就會恢復自然狀態，一般技術整治土壤過程比較長，處理周期長，很難近期看到效果，電催化水大大縮短土壤整治的周期，且效果明顯。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

第三章 研究方法與步驟

第一年前半年進行電催化系統之設計與試驗，針對模場進行調查及規畫，並進行現地整治系統設置(包括整治井、灌注系統、循環系統、泥漿相反應槽設置等)；後半年利用電催化系統進行初步現地模場整治試驗工作。第二年度針對催化觸媒合成，並結合電催化系統進行測試，以提升電催化系統效果，強化現地整治成效。此外，將進行經濟效益分析，評估利用電催化系統及搭配催化觸媒針對油品污染整治市場競爭性。本計畫工作內容區分為四個階段進行探討，研究流程圖如圖 3-1 所示。

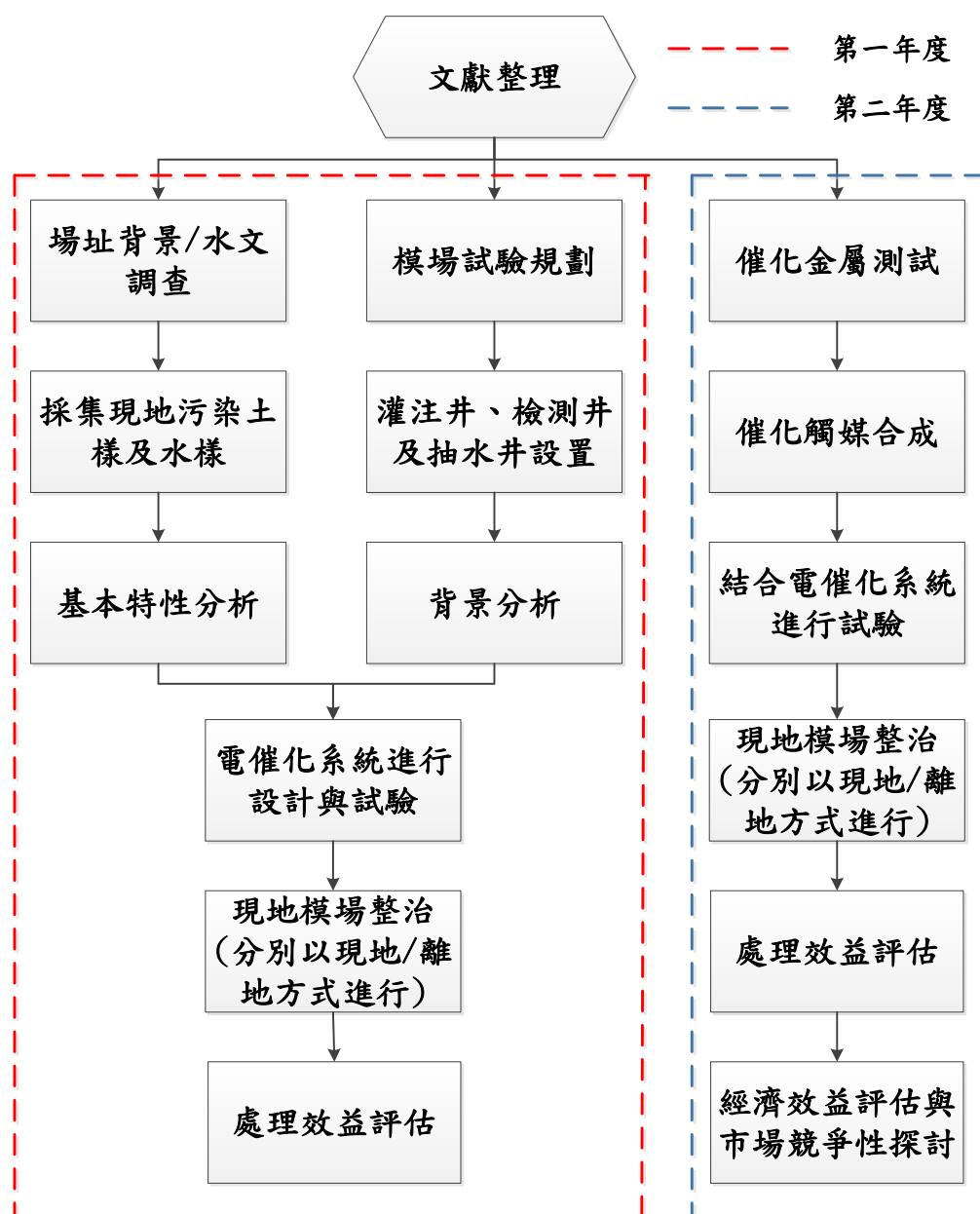


圖 3-1 研究流程



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

(1) 第一階段

針對現地模場試驗進行規劃，並採現地污染地下水樣及污染土壤，配合電催化系統進行處理系統設計與試驗。本團隊以高雄市楠梓區某處受 TPH 污染之場址取得樣品進行實驗室批次及模擬試驗，過程主要以現地水樣進行催化反應，再將產生之電催化水，用以批次試驗以及淋洗或泥漿相反應模擬現地或離地整治方式，探討目標污染物之處理效率。控制參數範圍界定主要藉由：1. 現地水樣之濁度或導電度等基本性質是否影響產生電催化水品質；2. 鹽類(如氯化鈉等)添加是否有效提升電催化效能或自由基產生量；3. 電催化水與目標污染物接觸時間之影響等影響因子進行探討與篩選，以利取得較佳操作參數作為後續現地整治操作之參考。

(2) 第二階段

利用電催化系統進行初步現地模場整治試驗工作，以化學氧化機制之電催化系統現地整治受油品污染之土壤及地下水，並針對其整治成效進行評估。針對模場進行調查及規畫，並進行現地整治系統設置(包括整治井、灌注系統、循環系統、泥漿相反應槽設置等)。

針對現地土壤及地下水整治系統設計部分，將電催化水由整治井灌注(如圖 3-2)，進行現地土壤及地下水氧化整治，並在下游監測井進行整治成效監測；針對現場土壤及地下水整治系統設計部分，將挖除之污染土壤由泥漿相反應槽進行氧化整治(如圖 3-3)，而抽出之污染地下水將抽入電催化系統進行循環處理，處理水將回注入地下或排放。土壤及地下水分析項目包括 TPH、 $\cdot\text{OH}$ 以及地質化學參數(包括 pH 值、電導度、ORP、溶氧及溫度等)。

(3) 第三階段

合成催化觸媒並針對其基本特性進行分析，以提升電催化系統效果；此外，將催化觸媒結合電催化系統進行現地模場試驗，並針對整治成效進行評估。本團隊將比較兩個階段的模場試驗結果，評估添加催化觸媒適用性以及整治成效提升的程度。

(4) 第四階段

針對電催化系統搭配催化觸媒進行經濟效益分析，評估利用電催化系統及搭配催化觸媒針對油品污染整治市場競爭性。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

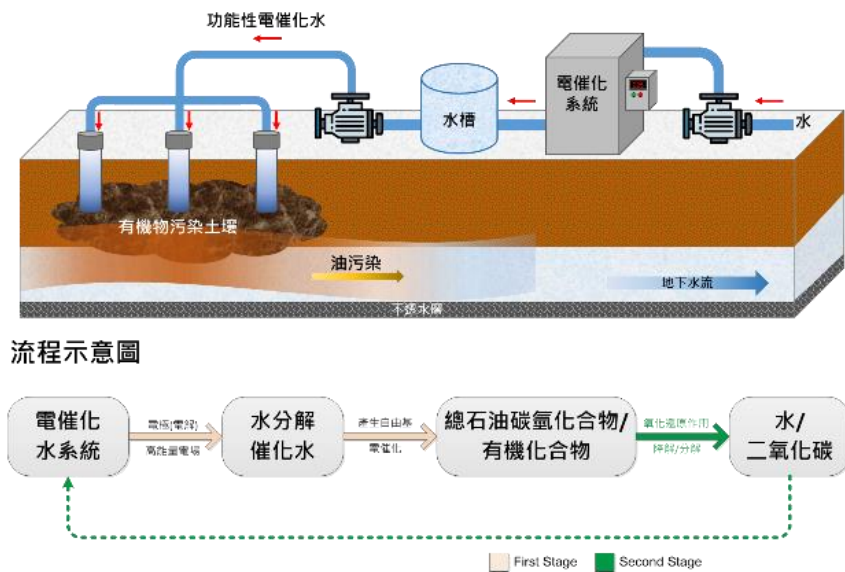


圖 3-2 電催化系統應用在污染土壤及地下水現地整治示意圖

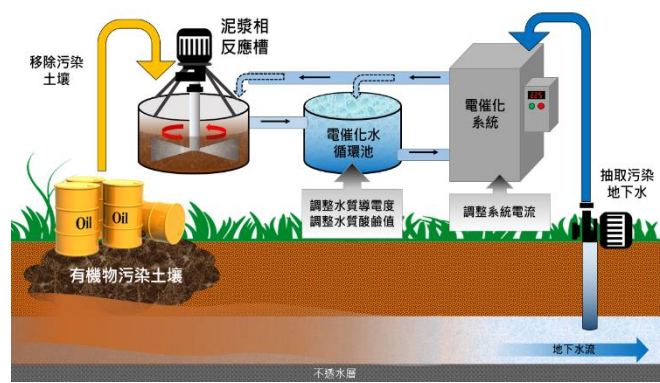


圖 3-3 電催化系統應用在污染土壤及地下水離地整治示意圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.1. 電催化水生產器

本實驗所使用電催化系統如圖 3-4 所示，水流通過受到表面覆蓋導電氧化銦塗層之電極的作用產生電催化水與相關氧化產物，除了可以直接經由催化反應降解污染物，亦可由產物提高氧化能力及反應時間。

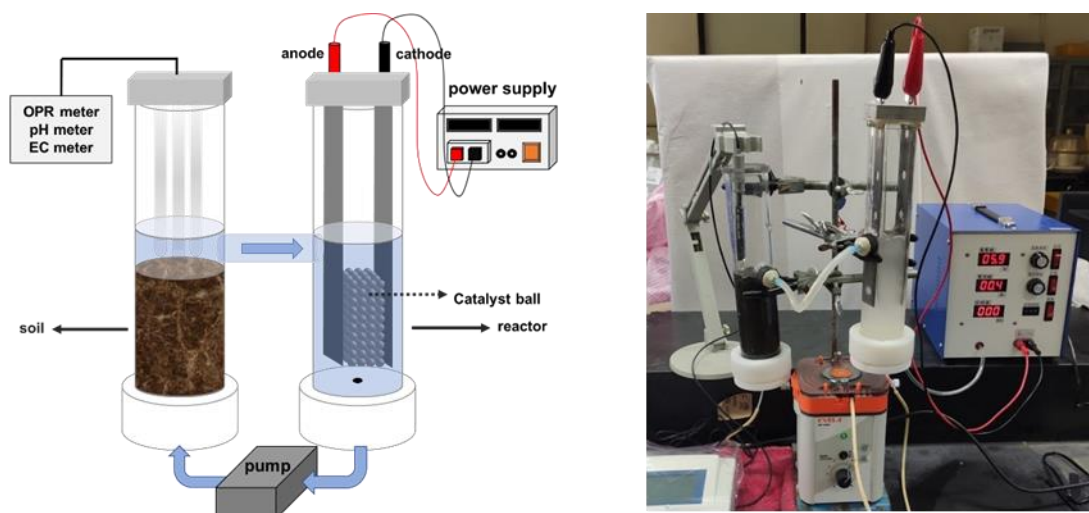


圖 3-4 電催化水實驗單元架構

3.1.1. 自由基定性分析

本團隊研究計畫於國立中山大學儀器設備實驗室使用電子順磁共振光譜儀 (Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer, EPR)，又稱電子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 進行分析，並利用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide, DMPO) 具有的不成對電子空穴，對應 ESR 所產生的訊號形成標準圖譜，進行電催化技術催化機制中支自由基測定 (如圖 3-6)。其主要是觀察未成對電子在外加磁場下和吸收電磁波引發之共振現象。因此，研究中利用 EPR 來進行自由基捕捉實驗，過程中將不同組別電催化水進行測試，測試組別如表所示，測定前將 61 mM 的自由基捕捉劑 DMPO 加入後搖晃均勻，並將 EPR 條件設定好後 (頻率 9.45 GHz，磁場 0-6 kOe) 進行圖譜訊號分析，藉此瞭解添加觸媒後可否產生自由基並判斷生成強度。

表 3-1 EPR 測試組別

測試組別	電催化時間(min)
20 mM $K_2SO_4(aq)$ + 61 mM DMPO	0
20 mM $K_2SO_4(aq)$ + 61 mM DMPO	30
20 mM $K_2SO_4(aq)$ + 61 mM DMPO + 50 g 銅觸媒	30
20 mM $K_2SO_4(aq)$ + 61 mM DMPO + 50 g 鐵觸媒	30



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

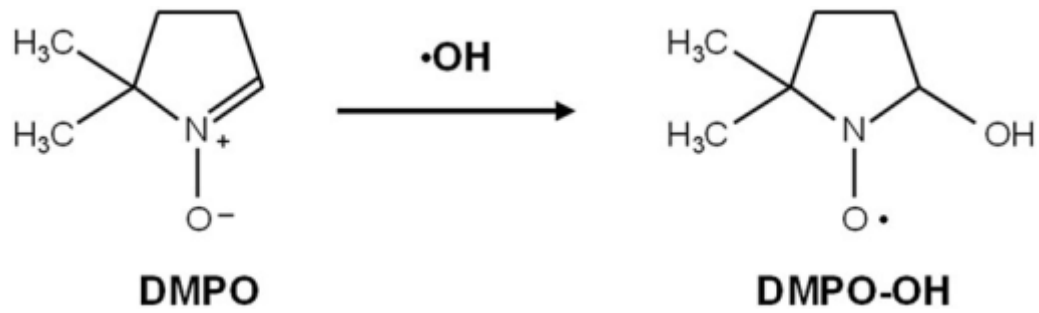


圖 3- 5DMPO 結合氫氧自由基

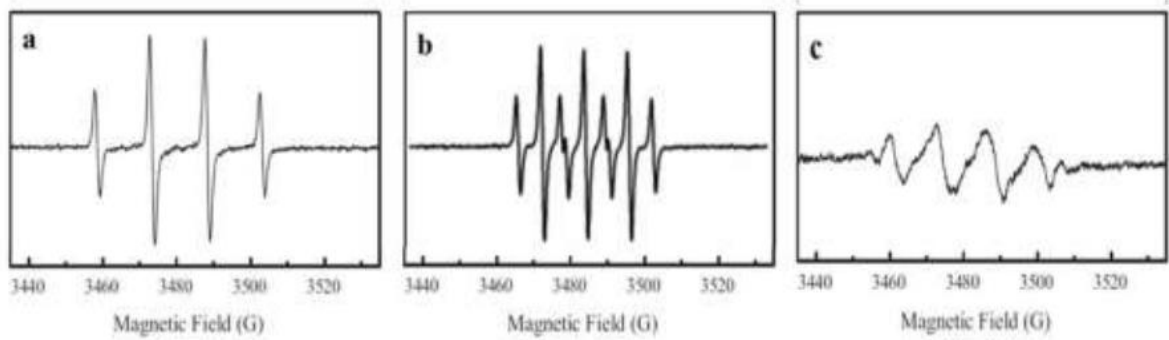


圖 3- 6DMPO 特徵訊號圖(沈俊宏, 2018)

(a)DMPO-OH (b)DMPOX (c)DMPO-O₂^{·-}/HO₂



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.2. 土基本性質測試

3.2.1. 土壤孔隙率分析

土壤孔隙率可由土壤總體密度(bulk density, BD)與土粒密度(particle density, PD)兩者計算而得，其計算公式為(李芳胤，陳士賢, 2007)：

$$\text{孔隙度(\%)} = [1 - (\text{BD}/\text{PD})] \times 100$$

其中土壤總體密度以量筒法進行測定，分析步驟如下所示：

1. 取 1 個 100 mL 量筒，洗淨並烘乾後秤其空重(W_0)；
2. 將經前處理風乾之受試土壤緩慢置入量筒中，填充過程中不時輕敲量筒底部使土壤密實，反覆以此法填充土壤至標線 100 mL 為止；
3. 秤其土壤及量筒總重量(WT)，將總重量扣除量筒空重即得到風乾土壤之重量，經扣除水分(即放置 105°C 烘乾秤重)後即得 100 mL 土壤之烘乾重量。計算公式如下式(李芳胤，陳士賢, 2007)：

$$\text{BD}(\text{g}/\text{cm}^3) = \text{烘乾土重}/100$$

土粒密度以量筒法進行測定，分析步驟如下所示：

1. 取 100 mL 量筒並添加試劑水至 50.00 mL 刻度處；
2. 秤取 40.0 g 之烘乾受試土壤置於量筒內，以攪拌棒攪拌 5 分鐘使土壤中空氣予以驅除，再放置 10 分鐘；
3. 最終體積判讀。將判讀之數值減去 50 即為受試土壤之體積(Cruz, Alve et al.)。計算公式如下(李芳胤和陳士賢，2007)：

$$\text{PD}(\text{g}/\text{cm}^3) = 40/V_s$$

3.2.2. 土壤粒徑分析

預進行土壤質地分析，通常需行土粒分散與沉降兩實驗步驟。土粒分散通常將定量之烘乾受試土壤樣品(砂質土 100 g，其餘質地土壤 50.0 g)置於 500 mL 燒杯中，再加入試劑水約 100 - 150 mL，然後依土壤特性進行後續處理程序：

1. 充分攪拌或煮沸。此步驟主要除去土壤中空氣與例子間的內聚力，使土粒在水中分散；
2. 如土壤中含有機質過多(土壤呈暗黑色)時，可視有機質含量多寡反覆添



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

加 30% H_2O_2 後，持續攪拌及加熱(低溫至高溫緩慢加熱)直至無氣泡產生為止；

3. 如土壤中含碳酸鈣過多時，可添加 1 M 稀鹽酸溶解，再以試劑水淋洗溶解的鈣質；
4. 如土壤中含可溶性鹽類過多時，可添加試劑水並充分攪拌使鹽類溶解後，將溶液倒出並重覆數次即可完成去除。

土壤質地以比重計法進行測定，分析步驟如下所示：

1. 將上述分散後的土壤溶液置入 1,000 mL 量筒內，並以少量試劑水淋洗燒杯內殘餘土壤，使其全數置於量筒內，然後添加試劑水至 1,000 mL 刻度位置；
2. 充分攪拌使量筒內土壤溶液更為均勻，混勻後迅速將量筒放置平穩，並記錄開始靜置之時間；
3. 靜置 30 秒後插入比重計，於 40 秒時記錄比重計與液面接觸之數值。重覆步驟 2 及 3 兩次，兩次數值相差需於 0.5 內方可進行下一步驟。計算兩數值平均值，可計算黏粒與粉粒之含量；
4. 取出比重計，再繼續靜置並讀取 4 分鐘及 2 小時後之數值(於預定時間前 10 秒鐘插入比重計)。

