



行政院環境保護署

111年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽 去除地下水中含氯有機物之研究 期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立台灣大學／環境工程學研究所

專案主持人：林逸彬 教授

專案執行期間：111年9月1日起至
112年8月31日止

中華民國 112 年 8 月 印製





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)		☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		國立臺灣大學環境工程學研究所					
機構地址		台北市大安區舟山路71號					
專案主持人		林逸彬		職等／職稱		教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案 名稱	中文	以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究					
	英文	Removal of chlorinated organic pollutants in groundwater by agricultural waste-derived biochar activated persulfate					
	關鍵字	生物炭、過硫酸鹽、含氯有機物、地下水、廢棄物減量					
執行期程		自民國 111 年 9 月 1 日起 至民國 112 年 8 月 31 日止					
專案主持人		姓名：林逸彬		Email: yipinlin@ntu.edu.tw		專線：02-33664380 手機：0978-665878	
專兼任人員		姓名：		Email：		專線： 手機：	
經費 分析 總 表 (僅模場試驗專 案需填寫兩年 度金額)	專 案 預 估 經 費		第一年 金額	第二年 金額	編列說明		
	1.	人事費用	420,000		(1~6項相加之50%為限)		
	2.	設備使用含維護費	25,400		(與計畫實驗相關)		
	3.	耗材與主要費用	319,145		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	9,455		(1~6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	86,000		(1~6項相加之10%為限)		
	7.	自籌款	0		(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6項)		860,000		總金額：860,000		
	計畫總金額(1~7項)		860,000		總金額：860,000		

專案主持人(簽名及蓋章)：_____ 日期：_____





土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

111年度專案成果績效自評表

填表日期：112 年 8月28 日

一、專案基本資料

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
執行機構	國立臺灣大學環境工程學研究所	專案主持人	林逸彬
專案名稱	以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

一、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	1		已投稿112 年度環境 工程學會 研討會
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		撰寫投稿 中，將於 結案規定 期限內達 成績效
		(2)國際研討會 論文發表	1	0	0		預計參與 ACS Spring 2024
	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	7.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	1	1	1		
		(2)博士	1	1	1		



項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
才 培 育	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中 心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

目標達成程度			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 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
項目							
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明				
			新型/設計				
			合計				
		申請中	發明				
			新型/設計				
			合計				
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	3.技術移轉 (專利)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	4.技術移轉 (應用技術)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)					
		(2)品種/系(件數)					
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數					
		金額(仟元)					
	7.促成投資	件數					
		投資金額(仟元)					
	8.促成取得 業界科專	件數					
		業界投資金額(仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					





(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	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 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

二、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

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)
1. 投稿期刊1篇、參與國內外研討會發表論文1篇。
2. 培育1名碩士生、1名博士生，參與研究之人員將學習製備材料、操作各項表面分析儀器，經由多次的實驗分析，獲得活化與催化反應方面之相關知識。
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)
1. 本研究暫無產業面預期成果，但研究結果可提供相關整治單位進行技術研發。
2. 未來可與農業相關產業進行連結，增加農業廢棄物再利用途徑。
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、污場址管理等政策及法規研訂之參考)
1. 務實改善地下水綠色整治程序，使目標含氯有機物達90%處理率。
2. 實驗之結果有利於協助訂定相關廢棄物再利用政策制度之標準，對循環經濟有正面的助益。



三、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	無相關投入
2.人力	人月	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	(請自填)	



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	111年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林逸彬教授 NO：A1	
計畫名稱	以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 本研究計畫以稻殼為原料製成生物炭活化過硫酸鹽，評估對地下水常見之含氯有機污染物的去除能力，其執行現況、流程及方法已具體說明，惟現已期末建議仍需強化成果績效自評學術面產出之國內外投稿績效。 2. 本計畫無執行進度落後，執行進度與預定進度查核表與標準達成情形相符合，達結案標準。 3. 本研究計畫以不同地下水參數對生物炭活化過硫酸鹽降解含氯有機污染物的影響，實驗將測試幾組不同濃度範圍的水質參數，以評估目標在真實地下水測試相關結果，建議可將測試水質參數與真實地下水水質指標濃度比較評估去除能力影響。 4. 研究內容與計畫目的尚稱相符。根據研究內容所提出之討論尚具體可行，建議後續可改變生物炭製備操作參數，探討不同製備條件對生物炭特性的影響等說明尚具體。 5. 綜上所述，整體研究成果尚符合預期成果。 6. 稻殼為台灣最大宗的農作廢棄物，透過將轉其化為生物炭，應用於活化過硫酸鹽去除地下水常見含氯有機污染		委員一 1. 謝謝委員的建議，本研究計畫已完成國內研討會投稿，並撰寫投稿國外期刊中，將於結案規定期限內達成績效。 2. 謝謝委員的審查。 3. 謝謝委員的建議，針對真實地下水去除能力的影響，已補充說明於期末報告書 5-6 節，由水質參數進行綜合討論，請參閱。 4. 謝謝委員的建議，本研究團隊後續將規劃改變不同生物炭製備參數如溫度、鍛燒時間等，搭配表面特性分析與實驗測試結果，探討反應機制，以完善整體研究。 5. 謝謝委員的審查。 6. 謝謝委員的審查，本團隊期望可藉由本年度之實驗測試研究結果，評估後續的實場應用性，達到農業廢棄物減量、新穎技術開發及地下水綠色整治之綜合目標。 7. 謝謝委員的審核，本團隊將持續精進相關廢棄物資源化技術再使用之研究，並加以評估其使用成效，開發廢棄物多重使用之綜合效益。	



物之研究，預期可達農業廢棄物減量、新穎技術開發及地下水綠色整治之目標。 7. 將稻殼透過炭化技術再使用，取代用於土壤改良材料或污染整治處理，可額外獲得其衍生效益，亦可降低成本並避免重金屬風險危害，對解決廢棄物與減緩氣候變遷之影響有相對的助益。	
委員二 1. 本研究探討現地化學氧化處理，以稻殼為原料製成生物炭(biochar)做為活化劑，使用單硫酸鹽及過二硫酸鹽做為氧化劑，測試生物炭活化過硫酸鹽系統對含氯有機污染物(五氯酚及三氯乙烯)的去除能力。研究方向正確。 2. 綜合實驗結果顯示生物炭對 PMS 具有較佳之活化能力，建議補充說明生物炭活化過硫酸鹽之表面活化機制。 3. 報告指出低溫鍛燒生物炭再生延長使用壽命。惟報告亦指出高熱裂解溫度會消除生物炭之過多氧官能基團產生更多的缺陷結構，增強了生物炭對 PMS 的活化效力有助於 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\text{OH}^{\bullet}$ 的產生。建議補充說明兩者的交互影響。 4. 由於過硫酸鹽的輸送距離為 3.6-4.5m，建議補充探討輸送過程對於過硫酸鹽的影響。 5. 建議可以探討生物炭的結構強度影響。	委員二 1. 謝謝委員的審查，本團隊依研究規劃工作項目執行相關生物炭活化過硫酸鹽系統對含氯有機污染物的去除能力測試，其研究結果將陸續規劃進行國內外投稿。 2. 謝謝委員的建議，在本研究系統生物炭活化過硫酸鹽之表面活化機制主要與生物炭表面的酮基($-\text{C}=\text{O}$) 官能基有關，電子可由 PMS 轉移到酮基，經中間產物結合成產生 $^1\text{O}_2$，以於報告書 5-5-2 中補充說明，請參閱。 3. 謝謝委員的建議，綜合目前之文獻蒐集結果，推測再生溫度的高低可能會改變生物炭的反應特性，因此設定以低溫方法進行，相關說明已補充於報告書 5-7 節，請參閱。 4. 謝謝委員的建議，硫酸鹽之輸送過程可能會受地質條件或水質條件不同而有影響，後續會再加以評估實際使用成效 5. 謝謝委員的建議，以目前研究之結果來說，生物炭之表面結構尚無顯著變化，針對結構強度未來規劃以透水性反應模組的方式進行長期觀察，以考量實場適用性。



委員三

1. 本計畫透過將稻殼農作廢棄物轉化為生物炭，應用於活化過硫酸鹽去除地下水常見含氯有機污染物之研究，文獻收集具體詳細。實驗流程方法及結果討論說明清晰。執行進度與預定進度查核相符。執行項目、內容與成果與計劃書相符。
2. 在台灣，受三氯乙烯(TCE)污染場址比五氯酚(PCP)多，而且已有受 TCE 污染之場址採用過硫酸鹽之 ISCO 技術，有呈現整治效果。許多 SCI 期刊論文亦有發表 TCE 可被硫酸鹽 ISCO 去除的研究。但本研究實驗卻發現生物炭催化 PMS 或 PDS 無法有效降解 TCE。建議補充與相關研究之比對與討論。
3. 圖 5-12 呈現 PCP 降解隨 PMS 添加量增加顯著提高，但與對應之 PMS 降低無明顯相關。例如 200 μ M PMS 之降解約 40%PCP，但對 PMS 消耗約 10%，500 μ M PMS 之降解約 50% PCP，1000 μ M PMS 之降解約 80% PCP，但對 4 種 PMS 添加量之 PMS 消耗都差不多，約 10%，表示反應 20 分鐘後 PMS 仍有相當剩餘濃度，但 PCP 不再明顯降解。因為氧化劑是 ISCO 的主要成本之一，建議對此多討論。
4. 圖 5-13 呈現 PCP 降解隨生物炭添加量增加顯著提高，但 4 種生物炭添加量之 PMS 消耗都差不多。因為生物炭也是本研發技術應用於 ISCO 的主要成本之一，建議對此多討論。類似，圖 5-14 PCP 降解不同，但 PMS

委員三

1. 謝謝委員的審查。
2. 謝謝委員的建議，相關生物炭與過硫酸鹽處理 TCE 之研究，皆提出自由基氧化反應為主要機制，與本研究之初步提出之反應機制以單線態氧為主略有不同，可能是造成無法有效降解 TCE 之因素，相關之討論已補充於報告書 5-2-3 節，請參閱。
3. 謝謝委員的建議，根據本研究結果雖在不同 PMS 添加量時 PMS 去除率皆在 10%，但因表示方式為(C/C₀)，單位時間 PMS 被消耗的總量仍然是提升的，說明在固定生物炭使用劑量條件下，更多的 PMS 有利於增加與生物炭表面接觸進行活化反應的機會，後續在應用上需考量使用間與最適添加量。
4. 謝謝委員的建議，承接如上所述，由於劑量條件範圍改變不大，且因生物炭與 PMS 的活化反應可能集中在表面，造成需在特定劑量濃度上才有利於活化反應發生，造成 PMS 消耗差異不大，後續會針對添加量與成本進行更多考量。
5. 謝謝委員之建議，(1)因使用不同批次生物炭進行實驗，故在進行自由基鑑定時，有重新進行同一 PMS、biochar 及 initial PCP 條件下之試驗(即 no scavenger)，以利在條件下進行比較。(2)根據自由基捕捉劑的結果(圖 5-20)，僅能推斷系統中可能存在 O₂^{•-}、OH[•]或電子轉移等反應機制，搭配後續 EPR 試驗結果，推測反應系統含有 SO₄^{•-}、OH[•]、持久性自由基及 ¹O₂，但以 ¹O₂ 為最主要之反應活性物質。