依上述結果計算砂粒、粉粒與黏粒之百分比。計算公式如下：

依美國統一土壤分類系統：

$$\text{砂粒}(\%) = 100 - [(\text{PS}_{\text{US}}/W) \times 100]$$

$$\text{黏粒}(\%) = (\text{PC}/W) \times 100$$

$$\text{粉粒}(\%) = (\text{PC}/W) \times 100$$

依國際分級系統：

$$\text{砂粒}(\%) = 100 - [(\text{PS}_{\text{IN}}/W) \times 100]$$

$$\text{黏粒}(\%) = (\text{PC}/W) \times 100$$

$$\text{粉粒}(\%) = (\text{PC}/W) \times 100$$

W：烘乾受試土重量，以 g 表示之； PS_{US} ：靜置 40 秒後之比重計讀值；

PS_{IN} ：靜置 4 分鐘後之比重計讀值；PC：靜置 2 小時後之比重計讀值。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

經上述試驗求得砂粒、粉粒與黏粒百分比後，再依土壤質地三角圖求得土壤質地種類。

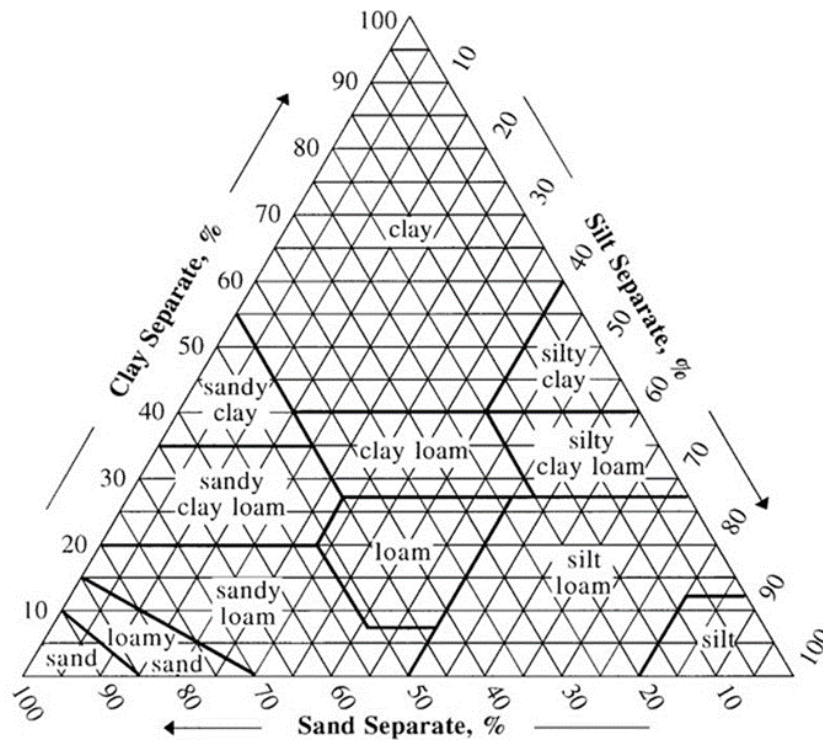


圖 3- 7 土壤質地三角形(Barman and Choudhury, 2020)

3.2.3. 實驗室污染土配置

風乾試驗土一週，研磨土壤以避免土壤顆粒團聚，再用 1.00 mm 之標準篩網篩除礫石。以超級柴油溶於二氯甲烷中配製試驗土壤，於室溫下以 200 rpm 轉速翻攪 48 小時，即為人工合成 TPH 污染土壤。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.3. 實驗室批次及模擬實驗

3.3.1. 批次試驗

3.3.1.1. 合成催化觸媒

設計不同的材料所製成的觸媒載體，加入電催化系統中進行基本參數的分析，比較改進前後降解有機污染物的能力。實驗中設計不同的載體製做參數，包含成分比例、燒結溫度、以及穩定性測試，而載體表面的觸媒選用鐵系觸媒及錳系觸媒催化過氧化物產生自由基，根據文獻中提到的合成方法包含沉澱法、吸附法及參雜法，本研究依據不同的合成方法將觸媒與載體結合，並作穩定性及效能測試來選出最適合的合成方法。

(1) TiO_2 水凝膠觸媒製備流程概述(圖 3-8)

1. 以 PEGDA 固定 TiO_2 粉末，製成具有孔洞的水凝膠，
2. 將 25 mL 20% 的 PEGDA 溶液，加入 0.5 mL 的 3% 光起始劑與以溶膠凝膠法合成的 0.15 g TiO_2 粉末混和。
3. 以液態氮冷凍溶液，冷凍乾燥 100 min。
4. 冷乾後以 UV 燈光照 15 min 進行固化，以水洗淨未固化溶液，並可得塊狀具孔洞的水凝膠複合觸媒。拆開鋁箔，分面照 UV 燈，共照 15min。

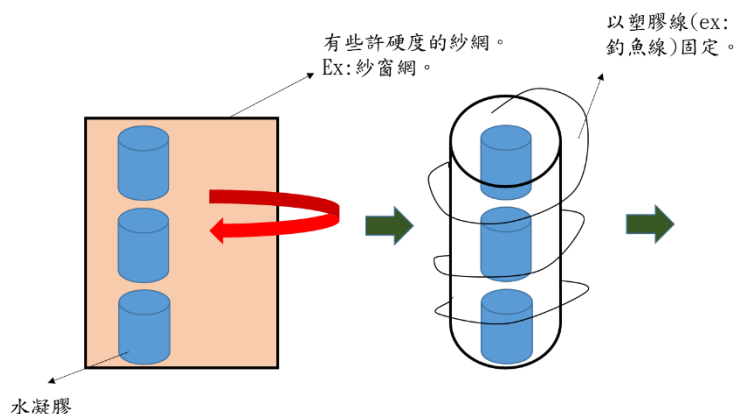


圖 3-8 水凝膠固定示意圖

(2) 複合鐵觸媒製備流程概述(圖 3-9)

1. 利用草酸鹽作為亞鐵沉澱劑合成金屬複合物；
2. 在室溫下將 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 依比例混合在 50 mL 去離子水



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

中；

3. 磁力攪拌下將鐵溶液倒置草酸鹽溶液中，形成黃色沉澱後，將所得溶液轉移至冰浴中以降低溫度；
4. 懸浮液真空過濾，用去離子水反覆洗滌以除去雜質，然後放置 70°C 烘箱中乾燥，再置入 300°C 高溫爐中煅燒 1 小時；
5. 最後收集所得複合材料備用。

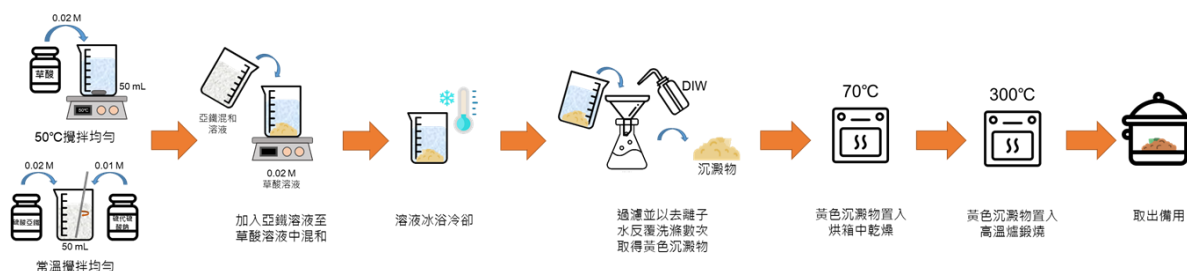


圖 3-9 合成複合金屬觸媒流程示意圖

(3) 金屬銅觸媒製備流程概述(圖 3-9)

6. 清洗載體(分子篩)後烘乾備用
7. 塗佈液以不同比例金屬粉體(例如：CuO)及黏結劑比例製備
8. 放入載體使塗佈液均勻附著表面
9. 以 5°C/min 升溫速率加熱至 300 °C 後，維持溫度 2 小時燒結
10. 載體取出後放入烘箱烘乾(65°C，24 小時)
11. 乾燥後放入高溫爐燒結使塗佈液固化

3.3.1.2. 氫氧自由基化學探針分析

以羅丹明(Rhodamine B, RhB)試劑粉配製 100 ppm 之儲備溶液，再以序列稀釋方式配製檢量線。批次試驗以羅丹明濃度 2 ppm 溶液進行電催化系統的·OH 測定試驗，於 1 小時內每 10 分鐘進行採樣，利用分光光度計以波長 554 nm 進行樣品 3 重複分析。測試組別以 K₂SO₄ 為背景電解質，測試催化前後、不同電流密度與添加觸媒用量差異，測試組別如表 3-2、表 3-3、表 3-4、表 3-5 所示。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

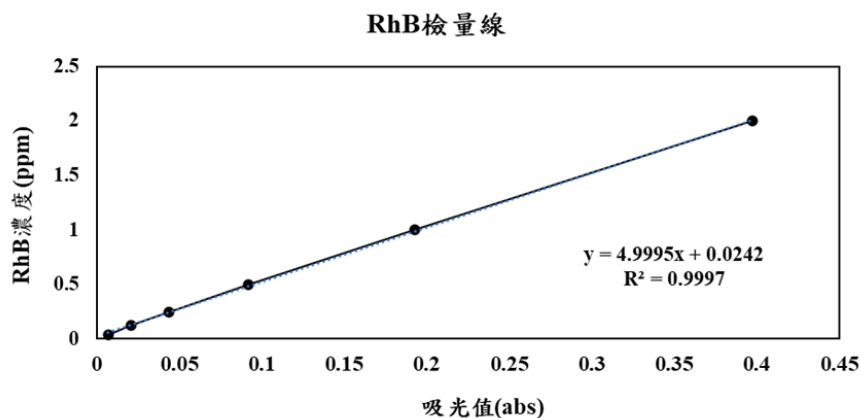


圖 3- 10RhB 檢量線

表 3- 2RhB 測試組別(電流密度測試)

測試組別	電催化與採樣時間(min)	電流密度(mA/cm ²)
20 mM K ₂ SO _{4(aq)}	0、10、20、30、40、50、60	無
20 mM K ₂ SO _{4(aq)}	0、10、20、30、40、50、60	5
20 mM K ₂ SO _{4(aq)}	0、10、20、30、40、50、60	10
20 mM K ₂ SO _{4(aq)}	0、10、20、30、40、50、60	20

表 3- 3RhB 測試組別表(鐵觸媒測試)

測試組別	電催化與採樣時間(min)	電流密度(mA/cm ²)
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +25 g 銅觸媒	0、10、20、30、40、50、60	5
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +50 g 銅觸媒	0、10、20、30、40、50、60	5
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +75 g 銅觸媒	0、10、20、30、40、50、60	5

表 3- 4RhB 測試組別表(銅觸媒測試)

測試組別	電催化與採樣時間(min)	電流密度(mA/cm ²)
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +25 g 銅觸媒	0、10、20、30、40、50、60	5
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +50 g 銅觸媒	0、10、20、30、40、50、60	5
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +75 g 銅觸媒	0、10、20、30、40、50、60	5

表 3- 5RhB 測試組別表(TiO₂ 觸媒測試)

測試組別	電催化與採樣時間(min)	電流密度(mA/cm ²)
20 mM K ₂ SO _{4(aq)} +50 g TiO ₂	0、10、20、30、40、50、60	5



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

表 3-6 實驗分析項目

項目	檢測方法
自由基檢測	羅丹明(Rhodamine B, RhB)+紫外光/可見光分光光度計 HACH DR 6000
溶液中金屬 濃度	感應耦合電漿質譜儀 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)

3.3.1.3. 氫氧自由基定量分析

從 EPR 的定性結果可以觀察到無論是芬頓法其過硫酸鹽類芬頓法皆已產生氫氧自由基為主要對象，同時也在 EPR 結果上看出操作於不同反應濃度下，也會造成產生氫氧自由基的數目會有明顯差異，因此，在本節主要針對不同觸媒下定量出氫氧自由基濃度。由於前述 EPR 的實驗結果可以得知，氫氧自由基雖具有高度氧化性，另外一方面也反映出其不穩定性，因此在定量分析中也需要使用氫氧自由基捕捉劑進行，利用 HPLC 方式確認及記錄 pCBA 在不同反應時間下所剩餘之濃度，透過反應動力方式推算出芬頓及過硫酸銨類芬頓反應於不同反應條件下所產生氫氧自由基濃度。

根據文獻，氫氧自由基與 p-CBA 的二階反應式為：

$$-\frac{dC_{pCBA}}{dt} = k_{OH/pCBA} C_{pCBA} C_{OH} \quad (1)$$

將反應式移項積分：

$$\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = k_{OH/pCBA} \int C_{OH} dt \quad (2)$$

R_{ct} 值定義式：

$$R_{ct} = \frac{\int C_{OH} dt}{\int C_{oxidant} dt} \quad (3)$$

合併移項積分反應式(式2)與 R_{ct} 值定義式(式3)，得：

$$\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = -k_{OH/pCBA} R_{ct} \int C_{oxidant} dt \quad (4)$$



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

本研究假設系統的氫氧自由基產率為定值，並將式4簡化，以利計算。

$$\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = -k_{\cdot OH/pCBA} C_{\cdot OH} t \quad (5)$$

$$-k_{\cdot OH/p-CBA} = 5.2 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1} \quad (6)$$

即可得氫氧自由基濃度($C_{\cdot OH}$)。所得氫氧自由基濃度乘與亞佛加厥常數，可得系統產生之氫氧自由基個數。

3.3.2. 管柱模擬試驗

針對現地淋洗方式進行管柱模擬實驗，以探討實際運用可行性。實驗設計以管柱添加自配污染土樣 500 g 進行測試，孔隙體積為 230 mL，灌注速度設定在 23 mL/s，對照組將 D.I. water 直接導入管柱中，實驗組則是在在通電狀態下將電催化水導入管柱中，如圖 3- 11 所示，測試組別如表 3- 7 所示，每組皆灌注 1、2、3、4 倍孔隙體積的水量於污染土管柱中，分別針對不同組與不同灌注體積的液相及土相之污染物殘留濃度進行分析，以探討去除效益。

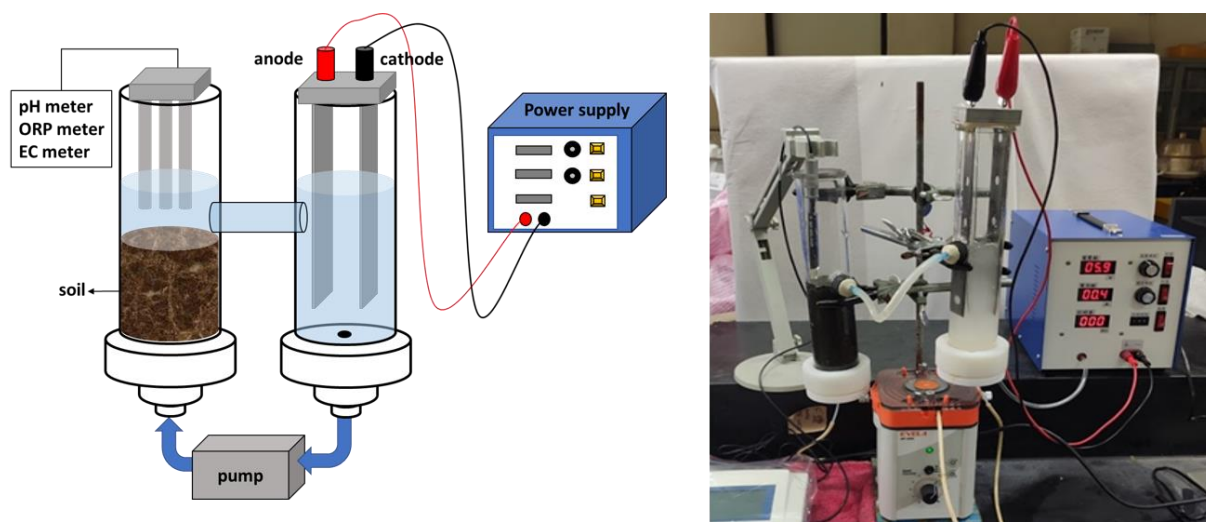


圖 3- 11 電催化系統之管柱現地灌注模擬試驗示意圖

表 3- 7 淋洗管柱測試組別

測試組別	液體內容物	灌注孔隙體積倍數
對照組	D.I. water	1、2、3、4
實驗組	20 mM $\text{K}_2\text{SO}_{4(aq)}$ ECW	1、2、3、4
實驗組	20 mM $\text{K}_2\text{SO}_{4(aq)}$ ECW + 50 g 鐵觸媒	1、2、3、4
實驗組	20 mM $\text{K}_2\text{SO}_{4(aq)}$ ECW + 50 g 銅觸媒	1、2、3、4



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.3.3. 離地泥漿相攪拌模場模擬試驗

針對離地淋洗方式進行泥漿相攪拌模擬實驗，以探討實際運用可行性。以自製 2 L 攪拌反應槽進行批次實驗如圖 3- 12 所示，取自配污染土樣 125 g 添加 500 mL 液體進行攪拌實驗，對照組以 D.I. water 直接與污染土壤混合攪拌，實驗組則是將電催化水在通電的狀態下導入污染土中做攪拌，測試組別如表 3- 8 與表 3- 9 所示，測試攪拌時間與攪拌次數的差異，再針對液相及土相之污染物殘留濃度進行分析並探討去除效益。分析項目包括土相與液相 TPH 污染物濃度。

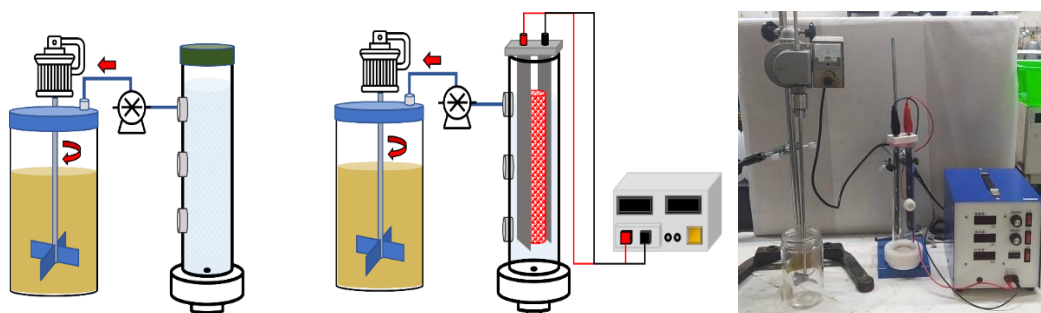


圖 3- 12 泥漿攪拌管柱圖

表 3- 8 攪拌時間測試組別

測試組別	液體內容物	攪拌時間(min)
對照組	D.I. water	5、10、20
實驗組	20 mM $K_2SO_{4(aq)}$ ECW	5、10、20
實驗組	20 mM $K_2SO_{4(aq)}$ ECW + 50 g 鐵觸媒	5、10、20
實驗組	20 mM $K_2SO_{4(aq)}$ ECW + 50 g 銅觸媒	5、10、20

表 3- 9 攪拌次數組別

測試組別	液體內容物	攪拌次數
對照組	D.I. water	1、2、3
實驗組	20 mM $K_2SO_{4(aq)}$ ECW	1、2、3
實驗組	20 mM $K_2SO_{4(aq)}$ ECW + 50 g 鐵觸媒	1、2、3
實驗組	20 mM $K_2SO_{4(aq)}$ ECW + 50 g 銅觸媒	1、2、3



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.4. 現地場址背景簡介

高雄市楠梓區後勁段一小段 14、15、19 地號地下水污染場址位於高雄市楠梓區高雄捷運後勁站附近。根據行政院環境保護署於 2016 年執行『土壤及地下水污染鑑識技術發展與推估模式驗證計畫』選取加昌加油站為鑑識技術發展與推估模式驗證場址，污染主要分布於地下 6.0 至 7.0 公尺範圍。S01 距地表 550~600 公分土壤中 TPH 濃度超標達 3,210 mg/kg (柴油污染物為主)，距地表 600~650 公分處土壤中 TPH 濃度亦超標達 22,400 mg/kg (汽、柴油污染物)；S02 距地表 600~650 公分土壤中 TPH 濃度超標達 17,400 mg/kg (汽、柴油污染物)；S03 距地表 550~600 公分土壤中 TPH 濃度超標達 2,730 mg/kg (柴油污染物為主)；距地表 600~650 公分處土壤中 TPH 濃度亦超標更高達 28,700 mg/kg (為汽、柴油污染物)。G01 及 G03 地下水中 TPH 均超標，濃度分別為 18.9 及 95.5 mg/L，G02 則未有超標之情形。現地模場平面配置與調查點位置如圖 3- 13 所示，現地模場井位土層分佈如圖 3- 14 所示。

本研究現地模場試驗將整合實驗室實驗室批次及管柱模擬試驗，使用電催化水模組以化學氧化技術進行 TPH 處理並評估處理成效，再以現地遭受由污染之場址進行實場運用可行性評估。污染場址為高雄市楠梓區後勁段一小段受油品污染場址進行現地化學氧化試驗，驗證以電催化水系統加強 TPH 氧化處理之成效。本計畫於 109 年 4 月 6 日執行現地鑿井工程，於該場址分別設置一口灌注井(W1)及三口監測井(W2、W3 及 W4)，W1 至 W4 井距離約 5 公尺，每口井深 10 公尺並於深度 4-10 公尺處開篩，設井資訊如圖 2- 7 及圖 2- 8 所示。土壤質地經篩測結果顯示，距地表 1-2 公尺為細砂土夾雜礫石，2-5 公尺為細砂土夾雜粉土，5-10 公尺為細砂土。原點設置 W1 至 W4 井並於洗井時發現水樣顏色混濁並有些許由花及異味。以先前調查顯示，此區域水力傳導係數為 7.330×10^{-5} m/s。經實驗室分析結果顯示，W1 井土壤(距地表 6-10 公尺之土壤)TPH 濃度為 $3,530 \pm 144$ mg/kg(已超過土壤管制標準 1000 mg/kg)，水樣 TPH 濃度為 19.46 ± 1.00 mg/L；W2 井水樣 TPH 濃度為 28.28 ± 3.58 mg/L；W3 井土壤(距地表 6-10 公尺之土壤)TPH 濃度為 $1,196 \pm 5$ mg/kg(已超過土壤管制標準 1000 mg/kg)，水樣 TPH 濃度為 25.38 ± 2.27 mg/L；W4 井水樣 TPH 濃度為 40.14 ± 4.72 mg/L；S03 井水樣 TPH 濃度為 18.02 ± 1.56 mg/L。背景調查結果如表 3- 10 所示。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

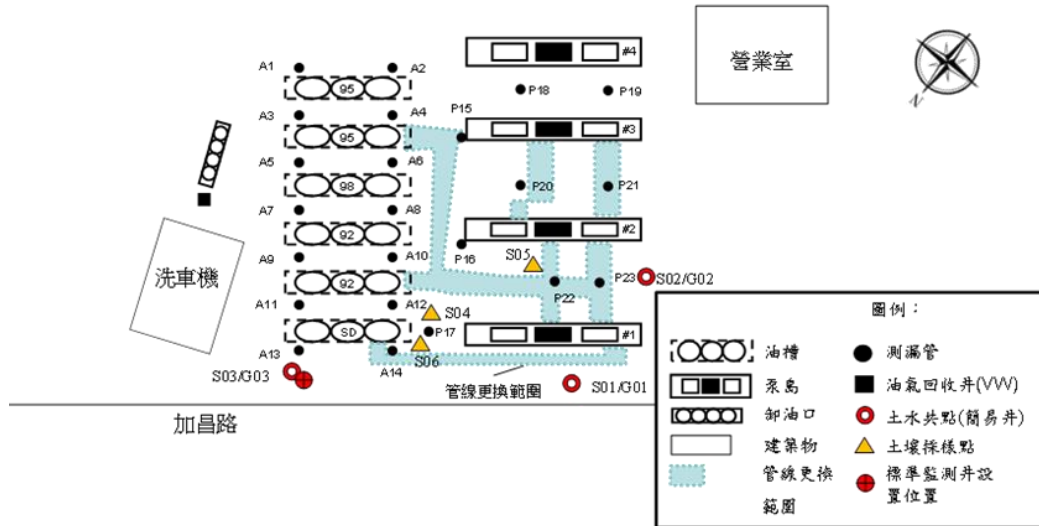


圖 3- 13 現地模場平面配置與調查點位置

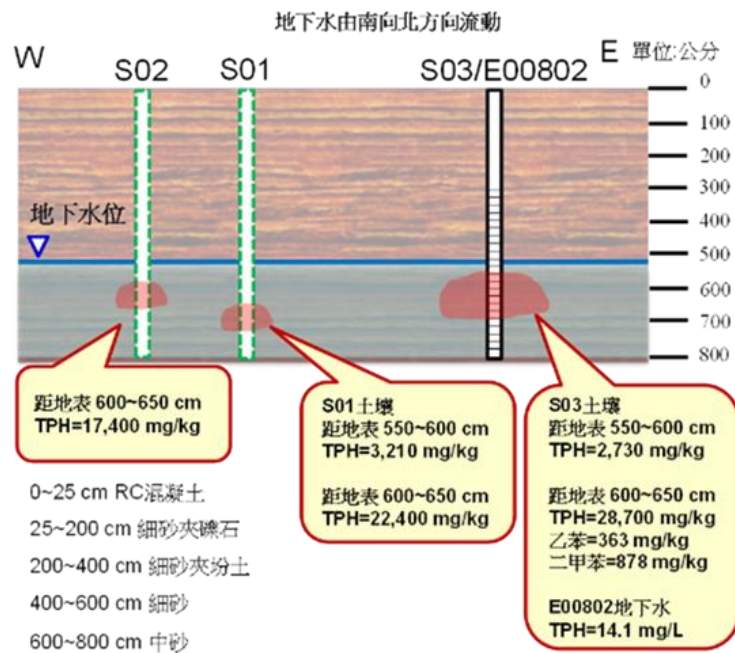


圖 3- 14 現地模場井位土層分佈



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

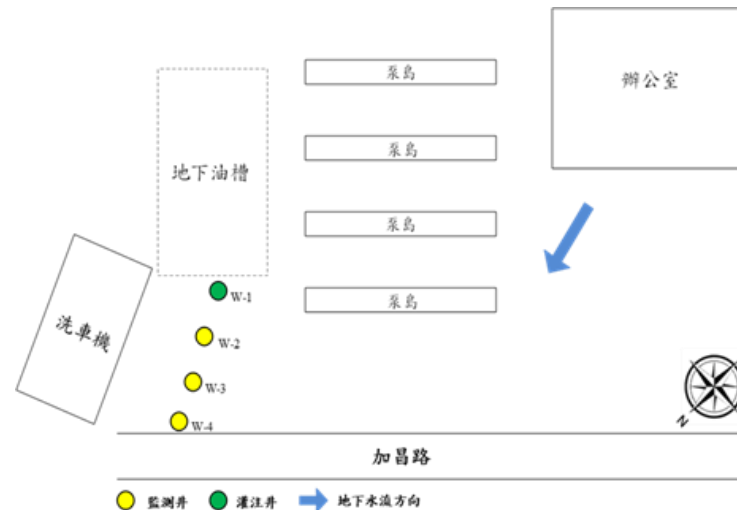


圖 3-15 灌注井與監測井模場位置分布圖

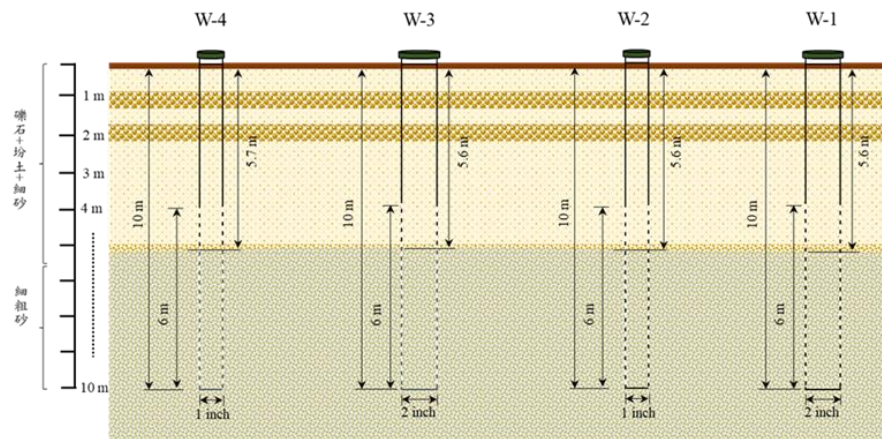


圖 3-16 灌注井與監測井土層分佈圖

表 3-10 土壤及水質背景分析檢測結果

採樣點	土壤及地下水		現場水質參數			
	總石油碳氫化合物		DO (mg/L)	ORP (mV)	EC (μ S/cm)	pH
	Soil TPH (mg/kg)	Groundwater TPH (mg/L)				
W-1	3,530 $\pm$ 144	19.46 $\pm$ 1.00	2.08	96.8	701	6.997
W-2	-	28.28 $\pm$ 3.58	1.72	60.0	551	6.683
W-3	1,196 $\pm$ 5	25.38 $\pm$ 2.27	1.86	32.6	610	6.849
W-4	-	40.14 $\pm$ 4.72	2.42	157.2	492	6.733



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.4.1. 現地模場試驗

本計畫在場址選定後，選定一塊污染區域進行現地模場試驗，預計於此區塊增設 1 口上游灌注井及 3 口下游監測井，並以既有監測井(S01 及 S03)作為背景監測井。現地模場是以灌注井方式處理地下水，而在土壤處理方面是以泥漿攪拌作離地土壤整治。現場操作以灌注井灌注中性電催化水，定期進行後續之採樣及監測工作，以評估其整治成效。若場址設井數不足或設置位置不當，將視現場狀況增設臨時整治井。此外，本計畫將依現場之 TPH 處理速率，做必要之整治技術調整以提高整治成效。現地整治方面其分析監測項目標包括 TPH 濃度、溶氧、pH 值、ORP 等；離地整治方面其分析監測項目主要以 TPH 濃度及 ORP 進行評估。模場試驗如同管柱模擬分成現地淋洗與離地泥漿相攪拌。兩者催化條件固定相同，為確保有足夠的電解效果，催化水維持導電度 1 ms/cm 以上，以 30 A 的電流催化 30 分鐘。現地淋洗以每天灌注 500 L 電催化水至 W1 灌注井，於灌注前後採集監測井 S03、W1、W2、W3 與 W4 的水樣；離地泥漿攪拌以 10 kg 污染土混合 40 L 電催化水進行泥漿攪拌，攪拌 10 分鐘後取水樣與土樣，倒掉反應完的電催化水，再將新的電催化水補助至攪拌機，重複攪拌換水採樣的動作三次。兩種整治方法的採樣檢測項目包含基本水質分析 (pH 值、ORP、導電度與溶氧量)、土相與液相 TPH 濃度，觀測污染土壤與地下水變化以驗證管柱方法運用到模場的實際效果，如圖 3-18 所示。

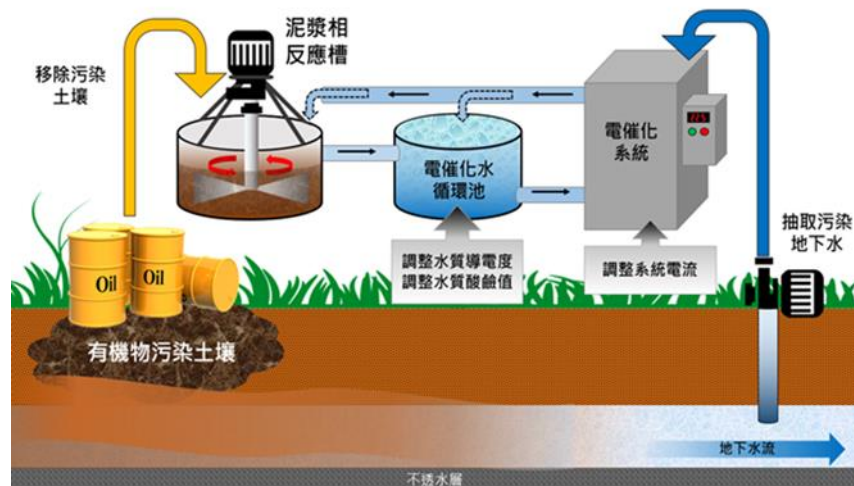


圖 3-17 模場離地泥漿相攪拌示意圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗



圖 3- 18 現地採樣(右)與添加觸媒至機器(左)現場示意圖



圖 3- 19 離地泥漿相攪模場照片



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.5. 實驗分析方法

3.5.1. 酸鹼值測定

酸鹼值檢測方法是依據行政院環境保護署環境檢驗所公告之 NIEA W424.52A「水之氫離子濃度指數（pH 值）測定方法－電極法」，量測水樣之 pH 值使用 pH meter（型號為 Mettler Toledo InLab 439/120）進行測定，測定前玻璃電極必須以緩衝溶液 7、10 進行二點校正，再用第一種緩衝溶液進行查核，以確定校正之正確性。

3.5.2. 羅丹明脫色測定

以羅丹明(Rhodamine B, RhB)試劑粉配製 100 ppm 之儲備溶液，再以序列稀釋方式配製檢量線。批次試驗以羅丹明濃度 2 ppm 溶液進行電催化系統的·OH 測定試驗，於 1 小時內每 10 分鐘進行採樣，利用分光光度計以波長 554 nm 進行樣品三重複分析。測試組別以 K₂SO₄ 為背景電解質，測試催化前後與不同電流密度的·OH 濃度差異。

在電解過程中，樣品溶液定期從電解槽中取出分析。使用分光光度計測定溶液的吸光度，在最大可見光程波長下進行分光光度法測定。染料脫色百分比由下式計算：

$$\text{RhB 脫色百分比} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

其中：A₀ 和 A_t 分別是的初始時間和時間 t 處的吸光度，λ_{max} = 554 nm。

3.5.3. 導電度分析

導電度檢測方法是依據行政院環境保護署環境檢驗所公告之 NIEA W203.51B「水中導電度測定方法－導電度計法」將導度電計(Mettler Toledo)於樣品測量進行手動零點校正，校正完畢後放入樣品內，待數秒，螢幕及出現數據，直至數據平衡為止。

3.5.4. 氧化還原分析

氧化還原電位(oxidation-reduction potential, ORP)以氧化還原測定(mettler MP120，電極型號 InLab 415)，於實驗取樣後量測。使用前須先以 Ag/AgCl 標準液(25°C，E₀=220 mV)進行校正。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.5.5. 自由基檢測

利用國立中山大學儀器設備實驗室使用電子順磁共振光譜儀(Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer, EPR)，又稱電子自旋共振(electron spin resonance, ESR)進行分析，並利用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide, DMPO)具有的不成對電子空穴，對應 ESR 所產生的訊號形成標準圖譜，進行電催化技術催化機制中支自由基測定(圖 3-13)。其主要是觀察未成對電子在外加磁場下和吸收電磁波引發之共振現象(圖 3-14)。因此，研究中利用 EPR 來進行自由基捕捉實驗，先將藥劑精秤後加入溶液中，測定前將 61 mM 的自由基捕捉劑 DMPO 加入後搖晃均勻，並將 EPR 條件設定好後(頻率 9.45 GHz，磁場 0-6 kOe)進行圖譜訊號分析，藉此瞭解該藥劑添加方式可否產生自由基。



圖 3-20 電子順磁共振光譜儀

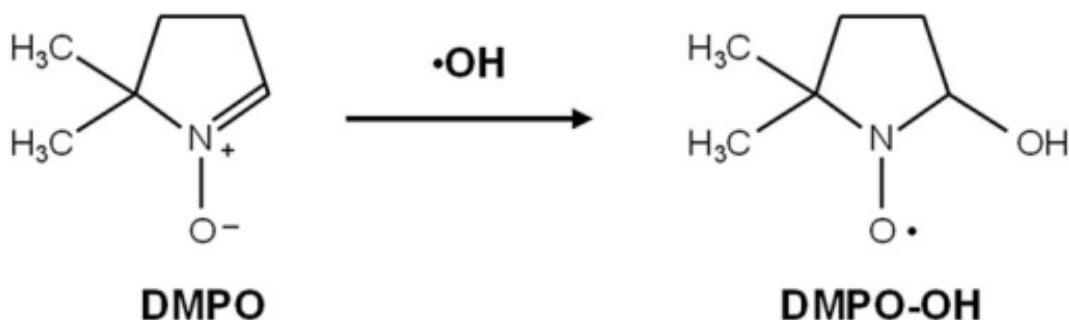


圖 3-21 DMPO 結合氫氧自由基



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

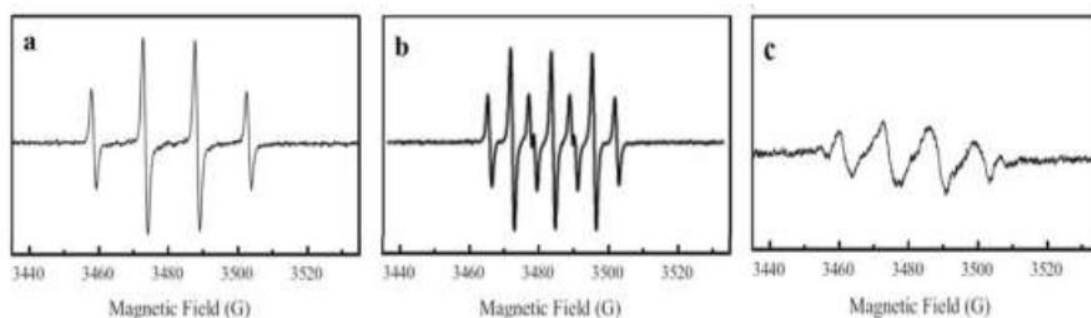


圖 3- 22DMPO 特徵訊號(a)DMPO-OH (b)DMPOX (c)DMPO-O₂^{·-}/HO₂[·]

3.5.6. 苯與總石油碳氫化合物分析方法與步驟

GC/FID 的分析儀器型號為 Agilent 6890，配有火焰離子監測器的氣相層析儀 (gas chromatograph / flame ionization detector, GC/FID)。分析管柱採用長度為 30 m、內徑為 0.32 mm 的毛細管柱(HP-5)，載流氣體(carrier gas)與補助氣體(make up gas)為高純氮，流量為 2.0 mL/min。注射器溫度為 250°C，偵測器溫度為 250°C。初使溫度控制條件為 45°C 後以 10 °C/min 的升溫速率至 275 °C 維持 12 min。