消耗都差不多。 5. 反應系統自由基鑑定之結果(圖 5-20)建議 (1)請比對圖5-20 abc 之 no scavenger 與圖5-12、5-13同一 PMS、biochar 及 initial PCP 試驗條件下，PCP 之降解數據。(2)添加 EtOH 或 TBA 比 no scavenger 試驗條件下，PCP 降解僅減少不到10%，討論試圖由圖5-20(C)來解釋，但文字敘述較簡略，所以系統產生之自由基 species 為何呢?	
委員四 - 研究結果提到(P.61)，可以透過生物炭改質提升活化效率，是否有文獻提到相似之成果?改質通常會使用化學藥劑，是否會產生環境負擔?pH 為何? - 研究結果指出適合應用於中性偏酸的环境，但實場之地下水則為中性偏鹼，為何如此選擇?實場與 lab 之結果有所差異，建議可以加以討論。 1Kg biochar 可以固定 2Kg CO₂，是否合理(P.82)?並未考量熱裂解也會釋放 CO₂。 - 結論提到可藉由提升生物炭劑量解決，但 5-3-2 則顯示與生物炭劑量不成正比關係。 - 生物炭活化過程使用 150°C，是否會改變其粒徑分布?進而影響到再次使用?	委員四 - 針對生物炭改質部分，通常可搭配酸鹼藥劑、氧化劑、氣體或蒸氣或摻雜金屬或含碳材料等方式進行，相關研究說明生物炭改質可以擴大表面積、增加活性位點的數量、增強吸附能力，從而提高其催化活性。使用酸鹼藥劑、氧化劑改質後續需要對溶液進行進一步處理，本團隊針對改質之相關研究仍在著手調查中，希望能應用本研究系統中以提升污染物處理能力。 - 謝謝委員的建議，實場地下水為隨機採樣評估，以符合真實情況，未來可盤查中性偏酸地下水環境，進行採樣測試。針對真實之地下水之目標物去除效率較差，因實驗室調整之水樣僅控制單一變數，而實場水質條件複雜，除了 pH 考量外，過往研究也發現高鹼度環境對處理效果亦會造成的影響，詳細原因請參考期末報告 5-4-3。 - 謝謝委員的審查，根據文獻所述生物炭固碳能力與其碳含量有關，每噸生



	物炭乾燥原料具減少約 870 kgCO₂-e 淨溫室氣體排放之潛力，其中 62-66 %來自生質原料的碳捕捉和封存，在未考量其它因素下，本研究將 p.82 此段論述修正為「生物炭具固碳能力」。 4. 謝謝委員的審查，由於以生物炭活化 PMS 去除五氯酚之反應系統包含五氯酚之吸附與氧化，雖生物炭劑量與 PMS 活化關係非正比關係，在固定生物炭使用下，需一定 PMS 才有利於活化發生，在真實地下水中提升生物炭使用劑量是避免水中其它離子的吸附干擾，利於增加 PMS 與五氯酚吸附，以使活化反應能進行。 5. 謝謝委員的審查，本研究目前僅以 SEM 之結果判斷生物炭粒徑大小，由於生物炭製備時之溫度遠高於活化溫度，推測活化再生過程對粒徑影響不顯著，但本研究以批次方式進行，實驗過程使用磁石均勻攪拌，會造成一定程度的結構破壞。
委員五 1. 研究架構相當完整，實驗參數設計考量周全，且同時進行真實環境條件影響、材料使用壽命、成本效益等全面性評估，研究成果兼具學術貢獻及實務。 2. 2.5-2-3 章節提到 TCE 通常須以還原方式處理，因此導致去除效果較差，但 3-2 章節文獻回顧又提到使用活性炭活化過二硫酸鹽可使 TCE 在水體被降解，論述前後存在矛盾，建議針對此點深入說明或修正。 3. 承上，5-2-3 章節提及將生物炭進行改	委員五 1. 謝謝委員的審查，本團隊後續會將研究成果進行發表，並持續進行實務研究。 2. 謝謝委員建議，因 TCE 結構特性，使用還原方式較能確保完全降解，避免產生有害中間產物。因過硫酸鹽活化可產生不同反應機制，以文獻中使用活性炭活化過二硫酸鹽被提出是以硫酸根自由基形式降解 TCE，與本研究初步提出之反應機制不同。以針對此點在報告書中進行補充論述，可參考 5-2-3 節及委員三 2.之說明。 3. 謝謝委員之建議，目前結合生物炭與超氧自由基去除 TCE 之文獻研究較匱



質，使其活化PDS/PMS產生具還原能力之活性因子(如超氧自由基)，是否有文獻進行類似研究？文獻可補充在3-2 章節，並比較其氧化/還原的去除機制。 4. 建議圖 5-12(b)的 PMS 濃度變化用原始濃度標示，而不是 C/C₀ 的比例，由於其初始濃度不同，因此單用比例看會容易對結果產生誤解，實際上高初始 PMS 濃度相較低初始 PMS 濃度，會有更多的 PMS 量被消耗。 5. 文中多次提及可將生物炭進行改質以提高效率，改質勢必會增加製造成本，亦可能因製程而產生較多碳排，與生物炭意義及應用本質產生矛盾，研究團隊是否有針對目前受 TCE/PCP 污染之地下水濃度範圍進行調查、並評估生物炭活化過硫酸鹽的處理效率是否有需再經過改質步驟？ 6. 5-4-3 章節結果顯示鹼度只要 20mg/L 就會抑制其處理效果，而 5-6 章節地下水資料顯示真實環境鹼度最高甚至可到 308mg/L，此技術如應用到實際場域時，會因鹼度太高而失效，針對此點是否有克服方法？ 7. 圖 5-24 中 4th 與 1st 在 90 分鐘時，相差了近 30%左右的去除率，顯示其無法進行多批次循環測試，為了將來應用在某實際污染場址中，建議針對現有的使用壽命及再生效能進行初步估算。 8. 結論第三點，建議可補充最佳參數條件詳述，如 pH 在多少、PMS 濃度為多少...等條件下，具有最佳處理效果。	乏，已補充一篇使用玉米稈和玉米芯轉化為生物炭，作為奈米零價鐵碳基載體之文獻於期末報告書 3-2 節，其提出超氧自由基和單線態氧對於 TCE 降解有較大貢獻，但對超氧自由基與超氧自由基之生成機制無進一步驗證說明。 4. 謝謝委員的建議，為因所有實驗結果都使用 C/C₀ 呈現，故保留圖 5-12(b)之結果，補充圖 5-12(c)呈現 PMS 隨反應時間變化之總消耗量。 5. 謝謝委員的審查，本團隊初步針對調查環保署公告地下水污染控制或整治場址，其地下水中 TCE 濃度範圍界於 0.05-445 mg/L(約 0.38 μM-3.38mM)，雖有部分較高濃度污染場址，但以 1 mg/L 以下場址居多，符合本研究所設定之實驗條件，因此可評估後續改質使用之可行性。 6. 謝謝委員的審查，針對高鹼度問題，主要會影響到污染物的吸附能力與 PMS 的活化位置受阻等問題，在實際場域應用上，初步評估可提高生物炭使用量，增加污染物與 PMS 接觸到生物炭表面的機會，以減少水中碳酸根的干擾。 7. 謝謝委員的建議，因目前使用批次式試驗，每批次僅使用少量生物炭(500 mg/L)，為進行實驗測試，僅累積少量使用後生物炭以大型高溫爐進行再生鍛燒，較難進行整體效能評估。可納入後續規劃使用反應牆系統之評估計算，因提高反應固液比例與生物炭使用量，預期可延長整體使用壽命與提高再生效率。
---	--



	8. 謝謝委員的建議，已補充於期末報告書中結論第三點。
委員六 1. 請教為何圖5-8、5-9、5-15會有數值大於1?	委員六 1. 謝謝委員的審查，本研究團隊再次檢視實驗數據，因數據呈現方式採用每一時刻濃度與初始濃度之比值計算(C/C_0)，除誤植外，在過硫酸鹽分析上採呈色原理進行分析，可能因分析誤差造成某時刻濃度高於初始濃度，因而出現大於1情況。





行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	111年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林逸彬教授 NO：A1	
計畫名稱	以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 本計畫透過將稻殼農作廢棄物轉化為生物炭，應用於活化過硫酸鹽去除地下水常見含氯有機污染物之研究，其執行現況、流程及方法已具體說明，建議仍應補充強化申請經費與自籌款狀況使用說明及計畫後續執行工作項目及內容說明。 2. 本計畫無執行進度落後，執行進度與預定進度查核表與標準達成情形相符合。 3. 研究內容與計畫目的尚稱相符，且根據研究內容所提出之討論與建議尚具體可行。 4. 有關測試生物炭活化過硫酸鹽系統對含氯有機污染物之去除能力，內文提及將針對其選定最佳操作參數並進行初步成本效益分析，其是否具相關初步規劃，建議宜補充至內文中，以利瞭解本計畫之執行現況。 5. 本研究之研究結果可提供相關整治單位進行技術研發，且未來可與農業相關產業進行連結，以增加農業廢棄物再利用途徑。 6. 實驗之結果有利於協助訂定相關廢棄物再利用政策制度之標準，對循環經濟有正面的助益。		委員一 1. 謝謝委員的建議，本研究計畫無自籌款項，針對經費說明已進行變更使用並經土基會核准。計畫執行之工作項目與內容已進行修正，以達期末結案標準。 2. 謝謝委員的審查。 3. 謝謝委員的查核，本研究後續仍會依照規畫進度完成，並提出完整實驗結果與建議。 4. 謝謝委員的審核，最佳操作參數主要是用以評估後續在不同水體環境下之操作可行性，而成本效益部分則會由廢棄物處理端與生物炭使用端兩個面向進行討論。 5. 謝謝委員的建議，本研究單位以期能針對研究結果提出更完善之技術研發改進，以供未來農業相關有更多經濟開發途徑。 6. 謝謝委員的審核，本研究希望能借重研究成果，提供更多政策面相的決策建議。	



委員二 6. 本案探討以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物。 7. 本研究之生物炭製備操作條件設定在無氧環境、煅燒溫度為 800 下進行。請說明此條件設定的依據。 8. 建議改變生物炭製備操作參數，並探討製備條件對生物炭特性的影響，例如比表面積，官能基...之影響。並以不同的生物炭製備操作條件所產生的生物炭進行 XRD、FTIR、XPS 及 Raman 分析。 9. 圖 5-8 生物炭/過硫酸鹽背景控制試驗的 pH 值=7，建議改變 pH 值(適合土壤的 pH)，探討 pH 對於吸附的影響。 10. 生物炭活化過硫酸鹽去除五氯酚及三氯酚會隨時間變化顯示有效果。惟 PMS 及 PDS 的濃度為 PCP/TCP 的 500 倍(或更高)，請說明後續應用的合理性。	委員二 1. 謝謝委員的審查。 2. 謝謝委員的審查，設定煅燒溫度在 800 度主要是確保稻殼之纖維素和半纖維素能完整裂解、活化碳原子，又避免高溫達到碳化過程。 3. 謝謝委員的建議，本研究首先著重在對常見含氯有機物降解的評估與機制探討，將在完成計畫執行工作項目後改變生物炭製備操作參數，探討生物炭特性的影響，完善整體反應機制。 4. 謝謝委員的建議，本研究初步設定以地下水環境為模擬環境，因此選定 pH7 為探討基準，已進行不同 pH 條件下之目標污染物去除測試，後續會搭配生物炭之表面電位特性進行綜合討論。 5. 謝謝委員的審核，本研究目前設定之最佳條件為 100 倍，主要是確保有足夠量之過硫酸鹽與生物炭進行反應，後續應用需考慮實場基質環境進行調整。
委員三 1. 文獻收集具體詳細。實驗流程方法及結果討論說明清晰。執行進度與預定進度查核相符。 2. 在台灣，受三氯乙烯污染場址比五氯酚多，所以測試之生物炭活化過硫酸鹽降解三氯乙烯的效能，建議再深入探討。 3. 3.本技術若用於現地 ISCO 與將受污染的地下水抽出地面上再處理的工	委員三 6. 謝謝委員的審查。 7. 謝謝委員的建議，三氯乙烯確實為台灣較多數的污染場址目標污染物，由於三氯乙烯多需利用還原處理方式，本研究後續會改以生物炭改質方式評估其效能。 8. 謝謝委員的建議，未搭配現地 ISCO 的整治方式，後續規劃採取反應牆系統進行測試，提高整體固液比