依下列步驟進行檢量線及分析樣品

1. 將土壤中的水層倒出並丟棄，將土壤充份混合；
2. 秤取約 5 g 之土壤置入 20 mL 之棕色瓶，紀錄土壤樣品重量；
3. 加入 5g 無水硫酸鈉，充份混合之；
4. 加入 20 mL 二氯甲烷萃取液；
5. 將附有鐵氟龍墊片之螺旋蓋蓋上並鎖緊，並充分震盪；
6. 將棕色瓶快速震盪 30 分鐘、超音波震盪 30 分鐘，合計 1 小時；
7. 進行離心(轉速 5000 rpm 離心 1 min)並取出萃取液；
8. 取出溶劑相置於 2 mL 之 GC 樣品瓶，以 GC/FID 分析。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

3.5.7. 金屬含量測定

本方法利用感應耦合電漿質譜儀（英語：Inductively coupled plasma mass spectrometry，簡稱 ICP-MS）檢測水樣中金屬及微量元素。利用適當之霧化器（Nebulizer）將待測樣品溶液經霧化處理後，藉由載送氣體輸送，將含待分析元素之氣膠（Aerosol）輸送至電漿中，經由一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將待分析元素形成單價正離子，再透過真空界面傳輸進入質譜儀（Mass spectrometer），藉由質量分析器（Mass-analyzer）將各特定質荷比（Mass-to-charge ratios）之離子予以解析後，以偵測系統加以偵測，來進行元素之定性及定量工作。

進行 ICP 分析前置步驟：

1. 取樣品加至消化瓶後加入消化液(王水)
2. 把混合液加入鎖緊有洩壓閥裝置之消化瓶，並對稱放入微波消化器中，並以漸進式進行微波消化。
3. 以功率 1200 W 的儀器裝置 7 個消化瓶為例，溫度為 180°C，升溫 15 分鐘，持續時間為 10 分鐘。
4. 若消化液中殘存有不溶物或小顆粒，須藉過濾方法移除，以免堵塞光譜儀之霧化裝置。
5. 待過濾冷卻後，先以 3%硝酸水淋洗消化瓶內壁，再將消化溶液移至 50 mL 定量瓶，定量至特定體積，並迅速倒入離心瓶保存。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

表 3- 11 進度研究進度及完成之工作項目（第二年度）

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備 註
工作項目												
文獻蒐集												
催化觸媒合成與 測試評估												
電催化系統結合 催化觸媒現地整 治												
期中報告撰寫												
電催化結合觸媒 處理效益評估												
整治工法確立經 濟效益評估												
期末報告撰寫												
工作進度估計 百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
預定查核點	期中		第 3 個月完成：實驗室催化觸媒合成及測試評估 第 6 個月完成：期中報告撰寫									
	期末		第 9 個月完成：電催化系統結合催化觸媒現地模場整治效益 及催化觸媒之適用性評估。 第 11 個月完成：確立電催化氧化法實場整治工法及針對經 濟益進行評估，並提出期末報告。									



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

第四章 結果與討論

4.1. 實驗室土壤基本性質

本研究實驗之土壤樣品，取 1.0 kg 進行分析，經過分析後得結果如表 4-1 所示，砂土重量百分比為 96.8%，粉土重量百分比為 2.8%，黏土重量百分比為 0.3%，對照土壤質地三角形與美國統一土壤分類法(unified soil classification system, USCS)為砂質壤土如圖 4-1 所示。透過土壤基本性質實驗後，分析結果如表 4-2 所示，總有機碳重量百分比 0.08%、孔隙度 33.4%、pH 值 7.4、ORP 為 265 mV、導電度為 471 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、含水率則是 2.5%。

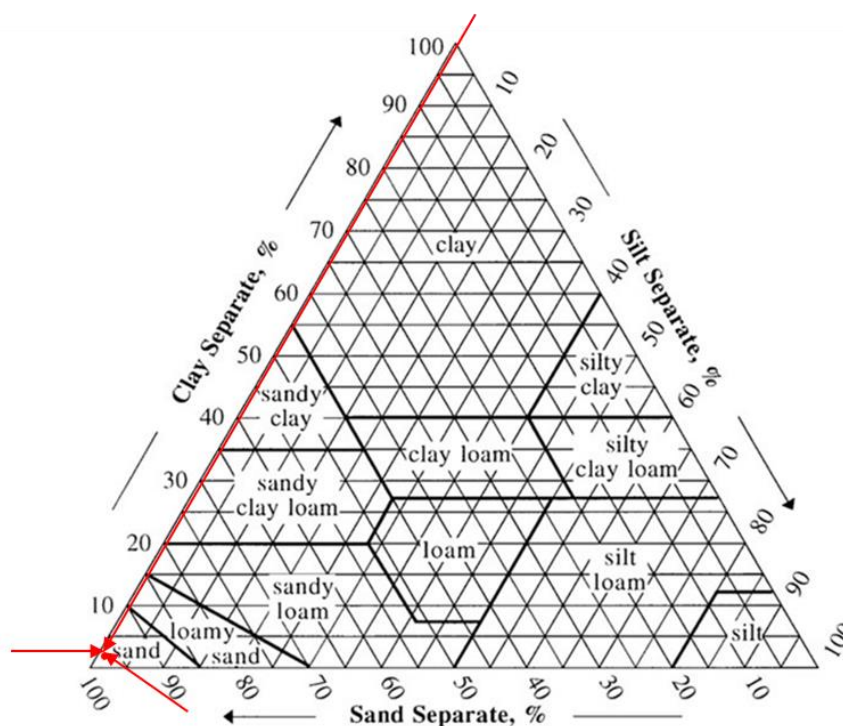


圖 4-1 實驗室土壤質地三角形

表 4-1 實驗室土壤粒徑分析表

土壤分類	粒徑(mm)	重量百分比(%)
極粗砂	2.0-1.0	11.9
粗砂	1.0-0.5	29.6
中砂	0.5-0.2	38.8
細砂	0.2-0.1	12.5
極細砂	0.1-0.05	4.1
粉土	0.05-0.002	2.8
黏粒	<0.002	0.3



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

表 4-2 實驗室土壤基本性質

總有機碳(%)	0.08
孔隙度(%)	33.4
pH	7.4
ORP(mV)	265
EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)	471
含水率(%)	2.5

4.2. 批次試驗

4.2.1. EPR 氫氧自由基圖譜分析

使用電子順磁共振光譜儀(electron paramagnetic resonance spectrometer, EPR)分析，並利用 DMPO 具有的不成對電子空穴，對應 ESR 所產生的訊號形成標準圖譜。K₂SO₄組別 DMPO-OH 訊號較為明顯如圖 4-2 所示(Herrada et al., 2016; Kim et al., 2005)。本研究以先以 30% H₂O₂ 混合 10 M 硫酸亞鐵溶液進行氫氧自由基標準圖譜訊號分析，接著分別測試單純只有背景電解質的電催化水測試，比較添加銅觸媒與鐵觸媒的訊號圖譜，由圖 4-3 可得知，添加銅觸媒的氫氧自由基訊號較未添加觸媒的電化水明顯，而鐵觸媒的組別則可能為其他訊號混雜導致氫氧自由基訊號較難辨認。經上述實驗可證實電催化系統可協助自由基的生成，且添加觸媒可以使電催化系統產生更明顯的氫氧自由基訊號。

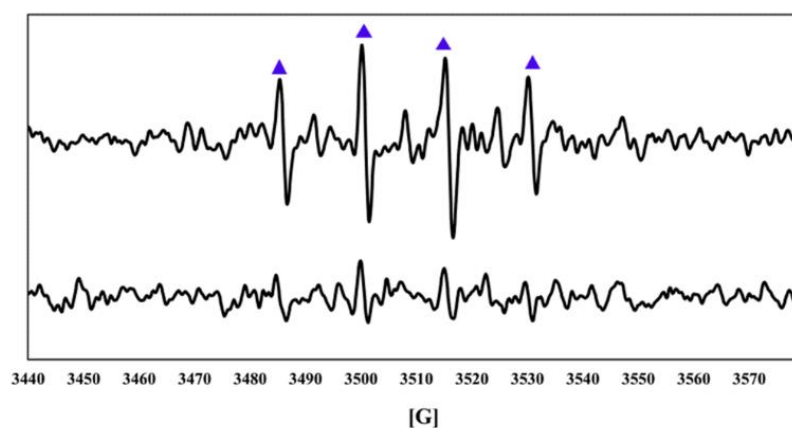


圖 4-2 以 K₂SO₄ 為背景電解質的 EPR 圖譜

(藍色三角形為 DMPO-OH 訊號，上：電催化後；下：未催化前)



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

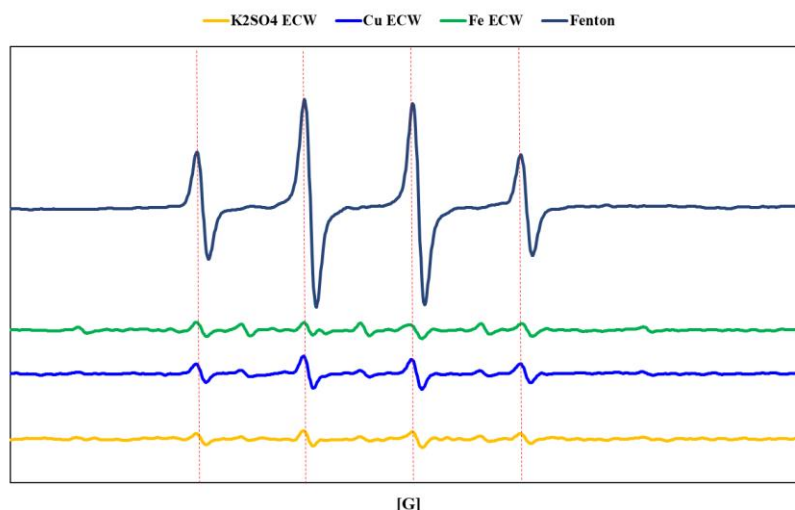


圖 4-3 不同氫氧自由基強度訊號比較

4.2.2. 氫氧自由基產率分析

本研究先以 RhB 作為化學探針，以觀察添加不同濃度鹽類於電催化系統中，定時採集出流水之水樣分析 $\cdot\text{OH}$ 濃度進行比較。背景電解質為 20 mM 的 K_2SO_4 ，比較(1)催化前後、(2)施加不同電流密度與(3)不同種類觸媒與用量時，電催化系統中 $\cdot\text{OH}$ 濃度。

羅丹明於不同電流密度下的電催化水中降解濃度比較如圖 4-4 所示，將圖 4-4 分析結果代入式(62)，以估算水中 $\cdot\text{OH}$ 濃度。整理結果如表 4-3 所示，在未催化的組別， $\cdot\text{OH}$ 估算濃度為 $2.7 \times 10^{-16} \text{ M}$ ；經 5 mA/cm^2 電流密度催化後， $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $3.7 \times 10^{-14} \text{ M}$ ；當電流密度提高到 10 mA/cm^2 時， $\cdot\text{OH}$ 估算濃度持續提升至 $8.0 \times 10^{-14} \text{ M}$ ；最後在 20 mA/cm^2 電流密度的組別中， $\cdot\text{OH}$ 濃度達 $1.6 \times 10^{-13} \text{ M}$ 。同時透過計算結果得知，未催化的組別相關係數低於 0.9，故未進行催化的 $\cdot\text{OH}$ 濃度計算不適用，而其他經催化的組別相關係數皆大於 0.9，表示此計算方式適用於催化後的組別。由實驗結果可以知，經催化後的組別氫氧自由基濃度有增加的趨勢；透過不同催化電流密度可看出，隨著施加電流密度的增加， $\cdot\text{OH}$ 的相對濃度也隨之上升，由此可知電流密度與 $\cdot\text{OH}$ 濃度呈正相關(Baddouh et al., 2018)。

透過添加鐵觸媒電催化水的組別可知，經 5 mA/cm^2 電流密度催化後，添加 25 g 鐵觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $5.3 \times 10^{-14} \text{ M}$ ，添加 50 g 鐵觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $8.0 \times 10^{-14} \text{ M}$ ，添加 75 g 鐵觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $8.0 \times 10^{-14} \text{ M}$ ，且相關係數皆大於 0.9，由此可知相同電流與電解時間下，添加鐵觸媒可提高 $\cdot\text{OH}$ 濃度，且透過不同數量的鐵觸媒測試，達到較高 $\cdot\text{OH}$ 濃度的最



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

少量鐵觸媒量為 50 g。

藉由添加銅觸媒的電催化水組別可知，經電流密度 5 mA/cm^2 催化後，添加銅觸媒 25 g 的組別於 50 分鐘後反應達到極限(2 ppm 羅丹名已降解完)，添加銅觸媒 50 g 的組別於 30 分鐘後反應達到極限(2 ppm 羅丹名已降解完)，添加銅觸媒 75 g 的組別於 40 分鐘後反應達到極限(2 ppm 羅丹名已降解完)。因此取反應前 30 分鐘計算 $\cdot\text{OH}$ 濃度，由實驗結果可知，添加 25 g 銅觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $3.2 \times 10^{-13} \text{ M}$ ，添加 50 g 銅觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $4.0 \times 10^{-13} \text{ M}$ ，添加 75 g 銅觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $4.0 \times 10^{-13} \text{ M}$ ，且相關係數皆大於 0.9。由此可知相同電流與電解時間下，添加銅觸媒可提高 $\cdot\text{OH}$ 濃度，且透過不同數量的銅觸媒測試，達到較高 $\cdot\text{OH}$ 濃度的最少量銅觸媒量為 50 g。

藉由添加 TiO_2 光觸媒的實驗結果可知，經電流密度 5 mA/cm^2 催化後，添加 50 g TiO_2 觸媒的電催化水 $\cdot\text{OH}$ 濃度增加為 $2.8 \times 10^{-14} \text{ M}$ ，與未添加觸媒的電催化水產生相同濃度的 $\cdot\text{OH}$ ，故可知光觸媒 TiO_2 對於電催化的效果沒有明顯的幫助。

透過兩種觸媒降解 2 ppm RhB 的結果可得知，同為 50 g 的觸媒添加量，銅觸媒可於 30 分鐘後降解完全，而鐵觸媒仍然未降解完，因此直接氧化 RhB 的實驗中，添加銅觸媒的效果較鐵觸媒佳。

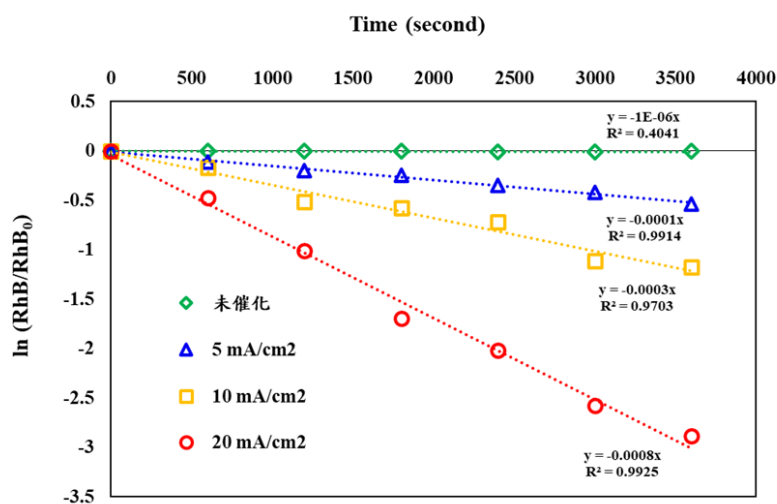


圖 4-4 不同催化電流密度的 RhB 濃度變化分析圖

表 4-3 $\cdot\text{OH}$ 濃度估算表

電流密度(mA/cm^2)	未催化	5	10	20
$\cdot\text{OH}$ 濃度(M)	2.7×10^{-16}	3.7×10^{-14}	8.0×10^{-14}	1.6×10^{-13}
相關係數(R^2)	0.4	0.9	0.9	0.9



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

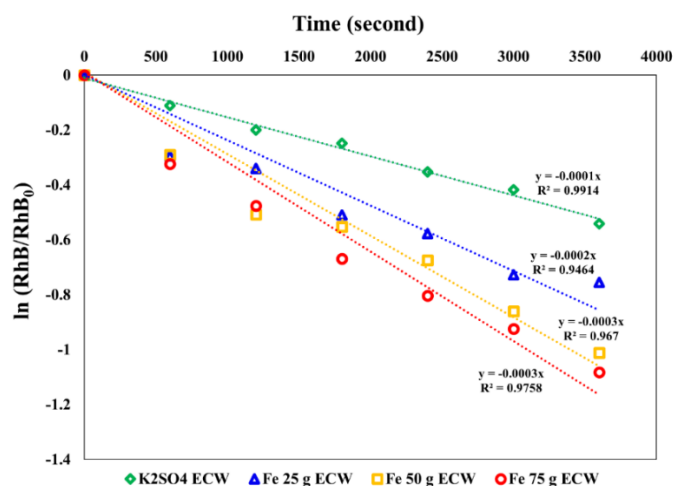


圖 4-5 未添加觸媒與添加鐵觸媒的 RhB 濃度變化分析圖

表 4-4 ·OH 濃度估算表

電流密度(mA/cm ²)	K ₂ SO ₄ ECW	Fe 25 g ECW	Fe 50 g ECW	Fe 75 g ECW
·OH 濃度(M)	2.8×10^{-14}	5.3×10^{-14}	8.0×10^{-14}	8.0×10^{-14}
相關係數(R ²)	0.9	0.9	0.9	0.9

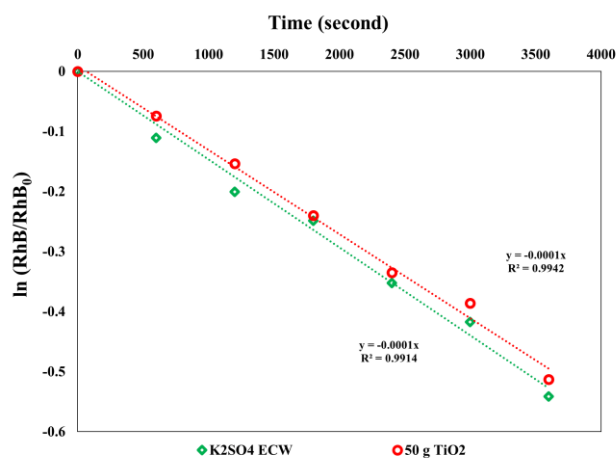
圖 4-6 未添加觸媒與添加 TiO₂ 觸媒的 RhB 濃度變化分析圖

表 4-5 ·OH 濃度估算表

電流密度(mA/cm ²)	K ₂ SO ₄ ECW	TiO ₂ 50 g ECW
·OH 濃度(M)	2.8×10^{-14}	2.8×10^{-14}
相關係數(R ²)	0.9	0.9



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

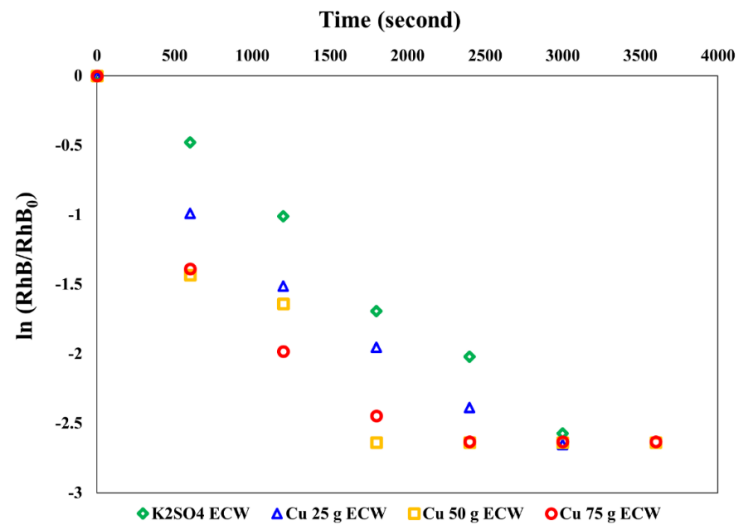


圖 4-7 未添加觸媒與添加銅觸媒的 RhB 濃度變化分析圖(1hr)

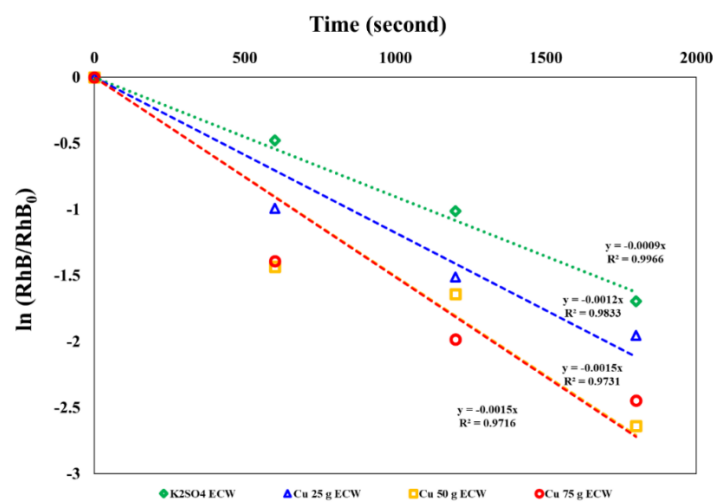


圖 4-8 未添加觸媒與添加銅觸媒的 RhB 濃度變化分析圖(30 min)

表 4-6 ·OH 濃度估算表

電流密度(mA/cm ²)	K ₂ SO ₄ ECW	Cu 25 g ECW	Cu 50 g ECW	Cu 75 g ECW
·OH 濃度(M)	2.8×10^{-14}	3.2×10^{-13}	4.0×10^{-13}	4.0×10^{-13}
相關係數(R ²)	0.9	0.9	0.9	0.9



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.2.3. 觸媒反應測試

本研究先以感應耦合電漿質譜儀作為檢查金屬含量儀器，以觀察添加不同觸媒於電催化系統中，定時採集出流水分析溶液中金屬濃度進行比較。背景電解質為 20 mM 的 K_2SO_4 ，比較(1)催化前後、(2)施加不同電流密度與(3)不同種類觸媒與用量時，電催化系統中銅和鐵的濃度。

不同觸媒在溶液中所釋放出的金屬濃度比較如圖 4-9 所示。整理結果所示，檢量線相關係數大於 0.995，在未催化的自來水組別，銅濃度為 0.133 mg/L；經電催化後，銅濃度增加至 0.269 mg/L；當溶液改為 20 mM 的 K_2SO_4 時，銅濃度從 0.008 mg/L 增加至電催化後 0.151 mg/L；當溶液改為 20 mM 的 K_2SO_4 加鐵觸媒時，銅濃度從 0.008 mg/L 增加至電催化後 0.204 mg/L；當溶液改為 20 mM 的 K_2SO_4 加銅觸媒時，銅濃度從 32.217 mg/L 增加至電催化後 36.897 mg/L；由實驗結果可以知，經電催化後的組別能加效增加銅濃度的趨勢；透過加入銅觸媒會更有效增加溶液中銅濃度。由此可知相同電流與電解時間下，添加銅觸媒可提高銅濃度，從而有利進行 TPH 移除實驗。

藉由 ICP 檢測溶液金屬濃度實驗可知（圖 4-10），在檢量線相關係數大於 0.995 下，未催化的自來水組別，鐵濃度為 0 mg/L；經電催化後，鐵濃度增加至 0.009 mg/L；當溶液改為 20 mM 的 K_2SO_4 時，鐵濃度從 0.495 mg/L 增加至電催化後 0.018 mg/L；當溶液改為 20 mM 的 K_2SO_4 加鐵觸媒時，鐵濃度從 0.530 mg/L 增加至電催化後 0.997 mg/L；當溶液改為 20 mM 的 K_2SO_4 加銅觸媒時，鐵濃度從 0.047 mg/L 增加至電催化後 0.067 mg/L；由實驗結果可知，透過加入鐵觸媒會有效增加溶液中鐵濃度。由此可知相同電流與電解時間下，添加鐵觸媒可提高鐵濃度，從而有利進行 TPH 移除實驗。

透過兩種觸媒在電催化後的結果可得知，同為 50 g 的觸媒添加量，在金屬上的釋出上都起了很大的作用，這有助於 TPH 的管柱實驗，提升 TPH 從土壤中的移除率。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

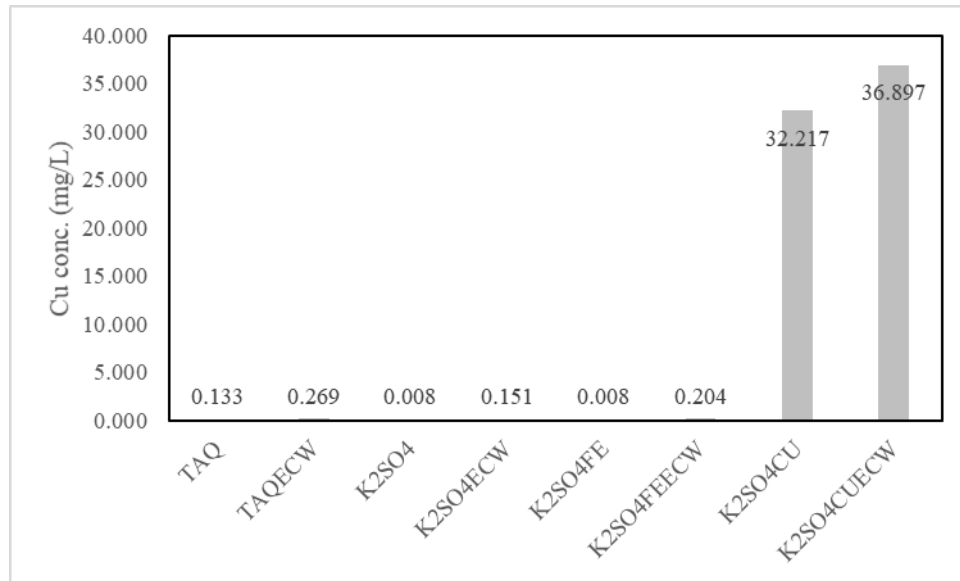


圖 4- 9 未添加觸媒與添加觸媒的銅濃度變化分析圖

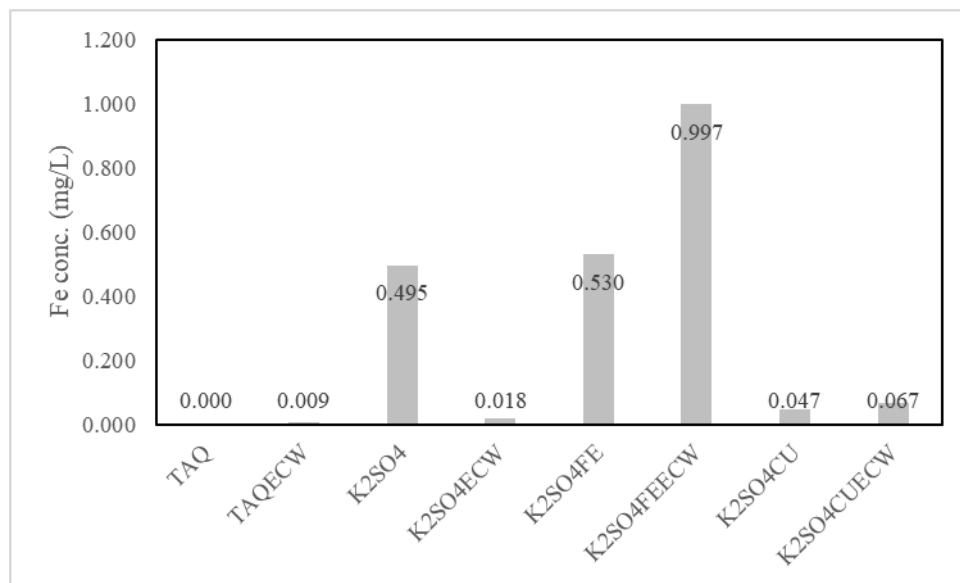


圖 4- 10 未添加觸媒與添加觸媒的鐵濃度變化分析圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.3. TPH 管柱試驗

4.3.1. 現地整治之管柱模擬試驗

本試驗主要模擬現地整治，以自行配製含柴油污染土壤進行測試，其空隙體積(pore volumn, PV)為 230 mL 之水體積，流速 23 mL/min，共計 4PV，對照組以未催化去離子水進行，實驗組則以添加 20 mM 的 K_2SO_4 之電催化水進行，電催化水條件為電流密度 20 mA/cm²。各組別分別進行 3 重複分析土壤及液相中 TPH 殘留濃度。

依土壤中殘留 TPH 濃度分析結果如圖 4-11 所示，四組污染土壤初始 TPH 濃度為 27869±818 mg/kg。經 1 PV 處理後，對照組分別測得土壤 TPH 濃度降為 11117±177 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 72.7±1.4 mg/L，TPH 總移除率為 60%，在經過 4 PV 淋洗後，土壤濃度降為 10839±320 mg/kg、水樣濃度增為 71.2±1.0 mg/L，TPH 總移除率為 61%；添加 20 mM K_2SO_4 電催化水組別經 1 PV 處理後，測得土壤 TPH 濃度降為 9437±356 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 67.4±1.1 mg/L，TPH 總移除率為 66%，在經過 4 PV 淋洗後，土壤 TPH 濃度降為 6958±43.6 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 65.4±0.9 mg/L，TPH 總移除率為 75%；添加 20 mM K_2SO_4 電催化水和鐵觸媒組別經 1 PV 處理後，測得土壤 TPH 濃度降為 8176±579 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 62.7±1.0 mg/L，TPH 總移除率為 70.6%，在經過 4 PV 淋洗後，土壤 TPH 濃度降為 5620±514 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 61.2±1.0 mg/L，TPH 總移除率為 79.8%；添加 20 mM K_2SO_4 電催化水和銅觸媒組別經 1 PV 處理後，測得土壤 TPH 濃度降為 7938±201 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 61.1±1.4 mg/L，TPH 總移除率為 71.5%，在經過 4 PV 淋洗後，土壤 TPH 濃度降為 5438±163 mg/kg、水樣 TPH 濃度增為 62.0±1.1 mg/L，TPH 總移除率為 80.4%。

經上述結果顯示，利用未經催化的去離子水進行淋洗處理，僅針對土壤表面 TPH 處理，而孔隙內部污染物不因處理時間增長而有所改變，且觀察到淋洗後期變化趨緩，顯示單純水的淋洗能力已達極限；利用電催化水進行淋洗處理，土壤 TPH 濃度確實因淋洗時間增長有持續性的降低，而加入觸媒後更加提高了 TPH 的移除率。

四組別液相濃度可以看出，土相降低的 TPH 濃度並沒有相對應增加到液相 TPH 濃度中，比較對照組與實驗組後，兩組大部分的 TPH 濃度被洗出相轉至氣相揮發或是浮在水上形成浮油，剩下的少部分進行相轉至液相，而實驗組中部份 TPH 則被電催化水中的氧化物質氧化而導致濃度降低。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

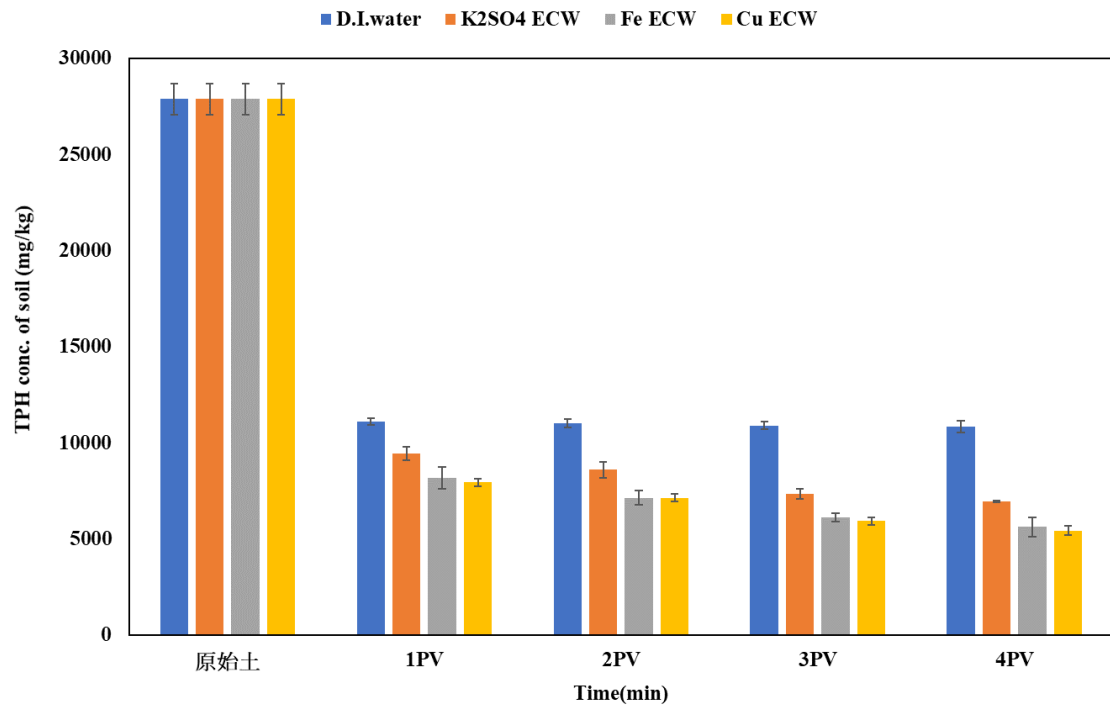


圖 4- 11 管柱土相 TPH 濃度分析圖

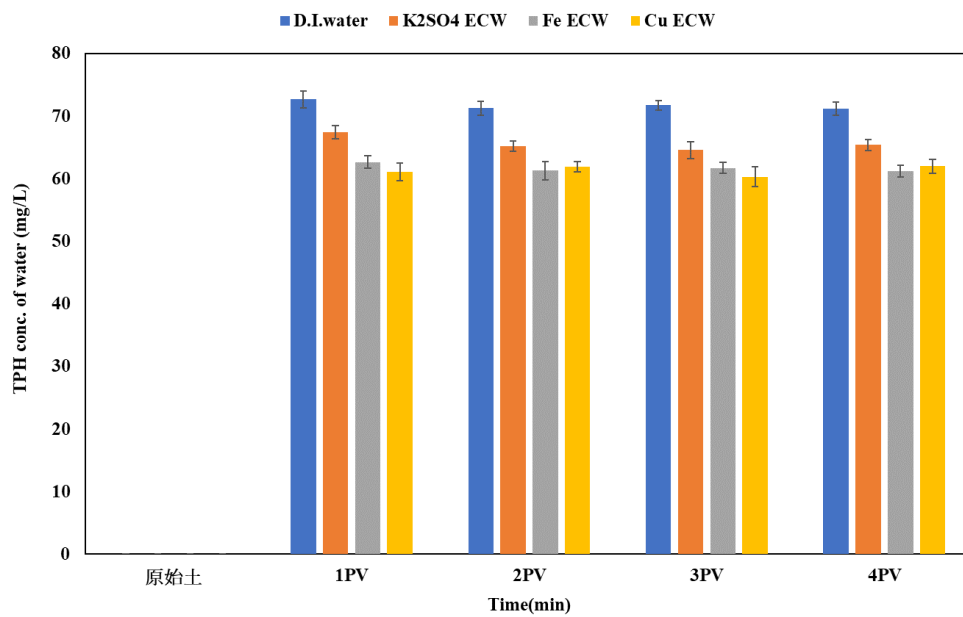


圖 4- 12 管柱液相 TPH 濃度分析圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.3.2. 離地整治之模擬試驗

透過兩種批次實驗結果可知，土相中的 TPH 確實可藉由泥漿攪拌的方式處理，將實驗結果歸納出以下趨勢：

- (1) 透過控制變因為時間的組別可看出，隨著攪拌時間增加土相中的 TPH 濃度越低；3 種攪拌時間比較下，加入電催化水和觸媒作攪拌的組別 TPH 濃度變化較無電催化水的對照組明顯，原因是相較於對照組，電催化水中還有氧化物質可和污染物做額外的反應；比較 3 種時間的濃度變化趨勢漸緩，可能原因為氧化物質與水的清除能力達到極限，故需要置換新的水以繼續處理受污染的土。
- (2) 以控制變因為換水次數的組別結果可知，隨著換水次數增加，對照組無明顯變化，而有加電催化水的實驗組別，因為電催化水中有氧化物質可以去除污染物，所以實驗組的土相 TPH 濃度有持續下降。

兩種實驗的液相濃度可以看出，土相降低的 TPH 濃度並沒有相對應增加到液相 TPH 濃度中，比較對照組與實驗組後，兩組大部分的 TPH 可能相轉至氣相揮發或是浮在水上形成浮油，剩下的少部分進行項轉至液相，而實驗組中部份 TPH 則被電催化水氧化而導致 TPH 濃度降低。

4.3.2.1. 不同攪拌時間

本試驗主要變因為攪拌時間的組別，利用不同的觸媒加至電催化水中進行土壤 TPH 移除實驗。土壤中殘留 TPH 濃度分析結果如圖 4- 13 與圖 4- 14 水相所示，初始濃度為 27868 ± 818 mg/kg，攪拌 5 分鐘後，自來水降解組土相 TPH 濃度降為 9282 ± 286 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 66.7 ± 2.8 mg/L；使用電催化水土相 TPH 濃度降為 7140 ± 209 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 59.0 ± 2.2 mg/L；使用含鐵觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 6019 ± 157 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 54.1 ± 2.0 mg/L；使用含銅觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 6092 ± 186 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 51.4 ± 1.4 mg/L。

攪拌 20 分鐘後，自來水降解組土相 TPH 濃度降為 9243 ± 222 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 88.6 ± 1.4 mg/L；使用電催化水土相 TPH 濃度降為 6568 ± 170 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 66.7 ± 2.7 mg/L；使用含鐵觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 5107 ± 126 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 65.2 ± 2.8 mg/L；使用含銅觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 5170 ± 140 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 66.9 ± 3.1 mg/L。