法與設計參數不同，建議考量。	例。
委員四 本研究以農業廢棄物製備生物炭作為活化劑，並選用單硫酸鹽及過二硫酸鹽為氧化劑，以批次試驗進行生物炭活化過硫酸鹽系統對含氯有機污染物（五氯酚及三氯乙烯）之去除，批次試驗包含不同參數之測試如劑量及濃度等，同時分析材料特性、自由基鑑定、副產物等，釐清反應機制，並針對未來實際應用的相關試驗如真實水質模擬試驗、長期使用可行性及成本評估。本計畫預期成果學術價值高，研究架構明確且實驗設計完整，對於地下水污染現地整治具有相當程度之貢獻及應用價值。以下幾點建議供參： 1. 圖 5-10(a)為生物炭活化過硫酸鹽 ([PDS]or[PMS]=500μM)去除 PCP 的變化，可看出 BC/PDS 到 60 分鐘後才增加約 10%之 PCP 去除率，而 BC/PMS 則可達到 85%之去除率；搭配圖 5-10(b)看，PMS 量約減少 20%，PDS 量則幾乎無差別，與 PCP 去除率趨勢符合。然而，對於生物炭可活化 PMS 但卻無法活化 PDS 之原因，內文並無說明，建議說明是否生物炭本身特性不利於 PDS 活化或是 PMS 本身就較 PDS 容易活化產生硫酸根自由基。 2. 圖 5-11(a)可看出 BC/PMS 去除效率較單獨 BC 差，但圖 5-11(b)PMS 減	委員四 1. 謝謝委員的建議，已將 PMS 可能較易活化 PMS 的原因補充於期末報告書中。 2. 謝謝委員的建議，以針對委員提出之內容進行補充說明，初步判定生物炭可活化產生硫酸根或氫氧自由基，但此類自由基具強氧化特性，對於三氯乙烯多採用還原降解方式去除者，較難與之進行反應。 3. 謝謝委員的建議，本團隊亦有觀察到 PMS 在不同條件下有相似之消耗趨勢，針對生物炭的活化的途徑與可能參與反應之活性因子，已於報告書 5-5 節詳述，請委員參閱。 4. 謝謝委員的建議，本研究團隊已補充生物炭表面零電荷點並進行分析討論。針對 persistent free radicals (PFRs)的在反應系統的貢獻，本團隊後續亦有依照實驗結果進行論述，初步判定 PFR 本反應系統之主要活化因子。 5. 謝謝委員的審查，已於後續的報告書中進行修正。



少量與圖 5-10(b)幾乎一致，因此判斷 PMS 應仍有被 BC 活化產生硫酸根自由基，但效果較差之原因於內文中並無說明。同時 5-2-3 章節最後提及 TCE 去除會嘗試將生物炭改質後再活化 PDS 和 PMS，如前所述 BC/PMS 的搭配用於去除 PCP 具有良好效果，而換成 TCE 卻幾乎無去除，建議可深究探討部分不單是改質再活化，而是反應中自由基生成或污染物特性的影響變化。

3. 從圖 5-12(a)可得知當 PMS 濃度大於 $500\mu\text{M}$ 固定劑量之生物炭在 90 分鐘皆可達到相同去除率， $1000\mu\text{M}$ 雖在 20 分鐘即可達到 85% 去除率，但從圖 5-12(b)可發現 PMS 為 $1000\mu\text{M}$ 時濃度幾乎無變化，推測生物炭自身可活化的 PMS 量為固定濃度提高僅是增加位點接觸機率。圖 5-13 也有類似問題，即使增加生物炭劑量，其對 PCP 去除率及 PMS 減少量仍差異不大。建議補充說明生物炭是如何影響 PS 活化的途徑，什麼樣的特性可用於判斷作為 PS 活化材料之適用性。
4. 生物炭特性可分析表面零電荷點，在不同 pH 下或處理不同污染物時可探討表面電荷對吸附或反應之影響。另外亦有文獻(Ref)指出生物炭中的 persistent free radicals (PFRs)是主要影響 PS 活化的因子，研究團隊



可參考是否將其納入特性分析項目。Ref:Fang,G., Liu,C., Gao, J., Dionysiou, D. D., & Zhou, D. (2015). Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation. Environmental Science & Technology 49(9),5645-5653 5. 圖表內容誤植，圖 5-11(b)應為 TCE/BC/PMS	
委員五 1. 生物炭熱裂解之過程會影響其性質，建議在期末報告中詳細說明生物炭之製作流程。 2. 實驗室之條件，例如低溶氧及低 pH，未來在污染場址將如何應用，請加以說明。 3. PCP 及 TCE 起始 C/Co 皆為 1.0，第一次分析則降至 0.6 左右。推測 1.0 應非分析值，兩者間之差異可能來自於氧化之外之損失，建議可以加以評估。 4. 選擇北部及南部之地下水進行後續實驗(P.38)，所考慮之影響因子為何？為何如此設計？	委員五 1. 謝謝委員的建議，在生物炭製備過程，加熱系統為間接熱管加熱，會於 400°C 後停留一個半小時以上，整體總反應時間約三小時。 2. 謝謝委員的審核，針對本研究之操作技術，規劃將以透水性反應牆系統為主，僅需設計將活化材料(如生物炭)放置於現場，較無法調控現地水質環境。 3. 謝謝委員的建議，本研究結果之數據呈現皆以每批次條件之初始值作為 Co，因此起始值皆為 1.0，第一時間點下降至 0.6，可包含吸附損失與氧化反應損失。 4. 謝謝委員的審查，由於不同地域之地下水體水質參數略有差異，包含鹵素離子、鹼度等，選擇不同地域之水樣除了可加以釐清反應系統受哪些水質參數所干擾，亦能評估未來實場之利用性。





行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☒修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	111年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林逸彬教授 NO：SB2	
計畫名稱	以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 計畫主持人研究能力佳，具執行本計畫能力。 2. 本計畫以稻穀做材料並以受污染地下水做分析，若成效良好除了有助於污染改善亦具改善廢棄物運用的循環經濟功能。		委員一 1. 謝謝委員的審核。 2. 謝謝委員的審查，本研究將依照計畫書實驗設計內容，評估使用生物炭之可行性，期望達到污染整治和廢棄物循環利用之多元目標。	
委員二 1. 本計畫結合生物炭與過硫酸鹽氧化劑，處理地下水中含氯有機物，計畫兼具資源回收與地下水處理議題。 2. 主持人研究能力佳，計畫書中對於國際研究現況掌握清楚，預期研究具有發表國際期刊論文潛力。 3. 建議評估技術後續實務應用的可行性。		委員二 6. 謝謝委員的審查，我們將依照實驗設計條件模擬真實情況，評估本研究技術處理地下水中含氯有機物之能力。 7. 謝謝委員的認可，本研究將在計畫執行完畢半年內，投稿國際期刊，完成預設之計畫執行標的。 8. 謝謝委員的建議，本研究規劃於實驗後期經由處理效益、成本計算、生物炭再利用能力等面向，綜合探討後續實務應用的可行性。	
委員三 1. 本計畫以稻穀及稻稈等農業廢棄物製成生物炭，並應用於處理地下水中之含氯有機物，該實驗之各項反應基礎理論清晰，後續規劃將分析實驗數據以建立完整反應動力機		委員三 1. 謝謝委員的審查，將依照計畫書實驗設計內容，評估此技術用於處理地下水中之含氯有機物之能力，進一步幫助完善地下水污染整治之技術開發。	



制，有助於我國水處理技術之發展。 2. 現有農業廢棄物諸如木材及果殼、核等皆可作為生物炭之原料，且各項農業廢棄物皆有其特性，如經燃燒後之稻穀灰含有部分鉀及二氧化矽之成分，建議後續可規劃採用其它農業廢棄物作為生物炭之製備原料，並研析所含成分對水中污染物之反應機制，進而發展生物炭處理水中污染物技術，以促進我國達廢棄物循環再生之願景。	2. 謝謝委員的建議，考量計畫期程限制，本研究團隊目前仍以單一原料做為測試評估依據，未來可將不同來源之農業廢棄物之生物炭納入考量，並針對其相應組成成分對污染物去除能力進行綜合比較，幫助擴展整體農業廢棄物之應用。
委員四 1. 研究主題符合土壤及地下水污染整治基金補助精神、探討課題實際、整體研究架構明確方法可行、技術未來應用及推廣性應加強。	委員四 1. 謝謝委員的意見，針對技術未來應用及推廣部分，有待初步研究成果產出再提供更適宜之作法。
委員五 1. 預期成果提出未來應用情境，符合物料循環利用，應也具減碳效益。	委員五 1. 謝謝委員的建議，本研究雖著重在水中含氯有機物的去除效益與廢棄物在利用上，亦會多加考量此技術之減碳能力，期望能延伸其未來應用性。
委員六 1. 建議應評估計畫成本。 2. 製備流程參數對生物炭活化特性(包含含氧官能基、缺陷、表面積等)的影響可進一步評估。 3. 含氧官能基的類型應補充評估。	委員六 1. 謝謝委員的建議，本計畫已將成本效益納入計畫工作項目中。 2. 謝謝委員的建議，本研究會經由各類表面分析結果(如 SEM、XRD、XPS 等)探討製備流程參數對生物炭活化特性的影響。 3. 謝謝委員的建議，含氧官能基的類型可包含羥基(hydroxyl group)、羰基



	(carbonyl group)、羧基(carboxyl group)等等，本研究將透過 XPS 分析生物炭之含氧官能基，並將結果呈現於後續報告書中。
委員七 1. 本計畫對於生物炭之 recyclability 試驗之規劃、執行之方法(含條件)，以及驗證之機制等，似未具體敘明於計畫書，未來如何確認計畫達成之效益？ 2. 本計畫對於應用農業廢棄物作為微生物炭之原料，後續實場應用以及成本效益分析，宜提出合理之評估方法論，以利未來技術推動之參考。	委員七 1. 謝謝委員的提問，本計畫之 recyclability 實驗規劃已於七、研究方法及步驟之第 7 點進行說明，雖執行具體條件有待先期實驗決定最佳操作條件，但主要規劃以五回合重複試驗方式進行，並以目標污染物之去除率作為效益評估依據。 2. 謝謝委員的建議，本研究預計從材料回收及製備成本、實驗條件加藥成本、其餘相關技術處理成本等面向進行綜合計算，因此尚待更多資料收集查證與依據實際使用量才利於推估計算，後續會依據選用條件再將資料詳列於報告書中。





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」

☒構想書
 ☐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	111年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林逸彬教授 NO： C10	
計畫名稱	以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 研究主軸。 2. 研究參數設計應請考量不同廢棄物特性之變異數。		委員一 1. 本研究主軸將以去除地下水中三氯乙烯和五氯酚為目標，希望藉由有效再利用農業廢棄物，以活化穩定性高之過硫酸鹽氧化劑，進行現地化學處理，為未來現地整治技術提供更多元的選擇性。 2. 謝謝委員的意見，由於本研究處於初期測試階段，為避免生物炭本身之變異性造成實驗誤差，將先以同一批次製備之生物炭進行實驗並進行至少二重複試驗。針對不同廢棄物之影響，尚待本研究提出初步成果後，進行後續衍生試驗。	
委員二 1. 本計畫計畫書撰寫清楚，對於基礎理論掌握佳，具有發表國際期刊論文潛力。 2. 計畫結合農業廢棄物處理與地下水整治應用，建議應評估計畫成本，及與傳統技術競爭力。		委員二 1. 謝謝委員的審查，預計會將本研究結果投稿至國際期刊論文。 2. 謝謝委員的建議，本研究於實驗結束後將會以最佳操作參數為基準，進行成本效益計算，並與傳統技術進行比較，於期末報告時進行討論分析。	
委員三 1. 有關該技術進行真實地下水測試，建議宜說明該地下水體背景基質，		委員三 1. 謝謝委員的建議，真實地下水將於實驗前進行採樣分析，相關地下水體背	