透過結果可知透過電催化效應能促使液相的 TPH 反應使溶液中的殘留量少



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

於自來水沖洗，並且添加觸媒後能提升土相 TPH 的去除率達到 80%，因此以攪拌時間 20 分鐘並加入觸媒作為攪拌次數測試的組別。

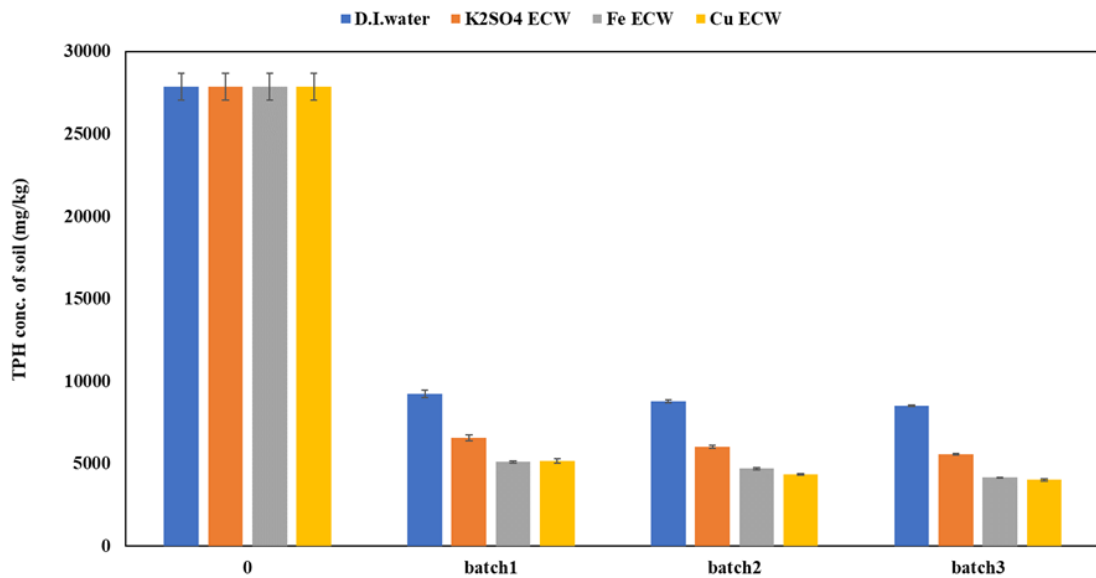


圖 4- 13 批次實驗攪拌時間土相 TPH 濃度分析圖

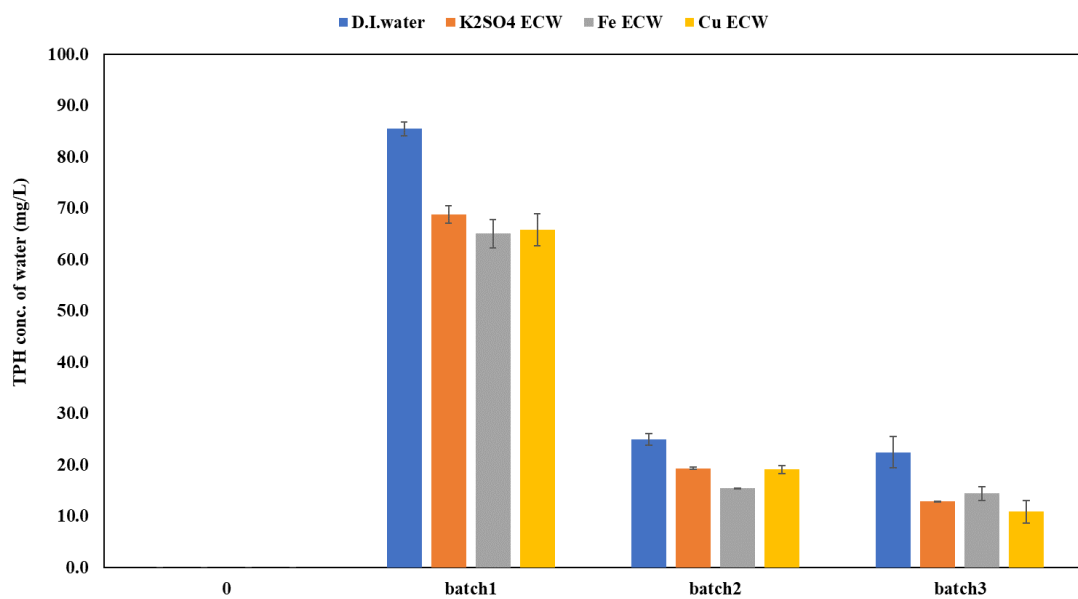


圖 4- 14 批次實驗攪拌時間液相 TPH 濃度分析圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.3.2.2. 不同攪拌次數

隨實驗時間的增加，TPH 濃度變化趨勢漸緩，原因為氧化物質與水對污染物的去除能力已達飽和，故需要置換新的水以繼續處理受污染土壤。變因為攪拌次數的組別 TPH 殘留濃度分析結果如圖 4- 15 和圖 4- 16 所示，初始濃度為 27869 ± 818 mg/kg，攪拌第一批次後，自來水降解組土相 TPH 濃度降為 9243 ± 222 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 85.6 ± 1.4 mg/L；使用電催化水土相 TPH 濃度降為 6569 ± 170 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 68.9 ± 1.7 mg/L；使用含鐵觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 5107 ± 76.4 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 65.2 ± 2.8 mg/L；使用含銅觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 5170 ± 140 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 65.9 ± 3.1 mg/L；接著將反應完的電催化水置換成新的電催化水進行第二批次實驗，自來水降解組土相 TPH 濃度降為 8791 ± 72.2 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 25.1 ± 1.2 mg/L；使用電催化水土相 TPH 濃度降為 6034 ± 104 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 19.4 ± 0.2 mg/L；使用含鐵觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 4698 ± 64.1 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 15.5 ± 0.1 mg/L；使用含銅觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 4369 ± 54.7 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 19.2 ± 0.8 mg/L；最後將反應完的電催化水置換成新的電催化水進行第三批次實驗，自來水降解組土相 TPH 濃度降為 8507 ± 49.2 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 22.5 ± 3.0 mg/L；使用電催化水土相 TPH 濃度降為 5570 ± 44.5 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 13.0 ± 0.8 mg/L；使用含鐵觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 4164 ± 16.8 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 14.5 ± 1.4 mg/L；使用含銅觸媒的電催化水土相 TPH 濃度降為 4021 ± 71.7 mg/kg，液相 TPH 濃度由 0 mg/L 提高到 10.9 ± 2.2 mg/L。

透過結果可知透過電催化效應能促使液相的 TPH 反應使溶液中的殘留量少於自來水沖洗，並且添加觸媒後能提升土相 TPH 的去除率達到 80%，當攪拌次數達到 3 次時，土相 TPH 的去除率達到 85%，因此以攪拌時間 20 分鐘並加入觸媒作 3 次攪拌可作為管柱實驗的參數。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

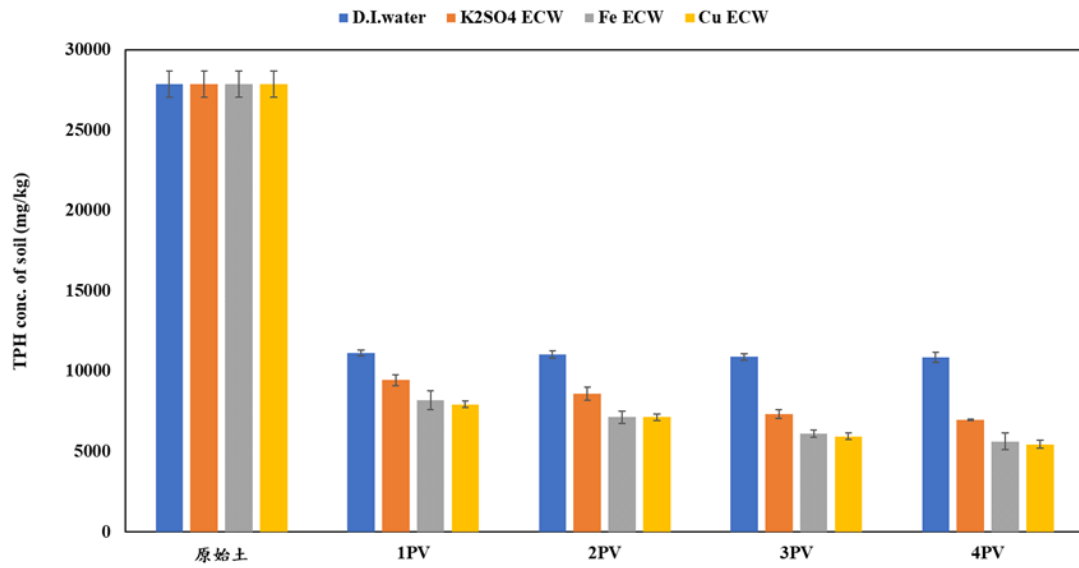


圖 4- 15 批次實驗攪拌次數土相 TPH 濃度分析圖

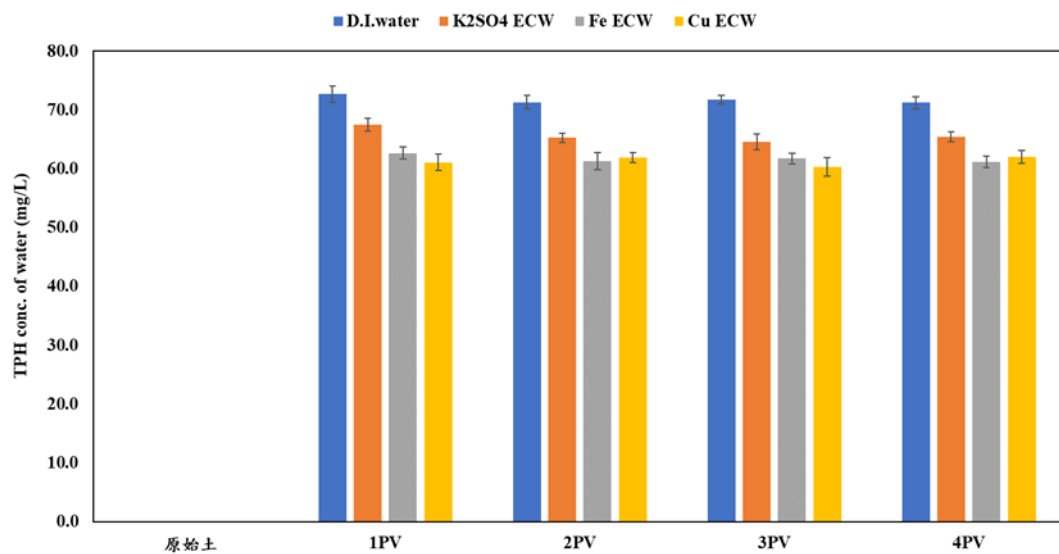


圖 4- 16 批次實驗攪拌次數液相 TPH 濃度分析圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.4. 現地模場試驗

4.3.1 現地設井與背景分析

本研究現地模場試驗將整合實驗室實驗室批次及管柱模擬試驗，使用電催化水模組以化學氧化技術進行 TPH 處理並評估處理成效，再以現地遭受由污染之場址進行實場運用可行性評估。污染場址為高雄市楠梓區後勁段一小段受油品污染場址(如 4.15 所示)進行現地化學氧化試驗，驗證以電催化水系統加強 TPH 氧化處理之成效。本計畫於 109 年 4 月 6 日執行現地鑿井工程，於該場址分別設置一口灌注井(W1)及三口監測井(W2、W3 及 W4)，W1 至 W4 井距離約 5 公尺，每口井深 10 公尺並於深度 4-10 公尺處開篩，設井資訊如圖 4.15 及圖 4.16 所示。土壤質地經篩測結果顯示，距地表 1-2 公尺為細砂土夾雜礫石，2-5 公尺為細砂土夾雜粉土，5-10 公尺為細砂土。原點設置 W1 至 W4 井並於洗井時發現水樣顏色混濁並有些許由花及異味。以先前調查顯示，此區域水力傳導係數為 7.330×10^{-5} m/s。經實驗室分析結果顯示，W1 井土壤(距地表 6-10 公尺之土壤)TPH 濃度為 3,225.6 mg/kg(已超過土壤管制標準 1000 mg/kg)，水樣 TPH 濃度為 19.46 ± 1.00 mg/L；W2 井水樣 TPH 濃度為 28.28 ± 3.58 mg/L；W3 井土壤(距地表 6-10 公尺之土壤)TPH 濃度為 $1,196 \pm 5$ mg/kg(已超過土壤管制標準 1000 mg/kg)，水樣 TPH 濃度為 25.38 ± 2.27 mg/L；W4 井水樣 TPH 濃度為 40.14 ± 4.72 mg/L；S03 井水樣 TPH 濃度為 18.02 ± 1.56 mg/L。背景調查結果如表 4.1 所示。

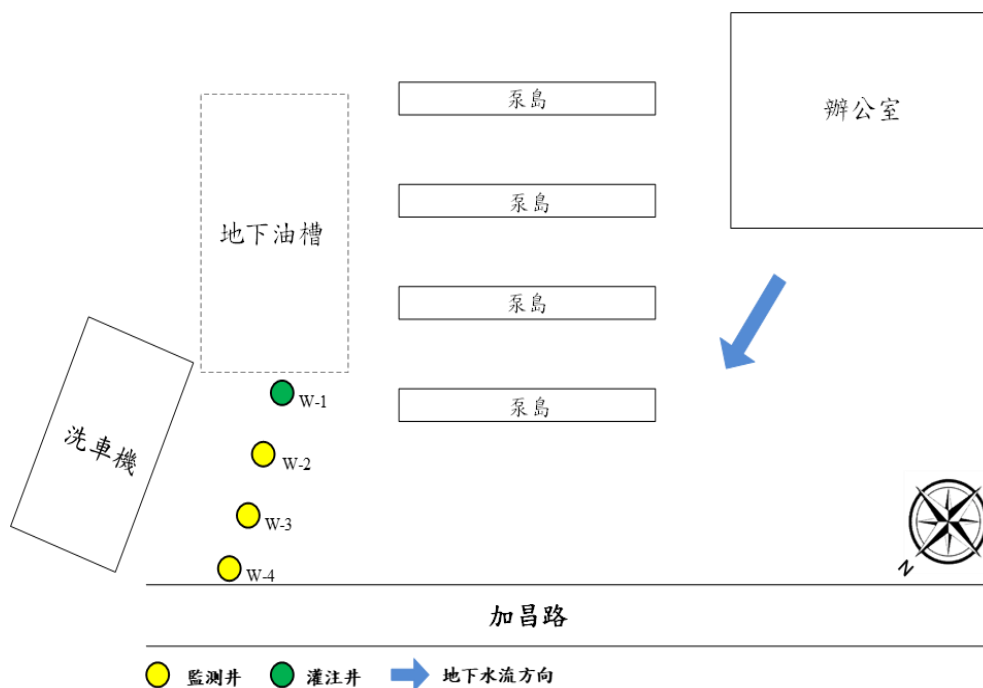


圖 4-17 灌注井與監測井示意圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

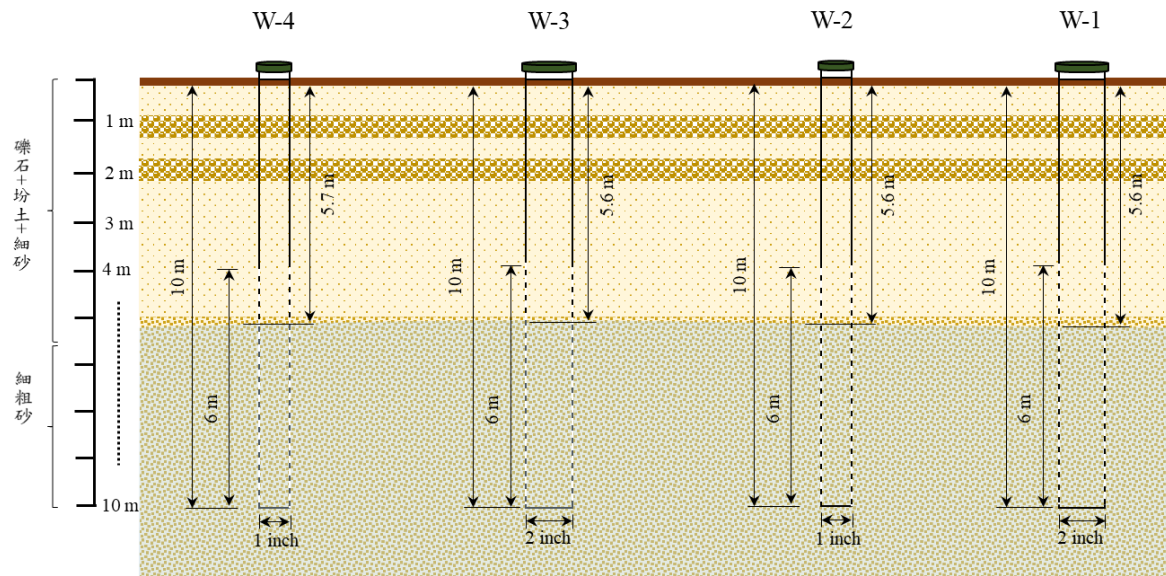


圖 4- 18 灌注井與監測井土層分佈圖

表 4.1 土壤及水質背景分析檢測結果

採樣點	土壤及地下水		現場水質參數			
	總石油碳氫化合物		DO	ORP	EC	pH
	Soil	Groundwater				
	TPH (mg/kg)	TPH (mg/L)	(mg/L)	(mV)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
W-1	3,225.6	19.46 $\pm$ 1.00	2.08	96.8	701	6.997
W-2	-	28.28 $\pm$ 3.58	1.72	60.0	551	6.683
W-3	1,196 $\pm$ 5	25.38 $\pm$ 2.27	1.86	32.6	610	6.849
W-4	-	40.14 $\pm$ 4.72	2.42	157.2	492	6.733



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.3.2 離地泥漿相攪拌模場試驗

本實驗以 30A 的電流產生電催化水，將現場採集的不同深度污染土壤，將 10 kg 的污染土壤與 40 L 的電催化水，以每批次攪拌十分鐘的方式進行離地泥漿相攪拌反應，測試污染土壤在攪拌前後的 TPH 濃度變化以驗證離地泥漿相攪拌的效果。

由表 4.3 可得知，反應前後 pH 有明顯的變化。經過電催化機器反應後的水 pH 值均有往上升的趨勢。在第二次實驗的實驗結果可見，無觸媒電催化水初始 pH 值為 7.03，經過電催化後 pH 值上升至 8.45；鐵觸媒電催化水初始 pH 值為 6.65，經過電催化後 pH 值上升至 8.5；銅觸媒電催化水初始 pH 值為 6.52，經過電催化後 pH 值上升至 7.99。故可得知，在電催化的過程中會產生 OH 自由基，使水的 pH 值改變，產生鹼性水進行後續移除土壤中 TPH 的反應實驗。