以及針對實驗量化數據進行分析，有助於評估實際現地之處理成效，進而了解該研究技術未來可行性。	景基質參數(如 pH、陰離子濃度、總有機碳含量等)將於後續報告中呈現。本研究預計以去除效率對實驗數據進行量化比較，並搭配成本評估，了解未來可行性。
委員四 1. 研究主題符合土壤及地下水污染整治基金補助精神、探討課題新穎、整體研究架構明確方法可行、技術未來應用及推廣性應加強。	委員四 1. 謝謝委員的審查，本研究單位會完整執行研究架構內容，並依研究成果進行討論，以評估此技術之未來應用性。
委員五 1. 反應機制可行。	委員五 1. 謝謝委員審查。
委員六 1. 請具體說明本計畫開發之生物炭之技術特色及其性能之優越性。後續生物炭之處理處置及去化管理，亦應列入評估。 2. 請補充說明生物炭之 recyclability 測試規劃，以及實場應用之可行性。 3. 稻殼或稻桿作為生物類之原料，受限於農業廢棄物之集運成本，未來應用可行性將受到影響。	委員六 1. 謝謝委員的意見，已補充生物炭活化特性於申請書計畫目的中(包含含氧官能基、缺陷、表面積等)，其材料性能將待生物炭製備完成進行特性分析後於報告書進行說明，同時對生物炭之處理處置及去化進行綜合評估。 2. 謝謝委員的審查，生物炭之 recyclability 測試規劃已補充於申請書之研究法中。實場應用之可行性需待實驗完成後再依研究成果與生物炭之表面結構變化情形進行評估並於報告中進行討論。。 3. 謝謝委員的意見，本研究後期會加入成本效益評估，並將農業廢棄物集運成本納入考量。



中文摘要

以過單硫酸鹽或過二硫酸鹽作為氧化劑之過硫酸鹽高級氧化程序，因其低成本、高效率、易於傳輸等特性已被逐漸應用於地下水污染整治與現地化學氧化處理中。使用 UV、微波、加熱、金屬氧化物以及含碳材料活化過硫酸鹽產生活性物質去除目標污染物為常見之活化方法。然而，高耗能、金屬溶出二次污染、製造成本高等問題，限制其實際應用能力。生物炭為一新興之環境整治材料，主要在缺氧或限氧條件下，熱裂解各種生質材料而得，已有文獻利用生物炭活化過硫酸鹽，以提升有機污染物降解的效率，然針對生物炭活化過硫酸鹽之表面活化機制仍有待釐清，且未普遍應用到實際工程領域中，亦缺少地下水水質環境影響之深入探討。本研究選擇稻殼為原料製成生物炭活化過硫酸鹽，評估對地下水常見之含氯有機污染物的去除能力。

研究結果顯示生物炭活化過單硫酸反應系統可有效降解五氯酚，而三氯乙炔僅可由生物炭表面吸附反應而被去除。五氯酚之去除速率隨著初始 PMS 增加、生物炭劑量提高及溶液初始 pH 下降而增加，在最佳參數條件下於反應90分鐘內達85%以上去除。五氯酚的去除受水中碳酸氫根離子的影響。綜合自由基捕捉劑實驗及電子順磁共振分析結果，反應系統會生成自由基與非自由基，但參與五氯酚降解反應的主要活性物質為單線態氧($^1\text{O}_2$)。生物炭經重複使用測試，五氯酚去除效果隨使用次數的增加而下降，但可經由低溫鍛燒生物炭再生延長使用壽命。從成本效益的角度來看，將稻殼轉換為生物炭具正向價值，同時對解決廢棄物與減緩氣候變遷亦有助益。





英文摘要

Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs), which are more cost-effective and less energy-intensive than conventional AOPs, have been explored for in-situ chemical oxidation to remove recalcitrant organic pollutants in groundwater. Persulfate-based AOPs can produce sulfate radicals, hydroxyl radicals, surface activated complex and singlet oxygen after efficient activation of peroxymonosulfate (PMS) or peroxydisulfate (PDS). Typical activation methods include UV, heat, microwaves and metal oxides. However, high energy consumption, metal leaching and high cost limit their practical applications in a large scale. Biochar is an emerging material produced by pyrolysis of biomass in the absence of oxygen or low oxygen and has been tested to activate persulfate to improve the removal of organic pollutants. However, the mechanism for persulfate activation by biochar is not clear, field application is rare and the influences of groundwater parameters on the process performance are not well evaluated.

In this study, biochar prepared using rice husk as the raw materials is employed to activate persulfate for the removal of chlorinated organic pollutants. Preliminary data showed that pentachlorophenol (PCP) could be degraded in the biochar-activated persulfate system, while trichloroethylene (TCE) could only be removed by adsorption. The rate of PCP removal increased with the increasing PMS concentration and biochar loading, and decreasing solution pH, in which over 85% removal can be achieved in 90 minutes under the optimal reaction condition. The presence of HCO_3^- appeared to inhibit the removal of PCP. Based on the results of quenching experiments and electron paramagnetic resonance (EPR) analysis, it is concluded that radical and non-radical were involved in the biochar activated PMS system and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) was responsible for the degradation of PCP. Reusability tests showed that the performance of PCP removal decreased after four cycles but calcination regeneration was efficient for recovery of biochar to extend its longevity. Transforming rice husks into biochar can bring benefits for the treatment of agricultural waste and mitigation of climate change.





目錄

第一章 前言	39
第二章 研究目的	41
第三章 文獻探討	43
3-1 過硫酸鹽活化反應機制	43
3-2 含氯有機化合物處理	44
3-3 生物炭特性及其活化反應	45
第四章 研究方法與過程	47
4-1 研究流程與目的	47
4-2 工作項目	48
4-3 工作進度甘特圖	55
第五章 結果與討論	57
5-1 生物炭表面特性分析	57
5-2 生物炭活化過硫酸鹽背景控制實驗	61
5-3 不同反應劑量參數對五氯酚降解的影響	67
5-4 不同地下水參數對生物炭活化過硫酸鹽降解含氯有機污染物的影響	73
5-5 反應系統自由基鑑定	82
5-6 真實地下水測試	87
5-7 生物炭活化劑使用壽命及再生評估	89
5-8 結論與建議	94
第六章 參考文獻	95





圖次

圖4-1 研究流程圖	47
圖4-2 生物炭製備流程	48
圖4-3 生物炭活化過硫酸鹽降解目標污染物之批次實驗步驟	50
圖4-4 批次式實驗之實際反應瓶組	50
圖5-1 生物炭之 SEM	57
圖5-2 未反應之生物炭之 XRD	58
圖5-3 未反應之生物炭之 Raman 圖譜	58
圖5-4 未反應之生物炭之 FTIR 圖譜	59
圖5-5 未反應之生物炭之 XPS 全頻譜訊號	59
圖5-6 C1s 之 XPS 圖譜(未反應之生物炭)	60
圖5-7 O1s 之 XPS 圖譜(未反應之生物炭)	60
圖5-8 生物炭/過硫酸鹽背景控制試驗	61
圖5-9 五氯酚控制實驗 (a) 曝氣之損失 (b) 過單硫酸鹽之直接氧化 (c) 過二硫酸鹽之直接氧化	63
圖5-10 生物炭活化過硫酸鹽去除五氯酚隨時間變化之情形 (a) PCP (b) PMS/PDS	64
圖5-11 三氯乙烯控制實驗及活化降解反應 (a) TCE (b) PMS	66
圖5-12 不同初始 PMS 濃度下 (a) PCP 及 (b)、(c) PMS 隨時間變化及消耗情形 ...	68
圖5-13 不同生物炭劑量下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	70
圖5-14 不同初始五氯酚濃度下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	72
圖5-15 不同 pH 基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	74
圖5-16 未反應之生物炭之表面零電點電位(pH_{pzc})	75
圖5-17 不同氯離子濃度基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	77
圖5-18 不同碳酸氫根離子濃度基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	79
圖5-19 不同天然有機基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	81
圖5-20 添加(a)乙醇、(b)三級丁醇及(c)苯醌及重鉻酸鉀於系統中，PCP 隨時間變化情形	83
圖5-21 使用 DMPO 作為捕捉劑之生物炭活化 PMS 系統在不同條件下 EPR 圖譜	86
圖5-22 使用 TEMP 作為捕捉劑之生物炭活化 PMS 系統在不同條件下 EPR	86



圖5-23 不同真實地下水環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	88
圖5-24 多回合使用與再生條件下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形	90
圖5-25 多回合使用與再生條件下，反應後氯離子溶出濃度	91
圖5-26 反應前後生物炭之(a) Raman 與(b) FTIR 圖譜	92



表次

表4-1 劑量條件之實驗組別	51
表5-1 稻稈製成之生物炭不同結構之 EDX 分析結果	57
表5-2 地下水水樣資料	87
表5-3 生物炭成本效益分析	93





第一章 前言

土壤和地下水環境中之危害性有機污染物的存在，已成為過去幾十年間全球普遍存在和急需解決的課題，常見的土壤及地下水污染多因農藥的使用、生活污水的排放以及工業廢水廢棄物的不當處置所導致，其中工業污染物多是傳統製造業或科技業在生產製程中所使用的有機化合物或溶劑，這些有機化合物若未經過良好的處理就會造成土壤及地下水的污染，長期暴露在受污染的環境下，會導致人體疾病的發生。

常見的土壤及地下水污染整治技術包含土壤氣體抽取法、空氣注入法、界面活性劑沖洗、生物復育法、植物性整治、透水性反應牆、化學氧化法、低溫加熱脫附法等，其中以單硫酸鹽(peroxymonosulfate, PMS or HSO_5^-)或過二硫酸鹽(peroxymonosulfate, PDS or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)作為氧化劑之過硫酸鹽(persulfate)高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)，因其低成本、高效率、易於傳輸等特性已被逐漸應用於地下水污染整治與現地化學氧化處理(In-Situ Chemical Oxidation, ISCO)中 (Santos et al., 2018; Cai et al., 2021; Idrees et al., 2021)。由於過硫酸鹽結構特性穩定，需加以活化產生反應性更強之活性物質，以去除目標污染物。

本研究從現地化學氧化處理的角度著手，選擇常見且易取得之稻殼為原料製成生物炭做為活化劑，使用單硫酸鹽及過二硫酸鹽做為氧化劑，以批次式方式測試生物炭活化過硫酸鹽系統對含氯有機污染物(五氯酚及三氯乙烯)的去除能力。稻殼為台灣最大宗的農作廢棄物之，透過將轉其化為生物炭，應用於活化過硫酸鹽去除地下水常見含氯有機污染物之研究，預期可達農業廢棄物減量、新穎技術開發及地下水綠色整治的目標，並選定最佳操作參數進行成本效益計算與傳統技術進行比較以及評估生物炭處理處置及去化管理，後續更可加以評估設置透水性反應牆系統進行模組測試達到現地整治的可行性，以減少整治污染地下水過程中之整體環境衝擊與環境足跡。





第二章 研究目的

本研究使用生物炭活化過硫酸鹽方式，以批次式反應實驗，評估在特定實驗條件下，去除特定含氯有機污染物之能力。本計畫之研究目的可以包含下列幾項：

1. 製備生物炭活化材料
2. 測試生物炭活化過硫酸鹽系統對地下水常見之五氯酚及三氯乙烯有機污染物的去除能力
3. 評估在不同活化劑劑量及地下水質參數環境下對目標污染物去除的影響
4. 透過自由基鑑定、生物炭表面分析、副產物分析，釐清反應機制
5. 評估生物炭長期使用之可行性與成本效益分析





第三章 文獻探討

3-1 過硫酸鹽活化反應機制

常見之活化方法包含UV、微波、加熱等方式(Liang and Su, 2009; Yang et al., 2009; Furman et al., 2010; Dhaka et al., 2017)，但會有高耗能的問題，以金屬氧化物做為活化劑之異相活化方式也已被提出，但重金屬的溶出會造成二次污染而降低其使用之環境永續能力(Duan et al., 2018a)。含碳材料如奈米碳管(carbon nanotubes)、還原氧化石墨烯(reduced graphene oxides)和奈米鑽石(nanodiamonds)等因具環境友善性，近年也被逐漸使用於過硫酸鹽活化(Duan et al., 2015; Duan et al., 2018b; Yu et al., 2020)，然而，由於製造成本高，距離實際應用仍是需要努力之長遠目標。

活化過硫酸鹽降解有機污染物之反應機制主要可以分為兩大類：自由基反應(radical pathway)與非自由基反應(non-radical pathway)(Ding et al., 2021)。在自由基反應中，硫酸根自由基(sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$)、氫氧根自由基(hydroxyl radical, $\text{OH}^{\cdot}$)與超氧自由基(superoxide radical, $\text{O}_2^{\cdot-}$)為主要之自由基。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可經由過硫酸鹽中O-O bond斷裂生成(Duan et al., 2015)， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 則可再與水或氫氧根離子反應而生成 $\text{OH}^{\cdot}$ (Liang and Su, 2009)； $\text{O}_2^{\cdot-}$ 則可在鹼活化水解反應中經由 HO_2^- 與PDS反應生成(Furman et al., 2010)，或是氧氣經由還原生成(Fang et al., 2013)。除上述三種水中游離自由基(free radicals)外，生成在固體或反應界質表面之表面自由基(surface-bound radicals)亦為重要的自由基反應機制，但其生成仍有待更多研究加以釐清(Wang et al., 2016; Chen et al., 2020)。針對非自由基之反應主要可分為電子轉移(electron transfer)、表面活化錯合物(surface activated complex)以及單重態氧(singlet oxygen, $^1\text{O}_2$)三大類(Duan et al., 2018; Nie et al., 2020)。電子轉移源自於反應材料具有高電子傳導能力，使電子易從吸附之有機污染物透過反應材料轉移至吸附之過硫酸鹽，過程中不會產生自由基(Yun et al., 2017)；此外，過硫酸鹽可在活化劑表面形成表面活化錯合物，可選擇性氧化有機污染物(Lee et al., 2015)；至於 $^1\text{O}_2$ 的產生，可由過硫酸鹽自行分解(Fu et al., 2019)或是經由 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的直接氧化或重組形成(Zhu et al., 2019)。整體而言，自由基反應較快、非選擇性，且能礦化有機污染物，而非自由基機制則更具選擇性，較不受水中自由基清除劑(radical scavengers)、無機陰離子和天然有機物之影響(Duan et al., 2018)。



3-2 含氯有機化合物處理

台灣著名的地下水污染案例包括發生在桃園的 RCA 污染事件以及中石化安順廠污染案，這些受到污染的地區被檢出含有大量的三氯乙烯和五氯酚等含氯有機化合物。針對含氯有機物污染的處理，以過硫酸鹽之使用研究多著重在受三氯乙烯污染的地下水整治，在國內之部分研究結果顯示，使用活性碳或不同型態的鐵礦物活化過二硫酸鹽可使三氯乙烯在水體中被有效降解 (Lin et al., 2016; Liang et al., 2009)，國外亦有利用零價鐵 (Dong et al., 2017; Tang et al., 2021) 及生物炭或沸石作為奈米零價鐵之活化載體 (Yan et al., 2015; Huang et al., 2019)，活化過硫酸鹽去除三氯乙烯，由零價鐵腐蝕釋放之二價鐵 (Fe^{2+}) 活化過硫酸鹽生成硫酸根自由基為主要的反應機制，因此水中或表面鐵的價態變化、零價鐵的腐蝕行為和鐵離子的再沉澱作用皆影響三氯乙烯的去除效率。Li et al. (2020) 將玉米稈和玉米芯轉化為生物炭，作為奈米零價鐵碳基載體用以活化過單硫酸鹽，經自由基捕捉試驗，提出超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 及單線態氧 ($^1\text{O}_2$) 為 TCE 降解有較大貢獻，但對超氧自由基及單線態氧之生成機制無進一步驗證說明。實場應用中，Chang et al. (2018) 將過硫酸鹽以流量約 10 L/min 之頻率注入受三氯乙烯污染之場址，以觀察過硫酸鹽直接氧化處理受三氯乙烯污染地下水之成效，該實驗結果顯示，在不同注入井中三氯乙烯之去除率達 95% 以上，過硫酸鹽的輸送距離為 3.6-4.5 m，在含水層中持續存在約 14 天，該研究建議連續注入大量過硫酸鹽以長期保持良好的三氯乙烯整治效能。五氯酚為過往在台南安順污染場址發現之污染物質，五氯酚的降解可使用光催化降解的方式進行 (Fukushima and Tatsumi, 2001; Lan et al., 2008)，Dela Cruz et al. (2012) 則是利用熱處理的方式復育受到五氯酚污染之土壤或地下水層。

本研究團隊先前研究曾透過在不同氧化銅和奈米碳管活化劑劑量條件下之 2,4-二氯酚污染物降解情形，藉由自由基鑑定，深入了解過硫酸鹽活化的反應動力和反應機制，並考量 2,4-二氯酚降解的重要反應步驟，建立反應動力模型，並依據上述研究結果建立以氧化銅透水性反應牆模組，結合現地氧化處理概念，加以評估不同氯酚類有機物 (2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚) 受地下水環境基質之影響，結果顯示在高鹼度環境下，五氯酚去除率顯著下降，造成此結果之原因與生成活性較弱自由基以及碳酸氫根離子與過二硫酸鹽競爭氧化銅表面之活性位置有關 (Cho et al., 2020; Cho et al., 2022)。相對於使用氧化銅活化過二硫酸鹽主要生成表面自由基 (surface-bound radical) 之反應機制，以奈米碳管作為活化劑之研究可包含表面自由基與電子轉移之反應機制，奈米碳管表面之活性位置可活化過二硫酸鹽產生表面自由基，而奈米碳管亦可作為電子載體，可進行重複電子轉移作用 (Chen et al., 2021)。



3-3 生物炭特性及其活化反應

生物炭 (biochar) 為一新興之環境整治材料，主要在缺氧或限氧條件下，熱裂解各種生質(biomass)材料而得，可作為肥料、吸附劑、固碳和土壤改良劑等應用在農業和環境領域，可藉由其優越的吸附能力，以去除重金屬和有機污染物(Lehmann et al., 2006; Han et al., 2016; Park et al., 2016)。生物炭的主要元素是碳(C)、氫(H)和氧(O)，可能亦含有氮(N)和硫(S)。其中 H/C 之比值下降代表生物炭的芳香性增加，可通過共軛 π (conjugated π)電子結構對芳香類污染物產生強烈的給電子效應(Zhu et al., 2019a)，而 O/C 和(N+O)/C 下降表示生物炭表面極性和親水性降低，會進一步影響與極性有機污染物的相互作用(He et al., 2019)。

針對有機污染物的處理，Puppa et al. (2020)在450°C 和 750°C 下熱裂解白楊木和茶葉製備生物炭，首次作為吸附劑去除地下水中三氯乙烯，結果顯示，由於孔隙率和質傳限制，具有最小粒徑(50-100 μm)的生物炭有較佳之吸附動力。此外，已有文獻利用木屑、玉米芯、稻草等為原料製備生物炭用以活化過硫酸鹽(Wu et al., 2018; Zhu et al., 2019b; Zou et al., 2020)，以提升有機污染物被降解的效率，並達到廢棄物永續循環的理念。Wang et al. (2019)使用玉米桿製備生物炭，發現生物炭表面之含氧官能基(oxygen-containing functional groups)會影響生物炭活化能力， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}^{\cdot}$ 為降解 norfloxacin 之主要活性物質，且降解反應主要發生在生物炭的表面或邊界層。Ouyang et al. (2019)以松針(pine needle)製備之生物炭活化過單硫酸鹽降解1,4-dioxane，由電子自旋共振實驗和表面分析可發現，高熱裂解溫度會消除生物炭之過多氧官能基團，產生更多的缺陷結構，增強了生物炭對PMS的活化效力，有助於 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}^{\cdot}$ 的產生。Miao et al. (2022)指出，利用燒結石墨生物炭製備了不同固有缺陷含量的生物炭，經1000°C 高溫鍛燒之生物炭，比未經高溫處理之生物炭有較佳之活化過硫酸鹽降解 tetracycline 之能力，且碳之缺陷(I_D/I_G)在 PDS 活化中具關鍵作用，因缺陷周圍的電子重新分佈，從而降低碳原子的電子密度形成局部正電，使 PDS 和生物炭形成表面錯和活性物質(metastable surface confined reactive species)，促進非自由基氧化程序，使用過的生物炭之催化活性可經由300°C 熱處理2 小時後而恢復。Sun et al. (2020)使用 CO_2 活化之生物炭與過硫酸鹽反應降解苯酚和氯酚，由 XPS 分析與抑制劑添加後實驗結果，顯示在950°C 高溫活化之生物炭表面其含酮基(ketone group)之活化位置增加，增加單重態氧的產生。經由電化學分析可知，表面積增加和高溫下的石墨化過程，可降低生物炭電子阻抗，有利於進行電子轉移，將電子從苯酚轉移至過硫酸鹽以降解污染物，說明非自由基機制為主要降解方式。而 Zou et al. (2020)以玉米芯作為原料，可由熱裂解溫度調控生物炭的結構和性質，在800°C 時對有機污染物有最佳的吸附能力和催化活性。在生物炭活化過硫酸鹽系統中，



同時具有自由基和非自由基反應機制，自由基機制主要由碳結構中之缺陷和 sp^2 -混成所貢獻，酮基可導致單重態氧生成，以進行非自由基反應機制。綜合上述相關文獻研究可發現，生物炭對過硫酸鹽之活化能力與生物炭之含氧官能基、缺陷程度、表面積、活性位置等密切相關，可以影響生物炭的氧化還原性能、吸附能力和催化性能(Zhao et al., 2021)，其電子轉移能力亦與石墨化區域有關(Yuan et al., 2017)。然而，針對生物炭活化過硫酸鹽之表面活化機制仍不明確有待釐清，加上 PDS 和 PMS 的分子結構不同，生物炭對 PDS 和 PMS 表現出不同的活化能力，且尚未普遍應用到實際工程領域中，此技術也少有針對地下水水質環境進行深入探討(Lee et al., 2020)。

第四章 研究方法與過程

4-1 研究流程與目的

本研究計畫，採用批次式反應進行實驗，透過不同的條件設計模擬目標污染物在地下水環境之情形，加以評估以生物炭活化過硫酸鹽對地下水中含氯有機物之整體去除能力，整體的研究流程如下圖4-1所示。