由結果圖 4.19 所示可得知，初始土壤 TPH 濃度為 3236 mg/kg，經過電催化水攪拌後，土壤 TPH 濃度直接降至 501 mg/kg，而其液相 TPH 濃度僅增加 2,383 mg/L；經過含有鐵觸媒的電催化水攪拌後，土壤 TPH 濃度直接降至 464 mg/kg，而其液相 TPH 濃度僅增加 2,275 mg/L；經過含有鐵觸媒的電催化水攪拌後，土壤 TPH 濃度直接降至 367 mg/kg，而其液相 TPH 濃度僅增加 1,998 mg/L。經過過去的實驗表示，若繼續進行攪拌實驗，土相中的 TPH 污染仍然呈持續下降。故可得知土相中的 TPH 污染經過第一批次反映後已達法規標準的 1000 mg/kg 以下，且由液相 TPH 濃度變化可得知，土相 TPH 污染將近有 80% 被成功去除，有些較頑強的 TPH 污染可能還會有殘留，推測可能是土壤攪拌不夠均勻導致電催化水與污染土混合不均而造成反應不完全，然而大部分的 TPH 污染證實可以透過電催化的方式去除，同時當添加觸媒後，效果更好，移除率達到 85% 以上。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

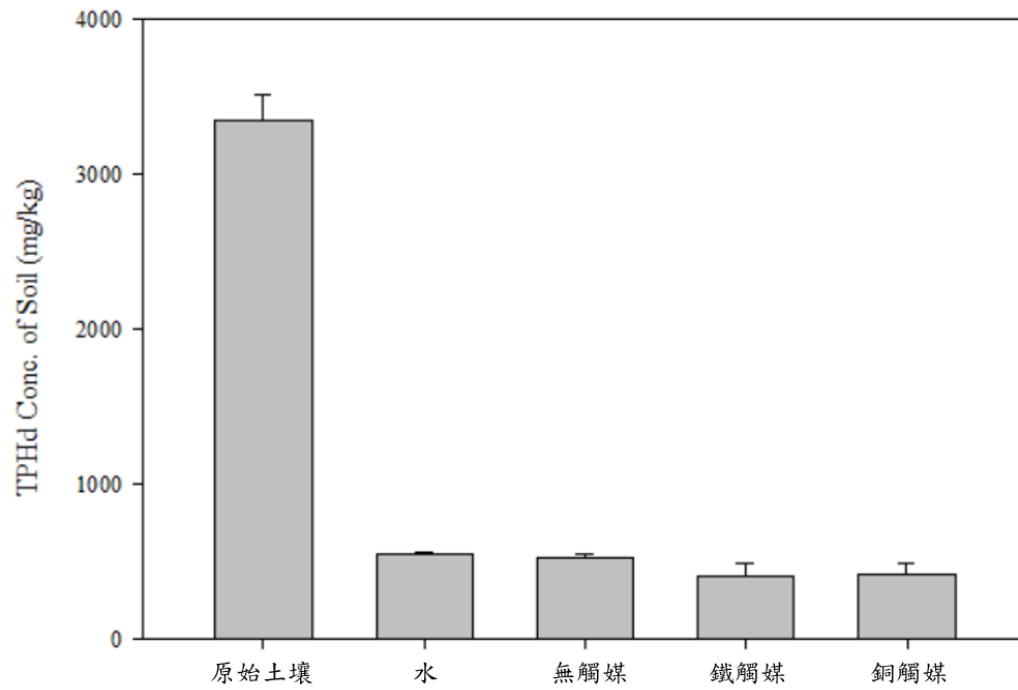


圖 4- 19 離地泥漿相攪土相 TPHD 濃度分析圖



圖 4- 20 離地泥漿相攪模場照片

表 4.3 離地泥漿相攪拌模場試驗基本參數

	pH		DO (mg/L)		EC (ms/cm)		ORP (mv)		Temp (°C)	
	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次
鐵觸媒電前水	7.961	6.65	5.7	6.65	2.13	1305	415	599.5	22.4	23
鐵觸媒電後水	8.006	8.5	6.32	8.5	2.42	1261	377.6	651.5	25.6	25.9
鐵觸媒反應後水土	7.67	6.65	5.53	6.65	2.36	1102	58.4	200.8	25	25.4
銅觸媒電前水	7.623	6.52	5.42	6.52	1585	1504	495.8	162.5	23.7	23.4
銅觸媒電後水	7.916	7.99	7.29	7.99	1592	1759	-279.5	-114.6	27.5	25.8
銅觸媒反應後水土	7.84	7.22	8.72	7.22	1506	1554	317.4	176.2	24.4	25.2
無觸媒電前水	7.754	7.03	5.6	7.03	1405	1284	235.4	392	24.5	21.6
無觸媒電後水	7.802	8.45	7.37	8.45	1830	1427	-263.4	506	28.3	25
無觸媒反應後水土	7.698	7.13	5.15	7.13	1756	1342	-52.1	258.5	27.4	24.2



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.5. 催化材料試驗

本實驗測試觸媒為延長氫氧自由基存在時間與產生效率，以 RhB 作為化學探針，以觀察添加觸媒與未添加觸媒於電催化系統中，定時採集出流水之水樣分析·OH 濃度進行比較(Huber et al., 2003)。礙於添加 NaCl 進行催化同時會產生次氯酸根，而次氯酸根會干擾羅丹明對於·OH 偵測，故本項實驗之鹽類以硫酸鉀 (K_2SO_4) 替代之。藉由出流水 RhB 分析濃度代入式(34) (蔡孟松, 2017)，以估算水中·OH 濃度。經由實驗結果 如圖 1 所示可知，添加 20 mM K_2SO_4 之電催化水其·OH 濃度介於 6.2×10^{-13} 至 7.4×10^{-13} M 間，添加 20 mM K_2SO_4 與觸媒之電催化水其·OH 濃度介於 1.1×10^{-12} 至 1.2×10^{-12} M 間。由數據結果得知，在同樣鹽類濃度的條件下，有添加觸媒的·OH 濃度是未添加觸媒的·OH 濃度的 16 倍，故推測添加的測試觸媒可以提高·OH 的產率或是存在時間，使羅丹明可以在相同的單位時間下與較多的氫氧自由基進行反應。

$$\ln \left[\frac{C_{RhB}}{C_{RhB_0}} \right] = -k_{\cdot OH/RhB} \times \int C_{\cdot OH} \times t \quad \text{式(63)}$$

其中 $k_{\cdot OH/RhB}$ 為 $3.75 \pm 0.15 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{S}^{-1}$ (Mandal, 2018)。

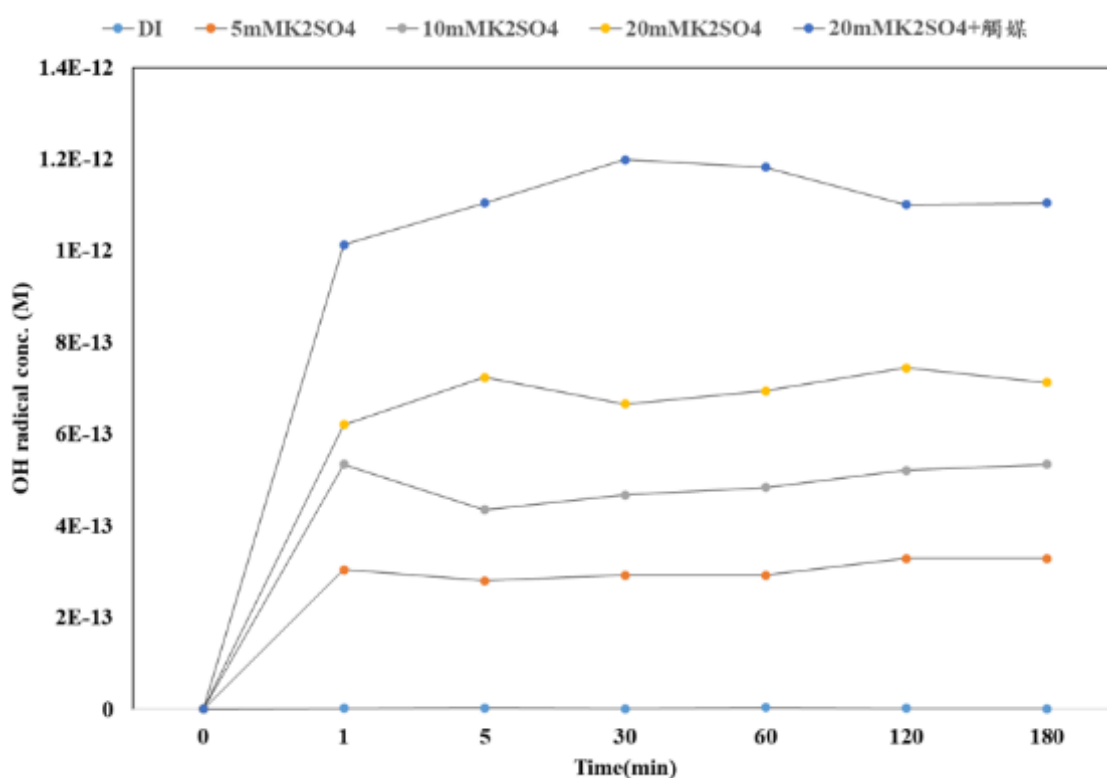


圖 4.21 氫氧自由基濃度分析圖



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

4.6. 成本效益分析

本計劃評估使用電催化系統整質地下水及土壤有機物污染可行性以外，並將電催化水處理成本與其他傳統常用整治工法(如高溫熱脫附法、化學芬頓氧化及生物整治等)作比較。高溫熱脫附法主要將現地污染土壤移除後，於現地於焚化方式將有機物分解，缺點為需要架設焚化設備(Yi et al., 2016)；現地化學氧化法中最常使用催化過氧化氫的 Fenton 反應，利用催化藥劑中的過氧化物快速產生大量氫氧自由基，在現地使用時可得到優良的反應效率，但因額外添加藥劑反應，因此容易改變環境地質，且在快速反應後其氧化效果會快速下降，因此無法有效地擴散反應區域(Xu et al., 2018)；而生物整治方式為加入生物藥劑至地下水體中，使得地下環境改變使微生物可以大量生長並以污染物作為營養源進行代謝作用，對環境友善以及有較長效的處理時間，但在污染物濃度較高的情況下造成生物毒性(Greer and Juck, 2017)，因此生物整治最大的缺點在於處理目標的條件受到限制以及處理花費時間較長。電催化水用於實場整治僅需花費電力及實場灌注器具，由模場試驗結果可得知，現地淋洗三次後灌注井濃度達標，用電量 15.6 度，在後續可持續地降低濃度，並依照污染物與地質環境作出調整，進行離地泥漿相處理或是地下水抽取電催化後再進行灌注整治，根據模場離地泥漿攪拌的結果可得知每噸土用電量為 240 度方可達標，本計劃估算處理成本中，依據台灣電力公司 2020 年平均電價(2.24 元/度)計算約為 573 元，加上抽水馬達等持續的消耗電力與泥漿相設備耗損，初估花費在 1,000 元上下，另外儀器僅需操作員一名因此每噸污染土壤處理操作費用初估在 1.5~2.5 千元左右。表 4.3 為電催化水工法與其他傳統常見工法之成本比較：

表 4.3 電催化水與傳統工法之成本比較

工法	使用限制	費用 (千元/噸)	參考文獻
高溫熱脫附法	需要開挖機具、焚化設備	8.5~11	O'Brien, P. L., et al., 2018
化學氧化法	需要額外學藥劑及處理範圍較差	5~7.8	Yang, Z.-H., et al., 2020
生物整治法	需要較長的處理時間	1.5~3	Abbas, S. Z., et al., 2021
電催化整治法	需要泥漿相設備及電力設備	1.5~2.5	In this study.
電催化整治法 (加入觸媒)	需要泥漿相設備及電力設備	2.0~3.5	In this study.



第五章 結論與近期規畫

5.1. 結論

本團隊開發創新之電催化(electrolyzed catalysis, EC)技術，以電催化結合觸媒技術產生之氫氧自由基及奈米氣泡整治 TPH 污染之土壤及地下水。本團隊所開發之創新電催化水設備利用電極間高電壓電場，經直流電場改變水分子的結構，經過高壓放電、電催化及電解作用，經由觸媒電極以及觸媒載體催化所產生的高氧化性物質進行有機物的氧化處理，可快速產生鹼性還原水、酸性氧化水與中性水。電催化水系統陽極的氧化效果使水中氯離子與溶氧產生次氯與超氧根離子，互相作用下生成氫氧自由基，而電極間之觸媒微粒可加速催化氫氧自由基之生成。此外，帶電奈米氣泡逐漸於水中瓦解而釋出之能量與水分子作用亦產生暫態的氫氧自由基，可持續進行 TPH 污染物氧化，達到長效整治目標。本團隊已完成創新電催化技術之設計、觸媒微粒製備、理論和反應機制建立及原型機之開發，並完成實驗室電催化及氧化試驗，獲得實場應用參數。綜整目前研究結果，主要結論如下所示：

1. 透過 EPR 氫氧自由基圖譜分析結果可知，單純只有背景電解質的電催化水測試，比較添加銅觸媒與鐵觸媒的訊號圖譜，添加銅觸媒的氫氧自由基訊號較未添加觸媒及鐵觸媒的電催化水明顯，實驗可證實電催化系統可協助自由基的生成，且添加觸媒可以使電催化系統產生更明顯的氫氧自由基訊號。實驗結果顯示加入觸媒有助於電催化系統中金屬離子濃度增強，並且提升氧化反應效率。
2. 藉由 RhB 作為化學探針分析結果顯示，隨著 RhB 濃度的下降，系統中 $\cdot\text{OH}$ 的濃度增加。經 5 mA/cm^2 電流密度催化後， $\cdot\text{OH}$ 濃度顯著增加；電流密度提高有助於 $\cdot\text{OH}$ 的產生。經過電流催化後 RhB 濃度有下降的趨勢，且隨著催化電流的提升，RhB 濃度的下降幅度越明顯，顯示出電流密度的增加與 $\cdot\text{OH}$ 濃度的增加呈現正相關。
3. 管柱模擬現地整治試驗結果得知，添加觸媒後電催化 TPH 去除率高達 80%；透過管柱模擬離地整治試驗結果得知，隨著反應時間增加，土相中的 TPH 濃度顯著降低，經過 4 個孔隙體積淋洗後，電催化水組別 TPH 總移除率為 75%，而添加觸媒後的電催化水 TPH 去除率高達 85%。實驗結果可得知，利用非催化水進行污染土壤淋洗，僅能淋洗處理土壤表面 TPH，而利用電催化水進行淋洗處理，土壤 TPH 濃度因奈米氣泡及自由基氧化，淋洗時間增加可有效提升 TPH 處理成效；從批次與管柱的液相濃度可以看出，土相降低的 TPH 濃度並沒有相對應增加到液相 TPH 濃度中，而實驗組中部份 TPH 則被電催化水中的氧化物質去除。
4. 泥漿相處理結果得知，進行 10 分鐘攪拌後，TPH 污染土濃度顯著降



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

低。泥漿相試驗在反應後，TPH 處理效益已達到 80 %，添加觸媒後的處理，土壤 TPH 已達到法規標準的 1000 mg / kg 以下(TPH 去除率高達 85%)。此結果顯示，電催化水技術已可有效應用於離場土壤的處理，並且在觸媒的輔助下效果更為明顯。泥漿相 TPH 處理結果優於實驗室的處理結果，推測現場因攪拌機器為 360 度翻轉，比起實驗室的攪拌機以螺旋水平翻轉，模場的攪拌機混合效果較佳，可有效提高電催化水與污染土的接觸面積，進而達到較佳的去除效果。

5. 透過實驗室試驗與模場操作結果得知，電催化模場最佳參數目前為，催化電流 30 A，催化時間 30 分鐘，導電度需大於 1 ms/cm。攪拌時間單次十分鐘。電催化水用於實場整治僅需花費電力及實場灌注設備，由模場試驗的結果可推算離地泥漿相每噸的污染土壤需使用 240 度電，現地淋洗灌注三次的耗電量為 15.9 度，若加上其他相關的花費，每噸污染土壤處理操作費用初估在 1.5~2.5 千元。由於電催化技術不論在價格、創新性以及整治效益都具有相當的競爭力，應用的成果明顯優於其他類似的技術和產品，因此，本技術具有相當大的市場性和外溢性。

5.2. 未來規劃

本研究目前只針對 TPH 做總量分析，未來可朝細項成分進行分析，以更具體找出電催化系統可作用的對象。

1. 目前研究項目 TPH 為主，探數涵蓋僅 C₉ - C₂₈，未來增加探數更低或是更高的污染物測試，以探討電催化系統對於總石油碳氫化合物的處理領域。
2. 本研究僅針對土壤 TPH 污染做測試，可增加對於氣相 TPH 污染的處理測試，以了解電催化系統對於不同相 TPH 污染的處理成效。
3. 目前研究方法以間接氧化作為主軸，可以朝直接氧化的方向，使電極直接與污染物進行接觸，同時也可比較不同種類的電極對於 TPH 污染的處理效果。
4. 本研究未來可針對土壤有機質的反應前後的變化進行探究。



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

參考文獻

- Abbas, S. Z., Rafatullah, M., Chen, M. Y., Ye, X. M., Zhai, Z., & Yong, Y. C. (2021). Recent advances in soil microbial fuel cells for soil contaminants remediation. *Chemosphere*, 129691.
- Alalm, M.G., Tawfik, A., Ookawara, S., 2016. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of environmental chemical engineering* 4, 1929-1937.
- Apul, O.G., Dahlen, P., Delgado, A.G., Sharif, F., Westerhoff, P., 2016. Treatment of heavy, long-chain petroleum-hydrocarbon impacted soils using chemical oxidation. *Journal of Environmental Engineering* 142, 04016065.
- Asghar, A., Raman, A.A.A., Daud, W.M.A.W., 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production* 87, 826-838.
- Azubuike, C.C., Chikere, C.B., Okpokwasili, G.C., 2016. Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 32, 1-18.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 557-572.
- Baciacchi, R., D'Aprile, L., Innocenti, I., Massetti, F., Verginelli, I., 2014. Development of technical guidelines for the application of in-situ chemical oxidation to groundwater remediation. *Journal of cleaner production* 77, 47-55.
- Baddouh, A., Bessegato, G.G., Rguiti, M.M., El Ibrahim, B., Bazzi, L., Hilali, M., Zandoni, M.V.B., 2018. Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: influence of anode material, chloride concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 2041-2047.
- Barman, U., Choudhury, R.D., 2020. Soil texture classification using multi class support vector machine. *Information processing in agriculture* 7, 318-332.
- Bennedsen, L.R., Muff, J., Sogaard, E.G., 2012. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere* 86, 1092-1097.
- Besha, A.T., Bekele, D.N., Naidu, R., Chadavada, S., 2018. Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers. *Environmental Technology & Innovation* 9, 303-322.
- Bocos, E., Fernández-Costas, C., Pazos, M., Sanromán, M.Á., 2015. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere* 125, 168-174.
- Boczka, G., Fernandes, A., 2017. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chemical Engineering Journal* 320, 608-633.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A.J.P., Chemistry, A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). 73, 627-637.
- Borhani, F., Noorpoor, A., 2017. Cancer risk assessment Benzene, Toluene,



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- Ethylbenzene and Xylene (BTEX) in the production of insulation bituminous. *Environmental Energy and Economic Research* 1, 311-320.
- Caetano, M., Schneider, I., Gomes, L., Kieling, A., Miranda, L., 2017. A compact remediation system for the treatment of groundwater contaminated with BTEX and TPH. *Environmental technology* 38, 1408-1420.
- Careghini, A., Saponaro, S., Sezenna, E., Daghighi, M., Franzetti, A., Gandolfi, I., Bestetti, G., 2015. Lab-scale tests and numerical simulations for in situ treatment of polluted groundwater. *Journal of hazardous materials* 287, 162-170.
- Chen, B., Li, F., Huang, Z., Yuan, G., 2017a. Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2, 5-dimethylfuran. *Applied Catalysis B: Environmental* 200, 192-199.
- Chen, K.F., Chang, Y.C., Chiou, W.T., 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. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 91, 1877-1888.
- Chen, L., Hu, X., Cai, T., Yang, Y., Zhao, R., Liu, C., Li, A., Jiang, C., 2019. Degradation of Triclosan in soils by thermally activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation (ISCO). *Chemical Engineering Journal* 369, 344-352.
- Chen, Y., Deng, P., Xie, P., Shang, R., Wang, Z., Wang, S., 2017b. Heat-activated persulfate oxidation of methyl-and ethyl-parabens: effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere* 168, 1628-1636.
- Cruz, L.P., Alve, L.P., Santos, A.V., Esteves, M.B., Gomes, Í.V., Nunes, L.S., 2017. Assessment of BTEX concentrations in air ambient of gas stations using passive sampling and the health risks for workers. *Journal of Environmental Protection* 8, 12.
- Da Costa, P.R.F., Da Silva, D.R., Martínez-Huitle, C.A., Garcia-Segura, S., 2016. Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 763, 97-103.
- Dai, H., Jing, S., Wang, H., Ma, Y., Li, L., Song, W., Kan, H., 2017. VOC characteristics and inhalation health risks in newly renovated residences in Shanghai, China. *Science of The Total Environment* 577, 73-83.
- de la Plata, G.B.O., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2010. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 1-13.
- De Sousa, T.B., 2015. Environmental Impacts Management of a Brazilian Gas Station: A Case Study. *Global Journal of Research In Engineering*.
- Dineen, D., Hicks, P., Holland, J., Clendening, L.D., 2019. In situ biological remediation of petroleum hydrocarbons in unsaturated soils, *Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils*. Routledge, pp. 453-484.
- Dobosy, P., Vizsolyi, C.É., Varga, I., Varga, J., Láng, G., Záray, G., 2018. Comparative study of ferrate and thermally activated persulfate treatments for removal of mono- and dichlorobenzenes from groundwater. *Microchemical Journal* 136, 61-66.
- Du, J., Bao, J., Fu, X., Lu, C., Kim, S.H., 2016. Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. *Applied Catalysis B: Environmental* 184, 132-141.



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- Elovitz, M.S., von Gunten, U., 1999. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept.
- Facetti, J.F., Nunez, R., Gomez, L., Ojeda, J., Bernal, C., Leon-Ovelar, R., Carvallo, F., 2018. Methyl tert-butyl ether (MtBE) in deep wells of the Patiño Aquifer, Paraguay: A preliminary characterization. *The Science of the total environment* 647, 1640-1650.
- Falciglia, P., Bonifacio, A., Vagliasindi, F., 2016. An overview on microwave heating application for hydrocarbon-contaminated soil and groundwater remediation. *Oil Gas Res* 2, 1-6.
- Fang, Y., Yin, W., Jiang, Y., Ge, H., Li, P., Wu, J., 2018. Depth treatment of coal-chemical engineering wastewater by a cost-effective sequential heterogeneous Fenton and biodegradation process. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 13118-13126.
- Fardin, A.B., Jamshidi-Zanjani, A., Darban, A.K., 2021. Application of enhanced electrokinetic remediation by coupling surfactants for kerosene-contaminated soils: Effect of ionic and nonionic surfactants. *Journal of Environmental Management* 277, 111422.
- Fayemiwo, O., Moothi, K., Daramola, M., 2017. BTEX compounds in water—future trends and directions for water treatment. *Water Sa* 43, 602-613.
- Feng, Y., Han, K., Jiang, T., Bian, Z., Liang, X., Cao, X., Li, H., Wang, Z.L., 2019. Self-powered electrochemical system by combining Fenton reaction and active chlorine generation for organic contaminant treatment. *Nano Research* 12, 2729-2735.
- Freidman, B.L., Gras, S.L., Snape, I., Stevens, G.W., Mumford, K.A., 2017. A bio-reactive barrier sequence for petroleum hydrocarbon capture and degradation in low nutrient environments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 116, 26-37.
- Geng, J., Gu, F., Chang, J., 2019. Fabrication of magnetic lignosulfonate using ultrasonic-assisted in situ synthesis for efficient removal of Cr (VI) and Rhodamine B from wastewater. *Journal of hazardous materials* 375, 174-181.
- Ghasemi, H., Aghabarari, B., Alizadeh, M., Khanlarkhani, A., Abu-Zahra, N.J.J.o.W.P.E., 2020. High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides. 37, 101540.
- Greer, C. W., & Juck, D. F. (2017). Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon Spills in Cold Terrestrial Environments. In *Psychrophiles: From Biodiversity to Biotechnology* (pp. 645-660). Springer, Cham.
- Hayat, W., Zhang, Y., Hussain, I., Du, X., Du, M., Yao, C., Huang, S., Si, F., 2019. Efficient degradation of imidacloprid in water through iron activated sodium persulfate. *Chemical Engineering Journal* 370, 1169-1180.
- Heely, D.A., Werk, E.S., Kowalski, R.G., 2018. Bioremediation and Reuse of Soils Containing No. 5 Fuel Oil in New England Using an Above-Ground Treatment Cell: A Case Study, *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*. Routledge, pp. 163-173.
- Herrada, R.A., Medel, A., Manríquez, F., Sirés, I., Bustos, E., 2016. Preparation of IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of hydrocarbons from water. *Journal of hazardous materials* 319, 102-110.
- Hu, D., Yang, J., Liu, Y., Zhang, W., Peng, X., Wei, Q., Yuan, J., Zhu, Z., 2016. Health



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- risk assessment for inhalation exposure to methyl tertiary butyl ether at petrol stations in southern China. *International journal of environmental research and public health* 13, 204.
- Hu, W.-H., Han, G.-Q., Liu, Y.-R., Dong, B., Chai, Y.-M., Liu, Y.-Q., Liu, C.-G., 2015. Ultrathin MoS₂-coated carbon nanospheres as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 6552-6558.
- Huang, W., Kao, C., 2016. Bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater under sulfate-reducing conditions: effectiveness and mechanism study. *Journal of Environmental Engineering* 142, 04015089.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., Von Gunten, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental science & technology* 37, 1016-1024.
- Huling, S.G., Kan, E., Caldwell, C., Park, S., 2012. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon—A pilot study. *Journal of hazardous materials* 205, 55-62.
- Ji, Y., Wang, L., Jiang, M., Lu, J., Ferronato, C., Chovelon, J.-M., 2017. The role of nitrite in sulfate radical-based degradation of phenolic compounds: An unexpected nitration process relevant to groundwater remediation by in-situ chemical oxidation (ISCO). *Water research* 123, 249-257.
- Jing, Y., Chaplin, B.P., 2017. Mechanistic study of the validity of using hydroxyl radical probes to characterize electrochemical advanced oxidation processes. *Environmental science & technology* 51, 2355-2365.
- Kim, D., Lu, J.C., Park, J.-S., 2015. Comprehensive environmental investigation at former industrial/petroleum underground storage tank sites in Long Beach, CA: A forensic perspective. *Environmental Forensics* 16, 27-41.
- Kim, K.-W., Kim, Y.-J., Kim, I.-T., Park, G.-I., Lee, E.-H., 2005. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta* 50, 4356-4364.
- Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.-M., Kang, J.-W., 2014. Prediction of the removal efficiency of pharmaceuticals by a rapid spectrophotometric method using Rhodamine B in the UV/H₂O₂ process. *Chemical Engineering Journal* 236, 438-447.
- Li, S., Li, D., Yan, W., 2015. Cometabolism of methyl tert-butyl ether by a new microbial consortium ERS. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 10196-10205.
- Li, S., Zhang, G., Wang, P., Zheng, H., Zheng, Y., 2016. Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water. *Chemical Engineering Journal* 294, 371-379.
- Li, Y., Yang, K., Liao, X., Cao, H., Cassidy, D.P., 2018. Quantification of oxidant demand and consumption for in situ chemical oxidation design: in the case of potassium permanganate. *Water, Air, & Soil Pollution* 229, 1-11.
- Liang, C., Chen, C.-Y., 2017. Characterization of a sodium persulfate sustained release rod for in situ chemical oxidation groundwater remediation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, 5271-5276.
- Liang, C., Wang, Z.-S., Bruell, C.J., 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 106-113.



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- Liu, M., Hou, L.-a., Li, Q., Hu, X., Yu, S., 2016. Heterogeneous degradation of tetracycline by magnetic Ag/AgCl/modified zeolite X–persulfate system under visible light. *Rsc Advances* 6, 35216-35227.
- Lu, M.-C., 2000. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere* 40, 125-130.
- Ma, J., Chen, L., Song, D., Zhang, Y., Chen, T., Niu, P., 2017a. SIRT1 attenuated oxidative stress induced by methyl tert-butyl ether in HT22 cells. *Toxicology research* 6, 290-296.
- Ma, J., Xiong, D., Li, H., Ding, Y., Xia, X., Yang, Y., 2017b. Vapor intrusion risk of fuel ether oxygenates methyl tert-butyl ether (MTBE), tert-amyl methyl ether (TAME) and ethyl tert-butyl ether (ETBE): A modeling study. *Journal of hazardous materials* 332, 10-18.
- Mandal, S., 2018. Reaction rate constants of hydroxyl radicals with micropollutants and their significance in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol* 21, 178-195.
- Matzek, L.W., Carter, K.E., 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere* 151, 178-188.
- McWatters, R., Wilkins, D., Spedding, T., Hince, G., Raymond, B., Lagerewskij, G., Terry, D., Wise, L., Snape, I., 2016. On site remediation of a fuel spill and soil reuse in Antarctica. *Science of the Total Environment* 571, 963-973.
- Miao, D., Peng, J., Zhou, X., Qian, L., Wang, M., Zhai, L., Gao, S., 2018. Oxidative degradation of atenolol by heat-activated persulfate: kinetics, degradation pathways and distribution of transformation intermediates. *Chemosphere* 207, 174-182.
- Mumford, K., Powell, S., Rayner, J., Hince, G., Snape, I., Stevens, G., 2015. Evaluation of a permeable reactive barrier to capture and degrade hydrocarbon contaminants. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 12298-12308.
- Nasiri, A., Jamshidi-Zanjani, A., Darban, A.K., 2020. Application of enhanced electrokinetic approach to remediate Cr-contaminated soil: effect of chelating agents and permeable reactive barrier. *Environmental Pollution* 266, 115197.
- Nidheesh, P., 2015. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *Rsc Advances* 5, 40552-40577.
- Nieto-Juarez, J.I., Pierzechla, K., Sienkiewicz, A., Kohn, T., 2010. Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight. *Environmental science technology* 44, 3351-3356.
- O'Brien, P. L., DeSutter, T. M., Casey, F. X., Khan, E., & Wick, A. F. (2018). Thermal remediation alters soil properties—a review. *Journal of environmental management*, 206, 826-835.
- Park, S., Lee, L.S., Medina, V.F., Zull, A., Waisner, S., 2016. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6: 2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation. *Chemosphere* 145, 376-383.
- Poi, G., Aburto-Medina, A., Mok, P.C., Ball, A.S., Shahsavari, E., 2017. Large scale bioaugmentation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons using a mixed microbial consortium. *Ecological engineering* 102, 64-71.
- Qin, J., Zhang, Z., Li, Q., Huang, J., Peng, X., Qing, L., Liang, G., Liang, L., Huang, Y., Yang, X., 2016. Concentrations and potential health risks of methyl tertiary-butyl



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- ether (MTBE) in air and drinking water from Nanning, South China. *Science of the Total Environment* 541, 1348-1354.
- Rasoulifard, M.H., Akrami, M., Eskandarian, M.R., 2015. Degradation of organophosphorus pesticide diazinon using activated persulfate: Optimization of operational parameters and comparative study by Taguchi's method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 57, 77-90.
- Rattanakul, S., Oguma, K., 2017. Analysis of hydroxyl radicals and inactivation mechanisms of bacteriophage MS2 in response to a simultaneous application of UV and chlorine. *Environmental science & technology* 51, 455-462.
- Rizi, M.M., Aghabarari, B., Alizadeh, M., Khanlarkhani, A., Huerta, M.M., 2019. The role of cobalt and copper nanoparticles on performance of magnetite-rich waste material in Fenton reaction. *International Journal of Environmental Science Technology* 16, 373-382.
- Santos, A., Fernandez, J., Rodriguez, S., Dominguez, C., Lominchar, M., Lorenzo, D., Romero, A., 2018. Abatement of chlorinated compounds in groundwater contaminated by HCH wastes using ISCO with alkali activated persulfate. *Science of the Total Environment* 615, 1070-1077.
- Shi, X., Tian, A., You, J., Yang, H., Wang, Y., Xue, X., 2018. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe₂GeS₄ nanoparticle. *Journal of hazardous materials* 353, 182-189.
- Siegrist, R.L., West, O.R., Crimi, M.L., Lowe, K.S., 2001. Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate. Battelle Press.
- Solano, F.M., Marchesi, M., Thomson, N.R., Bouchard, D., Aravena, R., 2018. Carbon and hydrogen isotope fractionation of benzene, toluene, and o-xylene during chemical oxidation by persulfate. *Groundwater Monitoring & Remediation* 38, 62-72.
- Soni, V., Singh, P., Shree, V., Goel, V., 2018. Effects of VOCs on human health, Air pollution and control. Springer, pp. 119-142.
- Sra, K.S., Thomson, N.R., Barker, J.F., 2010. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials. *Environmental science & technology* 44, 3098-3104.
- Srivastava, V.J., Hudson, J.M., Cassidy, D.P., 2016. Achieving synergy between chemical oxidation and stabilization in a contaminated soil. *Chemosphere* 154, 590-598.
- Sun, W., Sun, Y., Shah, K.J., Zheng, H., Ma, B., 2019. Electrochemical degradation of oxytetracycline by Ti-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ three-dimensional electrodes. *Journal of environmental management* 241, 22-31.
- Tan, C., Gao, N., Deng, Y., An, N., Deng, J., 2012. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. *Chemical Engineering Journal* 203, 294-300.
- Teel, A.L., Elloy, F.C., Watts, R.J., 2016. Persulfate activation during exertion of total oxidant demand. *Chemosphere* 158, 184-192.
- Tian, J., Wu, C., Yu, H., Gao, S., Li, G., Cui, F., Qu, F., 2018. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water. *Water research* 132, 190-199.
- Vaezihir, A., Azizan, V., 2019. Numerical Modeling of Petroleum Contaminants



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

- Transported in Groundwater Probable Leakage from Khoy Oil Storage Tanks, West Azarbaijan, Iran. *Journal of Environmental Science and Technology* 21, 151-172.
- van der Waals, M.J., Pijls, C., Sinke, A.J., Langenhoff, A.A., Smidt, H., Gerritse, J., 2018. Anaerobic degradation of a mixture of MtBE, EtBE, TBA, and benzene under different redox conditions. *Applied microbiology and biotechnology* 102, 3387-3397.
- Wade, T.L., Sericano, J.L., Sweet, S.T., Knap, A.H., Guinasso Jr, N.L., 2016. Spatial and temporal distribution of water column total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and total petroleum hydrocarbons (TPH) from the Deepwater Horizon (Macondo) incident. *Marine pollution bulletin* 103, 286-293.
- Wang, W., Fan, W., Huo, M., Zhao, H., Lu, Y., 2018. Hydroxyl radical generation and contaminant removal from water by the collapse of microbubbles under different hydrochemical conditions. *Water, Air, & Soil Pollution* 229, 1-11.
- Wiegand, H.L., Orths, C.T., Kerpen, K., Lutze, H.V., Schmidt, T.C., 2017. Investigation of the iron-peroxo complex in the Fenton reaction: Kinetic indication, decay kinetics, and hydroxyl radical yields. *Environmental science & technology* 51, 14321-14329.
- Xie, P., Ma, J., Liu, W., Zou, J., Yue, S., Li, X., Wiesner, M.R., Fang, J., 2015. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals. *Water research* 69, 223-233.
- Xiong, K., Liu, H.-j., Liu, R., 2010. Differences in fungicidal efficiency against *Aspergillus flavus* for neutralized and acidic electrolyzed oxidizing waters. *International Journal of Food Microbiology* 137, 67-75.
- Xu, J., Kong, F., Song, S., Cao, Q., Huang, T., Cui, Y., 2017. Effect of Fenton pre-oxidation on mobilization of nutrients and efficient subsequent bioremediation of crude oil-contaminated soil. *Chemosphere* 180, 1-10.
- Yang, Z. H., Verpoort, F., Dong, C. D., Chen, C. W., Chen, S., & Kao, C. M. (2020). Remediation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using optimized in situ chemical oxidation system: Batch and column studies. *Process Safety and Environmental Protection*, 138, 18-26.
- Yasui, K., Tuziuti, T., Kanematsu, W., 2018. Mysteries of bulk nanobubbles (ultrafine bubbles); stability and radical formation. *Ultrasonics sonochemistry* 48, 259-266.
- Yi, Y. M., Park, S., Munster, C., Kim, G., & Sung, K. (2016). Changes in ecological properties of petroleum oil-contaminated soil after low-temperature thermal desorption treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(4), 108
- Zeng, H., Liu, S., Chai, B., Cao, D., Wang, Y., Zhao, X., 2016. Enhanced photoelectrocatalytic decomplexation of Cu-EDTA and Cu recovery by persulfate activated by UV and cathodic reduction. *Environmental science & technology* 50, 6459-6466.
- Zhao, Y., Fan, Q., Wang, X., Zhang, W., Hu, X., Liu, C., Liang, W., 2019. Photoelectrocatalytic degradation of microcystin-LR using a dimensionally stable anode and the assessment of detoxification. *Chemical Engineering Journal* 368, 968-979.
- Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M., Ouyang, W., 2019. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal* 372, 836-851.
- Zhu, X., Wu, G., Wang, C., Zhang, D., Yuan, X., 2018. A miniature and low-cost



開發電催化及微氣泡整治系統處理油污染土壤及地下水：現地模場試驗

electrochemical system for sensitive determination of rhodamine B. Measurement 120, 206-212.

Zhu, X., Zhang, K., Lu, N., Yuan, X., 2016. Simultaneous determination of 2, 4, 6-trichlorophenol and pentachlorophenol based on poly (Rhodamine B)/graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes composite film modified electrode. Applied Surface Science 361, 72-79.

Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., He, H., 2019. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. Applied Catalysis B: Environmental 255, 117739.

楊佳琦, 2014. 受總石油碳氫化合物污染土壤之健康風險評估. 中山大學環境工程研究所學位論文, 1-113.

蔡孟松, 2017. 過氧化氫/氫氧自由基及紫外光對微囊藻生長影響及細胞與毒素破壞之研究.

行政院環保署土壤及地下水污染整治基金管理會, 2020.

經濟部能源局, 2020. 油價資訊管理與分析系統.