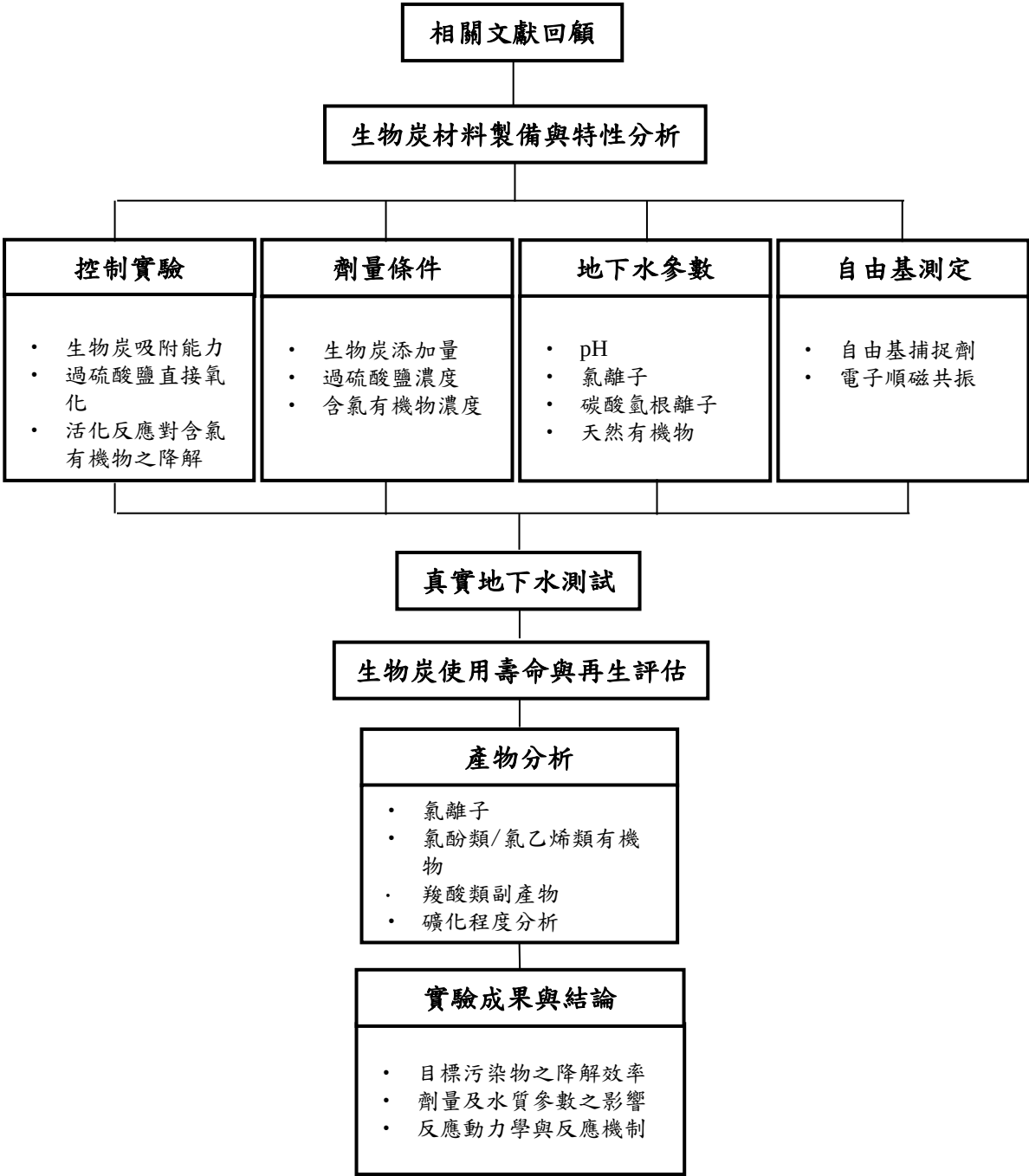


圖4-1 研究流程圖



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

4-2 工作項目

針對上述所提及的研究目的與實驗流程，本計劃包含以下幾個工作項目：

一、生物炭材料製備、前處理與特性分析

本研究所用之生物炭主要以稻殼作為原料，因其富含纖維素、木質素、二氧化矽，需於400 °C以上裂解氫鍵，從而使纖維素與半纖維素斷鍵以活化碳原子，形成生物炭材料。本研究之生物炭製備操作條件設定在無氧環境、斷燒溫度為800 °C下進行，將稻殼轉換成生物炭。接著將顆粒較大之生物炭進行多次潤洗、乾燥、研磨，得到粒徑較小之生物炭粉體，用於進行本研究後續所有實驗工作項目。簡易的制備流程可參考圖4-2所示。

實驗所用之生物炭粉體材料使用比表面積分析儀以 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法分析其表面積、以掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)觀察生物炭表面型態及初步元素組成成分、以 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)鑑定生物炭之礦物型態、以拉曼光譜儀(Raman)了解生物炭材料之石墨化程度，並以 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)及傅里葉轉換紅外光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)釐清生物炭表面之含氧官能基型態與組成比例。於實驗完成前後收集生物炭材料進行上述儀器分析，比較反應前後生物炭表面元素組成之改變情形，並對生物炭活化特性(如含氧官能基、缺陷、表面積等)的影響進行較深入的比較說明。



圖4-2 生物炭製備流程



二、 批次式反應與參數設計

本研究採用批次式反應進行實驗，探討生物炭活化過硫酸鹽反應，在不同參數條件下對目標污染物(五氯酚及三氯乙烯)之去除情形。為了有效模擬目標污染物在地下水環境之情形以及減少三氯乙烯因實驗過程之 headspace 所造成的逸散損失，批次式實驗之準備與操作步驟如圖4-3所示，可分為樣品基準準備、批次式反應和樣品分裝分析三部分。

首先，配置固定濃度之過硫酸鹽氧化劑及兩種目標污染物之儲備溶液([過單硫酸鹽(PMS)] = [過二硫酸鹽(PDS)] = 100 mM、[五氯酚(PCP)] = 50 μ M、[三氯乙烯(TCE)] = 10 mM)，再依實驗條件配置含有酸鹼緩衝液之五氯酚基質水樣(在TCE實驗組別僅先配置含有酸鹼緩衝液之基質水樣)，調整基質水樣 pH 至反應條件並取310 mL(此為特製血清瓶接近滿瓶之體積)置於500mL 血清瓶內，反應開始前需先將基質水樣以氮氣曝氣至低溶氧狀態(DO= 0.5 mg/L 以下)，接著在周圍無氧環境下將已曝氣之基質水樣快速倒入至已添加生物炭之特製血清瓶中，並以帶針針筒快速添加其一過硫酸鹽氧化劑(以及 TCE)後，開始進行反應，特製血清瓶反應情況如圖4-4所示。在固定的採樣時間點使用帶針針筒取樣、接著快速分裝樣品，以適當的硫代硫酸鈉終止劑加入採集的樣品內終止反應，最後進行樣品中目標污染物濃度和氧化劑濃度分析，以測得其隨時間的變化。各批次式實驗至少執行二重複試驗，批次式實驗後以 pH meter 測定反應系統酸鹼值的變化。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

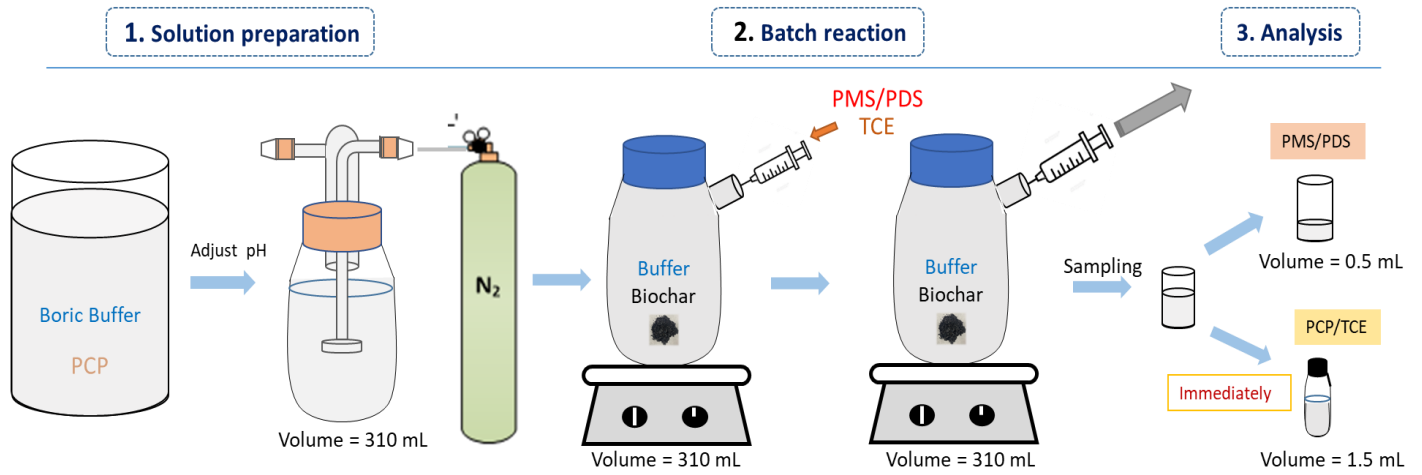


圖4-3 生物炭活化過硫酸鹽降解目標污染物之批次實驗步驟



圖4-4 批次式實驗之實際反應瓶組



第四章

1. 以生物炭活化反應去除含氯有機污染物之控制實驗

本研究執行之控制實驗包含：(1) 生物炭活化劑對於過硫酸鹽氧化劑(PMS 和 PDS) 的吸附實驗及(2) 生物炭活化劑對於含氯有機污染物(五氯酚或三氯乙烯)的吸附實驗，觀察生物炭活化劑是否具有直接吸附氧化劑或目標污染物的能力，以作為評估後續降解能力的背景基準；(3) PMS 和 PDS 氧化劑與含氯有機污染物之直接氧化反應控制實驗，以釐清氧化劑直接氧化目標污染物的能力；(4) 生物炭活化過硫酸鹽降解含氯有機污染物實驗，以觀察目標污染物降解之情形，並建立反應動力模式。經由初步控制實驗綜合測試結果，以 PMS 活化生物炭去除五氯酚有較佳之反應能力，因此後續之參數條件與實驗設計，將以五氯酚之相關反應條件進行設計。

2. 不同反應劑量條件下對含氯有機污染物降解的影響

本階段工作項目依前一階段之控制實驗，選定具較佳活化降解能力之過硫酸鹽氧化反應組別，依序改變不同過硫酸鹽氧化劑濃度初始、生物炭添加量、及含氯有機(五氯酚)污染物濃度，探討在這些參數改變的情況下，目標污染物降解的變化，以釐清生物炭活化反應之反應動力模式，並求得最佳操作條件。目前使用之劑量條件如下表 4-1 所示：

表4-1 劑量條件之實驗組別

活化劑劑量 (mg/L)	250, 500, 750, 1000	500	500	500
過硫酸鹽濃度 (μM)	500	200, 500, 750, 1000	500	500
五氯酚 污染物濃度 (μM)	5	5	2.5, 5, 7.5, 10	5



3. 不同地下水參數對生物炭活化過硫酸鹽降解含氯有機污染物的影響

研究指出 pH 值會影響過硫酸鹽活化，而氯離子、碳酸氫根離子及天然有機物等上述這些地下水水體中常見的物質，易與活化產生之水中自由基進行反應，衍生出許多不同型態之自由基，降低污染物降解的能力，故本研究延續上一階段最佳之操作條件，針對真實地下水之濃度範圍設計特定地下水參數條件(分別包含 pH、氯離子、碳酸氫根離子及天然有機)，探討地下水中常見物質在本研究之活化反應系統中，對目標污染物五氯酚降解所造成影響。

4. 辨別反應系統中之自由基

由於過往文獻中針對生物炭活化過硫酸鹽系統之反應機制可包含自由基與非自由基反應機制，故判定自由基生成與否，以及鑑別不同自由基於反應系統中的生成是決定反應機制重要的一環。在此研究項目中，我們預計使用自由基捕捉劑(Radical quencher)及電子順磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)兩種方式進行鑑別。可利用乙醇(ethanol)與三級丁醇(tert-butanol)判別 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 與 $\text{OH}^{\cdot}$ ，苯醌(1,4-Benzoquinone)判別超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)，以釐清各種自由基對含氯有機污染物降解的貢獻。此外並嘗試利用重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)捕捉電子，作為系統進行電子傳遞之佐證。

使用自由基捕捉劑方法，為在上述特定的實驗條件下，分別再加入高濃度之自由基捕捉藥劑，觀察目標污染物的反應趨勢是否有顯著改變。電子順磁共振為一種直接量測自由基的方式，透過 DMPO 與 TEMP 分別和自由基快速形成穩定之 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{DMPO-OH}^{\cdot}$ 、 $\text{DMPO-O}_2^{\cdot-}$ 及 $\text{TEMP-}^1\text{O}_2$ 耦合物(adducts)，經由這些不同自由基耦合物之不成對電子於特定微波條件下在磁場中表現出磁共振現象而形成吸收訊號，產生特定的圖譜，可用於辨識特定自由基是否存在於反應系統當中。

5. 真實地下水測試

在真實的地下水體中因不同的背景基質，增加了反應系統的複雜性。為了評估本研究未來的發展性，將採集北部及南部地區共三件之地下水樣，分析地下水水質如 pH、鹼度、陰離子濃度、總有機碳含量等，以真實地下水做為反應基質，採用額外添加五氯酚有機污染物於真實地下水的方式配置實驗水樣，進行生物炭活化過單硫酸鹽反應測試，觀察不同的地下水基質對目標污染物降解的影響，以利修正實驗室模擬條件之不足處，也利於評估實際現地處理的可行性。



6. 生物炭活化劑使用壽命及再生評估

從綠色及永續整治的觀點來看，使用對環境友善且具環境、社會經濟效益的現地化學氧化工法有較佳之技術發展潛力，活化劑為過硫酸鹽產生活性氧化物質不可或缺的一環，因此須檢視生物炭活化劑的使用壽命與回收再利用能力。此部分實驗延續第2部分之最佳反應劑量參數組合為實驗條件，配置實驗水樣，以同一批生物炭進行多回合生物炭活化過單硫酸鹽去除五氯酚有機污染物之批次式反應實驗，每回合反應後之生物炭以抽氣過濾方式與實驗水樣分離進行回收，再經60 °C 乾燥，以供下一回合活化反應使用。實驗過程重複上述流程，重新配置相同濃度之實驗水樣，添加前一回合回收之生物炭至水樣中進行活化過單硫酸鹽去除水中五氯酚有機污染物試驗，透過觀察每回合含氯有機污染物之去除率變化，釐清生物炭活化劑之活化能力，再搭配生物炭表面特性分析，評估使用壽命與實場應用可行性。為了評估其再生能力，本研究將進行一回合反應之生物炭，在150°C 下加熱鍛燒30分鐘進行再生，再重複進行五氯酚去除試驗，以測定再生後活化過硫酸鹽之能力，有利於評估後續使用為反應牆之活化反應填充介質之可行性，以利於廢棄材料的再利用並降低污染物處理成本。值得一提的是，生物炭本身即可作為土壤改良劑 (Kambo and Dutta, 2015)，若其最終活化過硫酸鹽降解含氯有機污染物的能力消失，仍可應用於土壤改良。最後，根據最佳反應劑量參數條件下之生物炭使用情形，計算初步成本效益。



三、分析儀器與分析方法

本研究使用高效液相層析儀串聯光電二級體陣列檢測器(HPLC-DAD)量測五氯酚及三氯乙烯樣品濃度，量測範圍介於0.5-10 μM ，五氯酚以80%甲醇及20% 10 mM 磷酸作為流動相，流速為1 mL/min，在波長254 nm 進行偵測；三氯乙烯以55%甲醇及45% 水作為流動相，流速為0.75 mL/min，在波長210 nm 進行偵測。使用 UV-vis spectroscopy 分析樣品中過硫酸鹽濃度的變化情形，採用碘呈色法，將0.5 mL 樣品與過量濃度之含有碘化鉀及碳酸氫鈉之水樣混合，使氧化之碘(I_2)與過量碘離子反應生成 I_3^- ，經15分鐘以上有效呈色後使用 UV-vis spectroscopy，以波長352 nm 進行吸光度分析，所得結果使用已知的摩爾消光係數 (Molar Extinction Coefficient)換算水樣中 PDS 及 PMS 濃度(I_3^- : $26400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。採集之真實地下水，於過濾後，將使用離子層析儀 (Ion Chromatography) 分析水中離子濃度(包含 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})，使用水中鹼度滴定法 (NIEA W449.00B) 測定地下水之碳酸氫根濃度 (HCO_3^-)，同時進行地下水中總有機碳(TOC) 分析。利用 EPR-plus system (Bruker) 在下述條件下分析不成對電子之訊號：microwave frequency = 9.8 GHz, modulation frequency = 100 kHz, center field = 3500 G, sweep width = 100 G, power = 31.7 mW, gain = 30 dB and sweep time = 168 s.

針對生物炭活化過硫酸鹽反應系統，需透過副產物的鑑定推測反應系統中可能的自由基型態，確立其合理的反應途徑與反應機制。本研究後續預計使用高效液相層析儀串聯光電二級體陣列檢測器(HPLC-DAD)分析特定氯酚類有機物(如4-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚)、羧酸類副產物(如草酸、甲酸等)，使用氣相層析儀(GC)分析氯乙烯、二氯乙烯，以及使用離子層析儀(IC)檢測氯離子濃度，對反應後之樣品進行副產物鑑定。此外，使用總有機碳(TOC)分析儀測定水中目標物之有機碳含量變化，以釐清反應系統之目標污染物降解和礦化程度。



第四章

4-3 工作進度甘特圖

年/月	111/9	111/10	111/11	111/12	112/1	112/2	112/3	112/4	112/5	112/6	112/7	112/8	備註
工作項目													
資料蒐集與文獻回顧	■												
活化材料製備	■	■											
背景控制試驗		■	■										
劑量條件			■	■	■								
地下水參數實驗					■	※							
自由基測定						■							
真實地下水測試							■						
使用壽命與再生評估								■					
產物分析									■				
成果報告撰寫										■	■		
國際期刊論文投稿												■	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	10 %	20 %	30 %	40 %	55 %	60 %	70 %	75 %	85 %	90 %	95 %	100 %	
預定查核點	期中		1. 生物炭製備與過硫酸鹽活化之污染物初步處理效率 2. 不同劑量條件下之污染物去除效率 3. 地下水水質參數對污染物去除之影響										
	期末		1. 以自由基鑑定方式判定系統之反應機制 2. 真實地下水對生物炭活化過硫酸鹽系統之影響 3. 生物炭使用壽命評估與副產物測試										



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

說明：

一、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。

1、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。

2、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

3、以12個月作規劃，其中期中報告書提送要件需達計畫執行進度50%以上，期末報告書需於計畫結束前1.5個月提送。



第五章 結果與討論

5-1 生物炭表面特性分析

生物炭之 BET 比表面積約為 $80.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，根據 SEM 之分析結果(圖5-1)，可觀察到粉碎之生物炭具不同型態之表面結構，外觀大小約 $50\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$ ，放大特定結構進行 EDX 分析，顯示其主要元素包含碳、氧、矽，且不同結構之元素佔比略有不同，碳含量範圍可介於 $20\sim 90\%$ 不等。根據資料顯示，炭化之稻殼為鹼性資材，其矽含量可佔 $20\sim 30\%$ ，搭配 SEM-EDX 之觀察(表5-1)，可知實驗使用之粉體為不均質之材料。

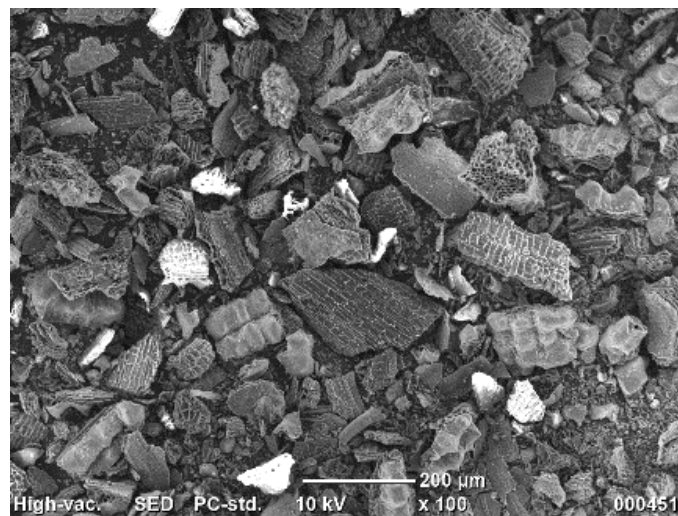
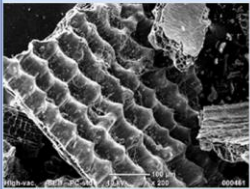
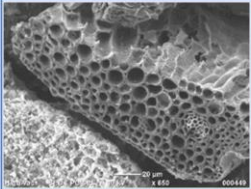
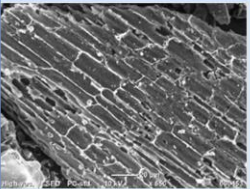
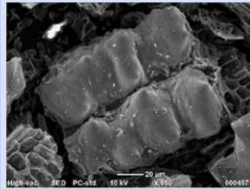


圖5-1 生物炭之 SEM

表5-1 稻稈製成之生物炭不同結構之 EDX 分析結果

Element	Atom (%)			
SEM				
C	36.09	84.63	90.49	21.64
O	42.25	11.65	8.63	54.49
Si	21.66	3.72	0.88	23.87



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

圖5-2為生物炭之 XRD 分析結果，可用於判定其之結晶相態，由結果可知生物炭活化材料屬於非晶形(amorphous)材料，在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 的低角度區域有一個主要的寬峰，屬於生物炭中石墨基底平面堆疊的 C(002)結構，與文獻結果符合，且此類型結構具有一定穩定性和耐久性(Morales et al., 2021)，推測具備可再生利用之性能。而角度介於 $40^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 間則為 C(100)結構，可反映芳香層(aromatic lamina)的大小，越顯著的 C(100) 峰形代表較高程度的芳香環縮合作用(Yan et al., 2021)。圖5-3為生物炭之 Raman 分析結果，D band 及 G band 分別代表碳材上之缺陷(disorder)結構與石墨層中 sp^2 混成之碳原子的振動有關，通常以 I_G / I_D 比值表示石墨化程度，經計算尚未使用生物炭之 $I_D/I_G = 0.93$ 。

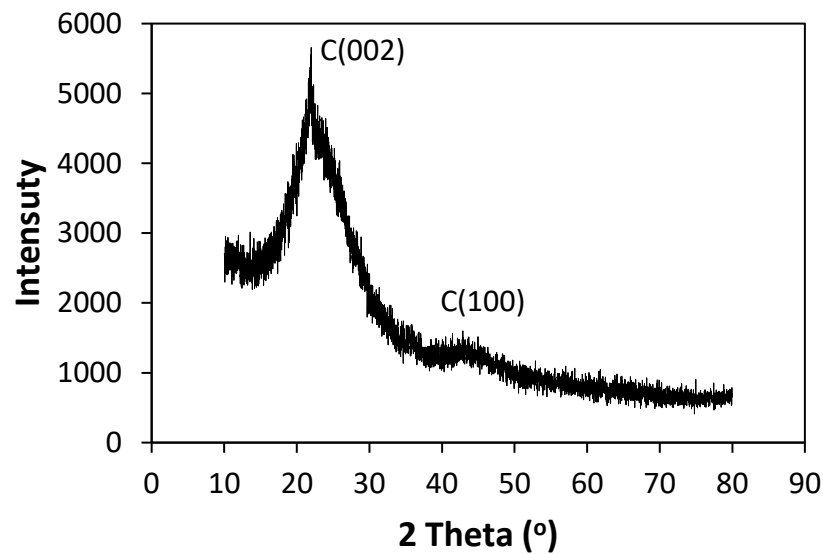


圖5-2 未反應之生物炭之 XRD

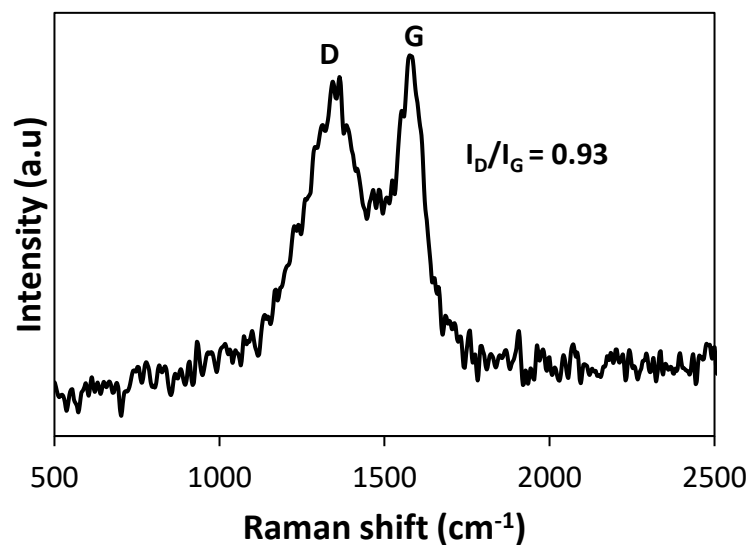


圖5-3 未反應之生物炭之 Raman 圖譜



第五章

由 FTIR 之分析(圖5-4)可初步判定生物炭之表面官能基，結果顯示在波數約為802、1060、1212、1377、1595、1735、2851、2929、3439 cm^{-1} 下判定生物炭具有 CC-O-C/Si-O-Si、C-O、OH、C=C/C=O、COOH、C-H、O-H。依 XPS 之全頻譜分析，可觀察生物炭之組成元素 C、O、Si (圖5-5)，可估略計算出其含量約占75%、17.7%、6.2%。近一步分析生物炭上 C 與 O 之官能基形式，可發現在284.6 eV 及282 ~283.5 eV 時，存在 C-C/C=C 與碳化物(可能為 C-Si) (圖5-6)，當能量至531.4 eV 及532.75 eV 位置，可判定表面具有 C=O 與 C-O 或氫氧基(-OH) (圖5-7)。

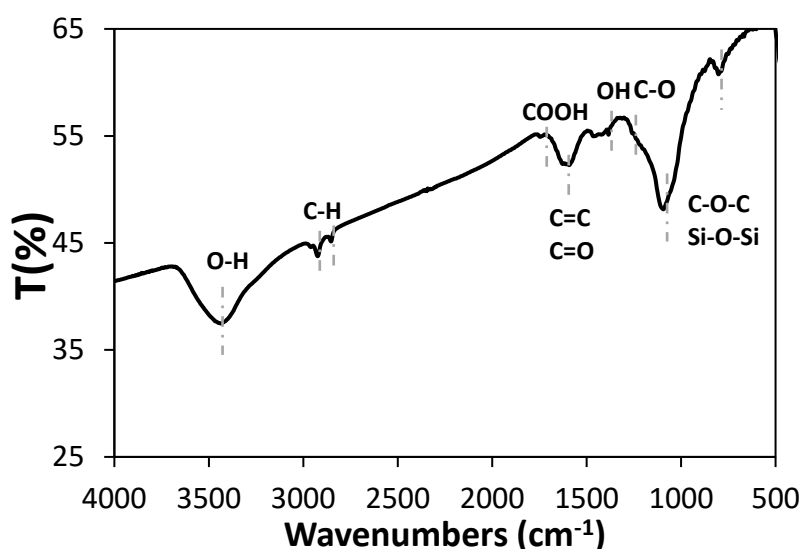


圖5-4 未反應之生物炭之 FTIR 圖譜

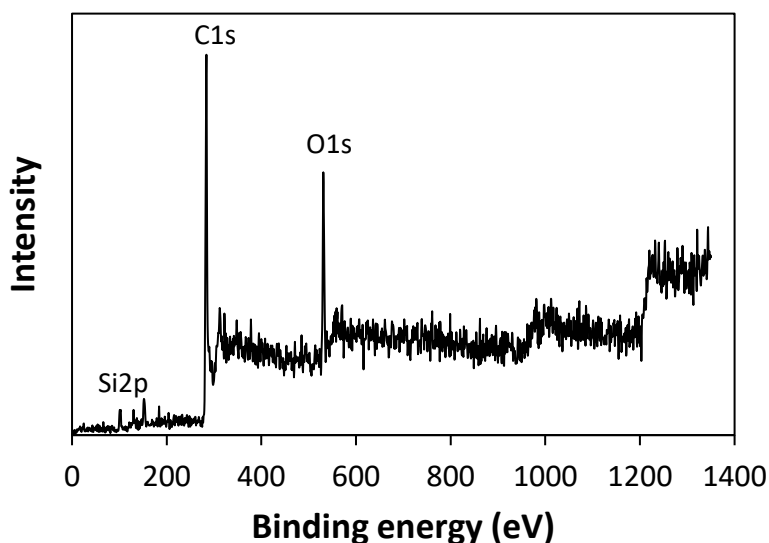


圖5-5 生未反應之物炭之 XPS 全頻譜訊號



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

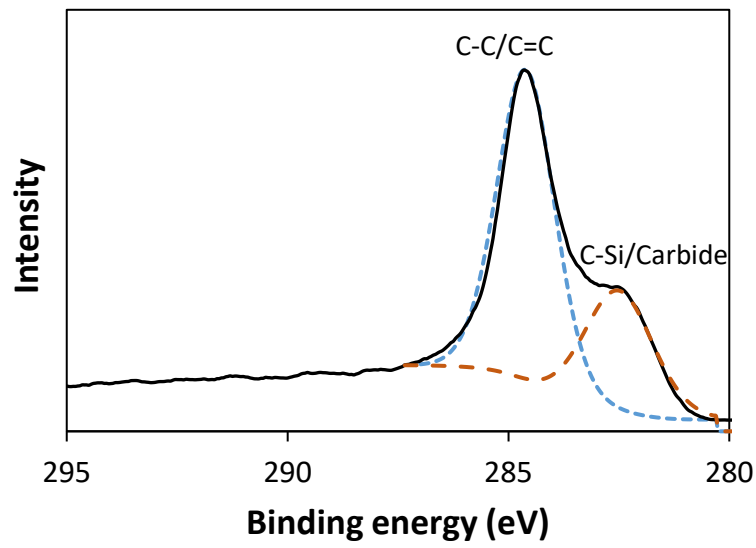


圖5-6 C1s 之 XPS 圖譜(未反應之之物炭)

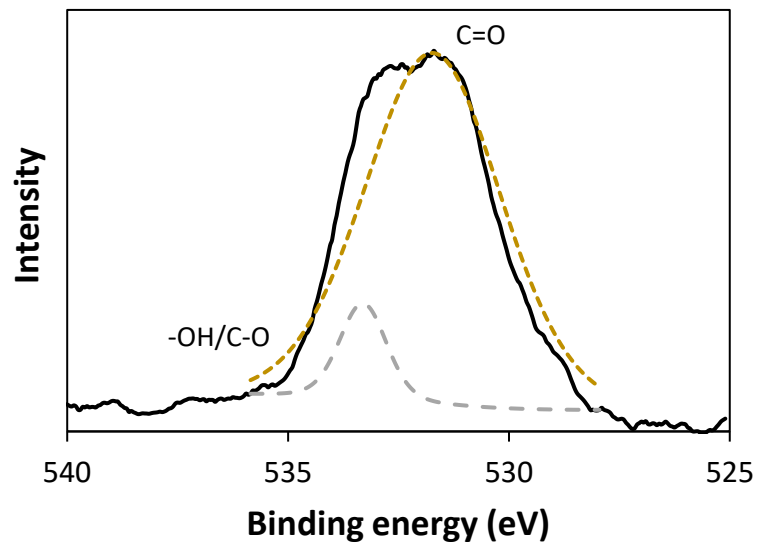


圖5-7 O1s 之 XPS 圖譜(未反應之之物炭)



5-2 生物炭活化過硫酸鹽背景控制實驗

5-2-1 生物炭對過硫酸鹽之活化作用

為了瞭解生物炭對過硫酸鹽之活化能力，首先觀察生物炭在一定反應時間內各別對過單硫酸鹽(PMS)及過二硫酸鹽(PDS)之吸附能力，以初步評估後續可降解有機物之驅動能力。圖5-8為 PMS 與 PDS 分別與生物炭反應之濃度隨時間變化情形，由實驗結果可發現，在中性條件下，濃度為500 μM 之兩種過硫酸鹽與生物炭的反應速率偏慢，在90分鐘內水中僅有10%的過硫酸鹽被去除，可能的反應包含吸附反應或生成自由基，需搭配後續的反應機制試驗加以釐清。

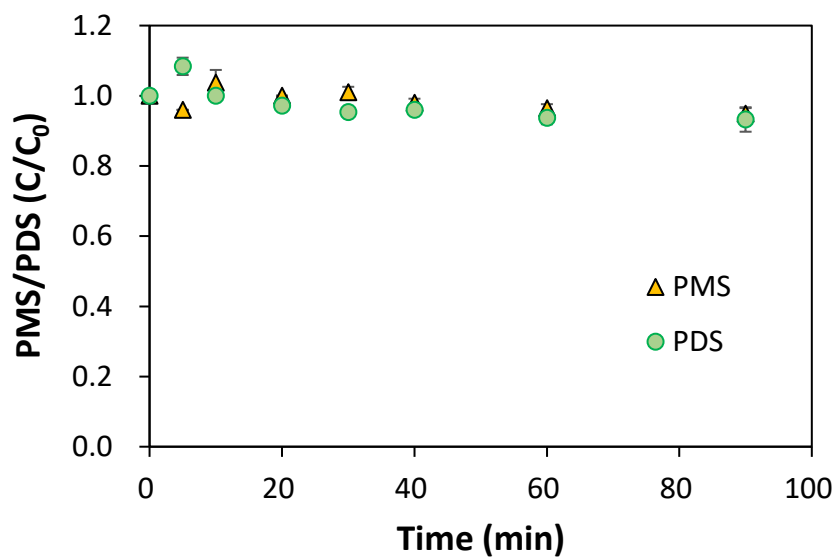


圖5-8 生物炭/過硫酸鹽背景控制試驗

(Initial [PMS] = [PDS] = 500 μM , biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



5-2-2 五氯酚(PCP)去除之背景控制實驗

為了釐清整體反應系統對水中五氯酚去除之影響，五氯酚去除之背景控制實驗包含：(1)曝氣過程之五氯酚損失、(2)PMS 或 PDS 之直接氧化、(3)生物炭之吸附作用。由於五氯酚本身之溶解度限制，在配置實驗基質水樣時，需於曝氣前即添加操作條件濃度之五氯酚，因此需先行評估其在曝氣過程中的可能損失，由圖5-9(a)之實驗結果得知，五氯酚之濃度不隨曝氣時間而有明顯改變，代表曝氣過程不會導致水中五氯酚逸散，後續實驗之五氯酚去除應來自於吸附或氧化等反應。圖5-9(b)及(c)分別為氧化劑 PMS 及 PDS 個別與五氯酚進行直接氧化反應之濃度變化情形，由實驗結果可發現，在中性條件下，在100倍高濃度之過硫酸鹽使用條件下($[PDS]$ or $[PMS] = 500\mu\text{M}$, $\text{PCP} = 5\mu\text{M}$)，無法直接使五氯酚有效被降解，且水中 PDS 或 PMS 濃度亦無明顯變化趨勢。

圖5-10 為特定條件下生物炭活化過硫酸鹽去除五氯酚隨時間變化情形，由實驗結果可觀察到約有30%之五氯酚在90分鐘的反應時間內，可直接被生物炭所吸附(圖5-10 (a) PCP/BC)。進一步比較有添加過硫酸鹽之活化反應(PCP/BC/PMS 與 PCP/BC/PDS)，由實驗結果可明顯觀察到，以生物炭活化 PDS 的反應系統僅增加約10%的去除率，而在以生物炭活化 PMS 的反應系統中，五氯酚之去除率可提升至85%，由於 PMS 無法直接氧化水中五氯酚(圖5-9(b))，且在活化反應中 PMS 本身之去除率亦有些微增加，代表生物炭表面可能為一有效的載體，可有效活化 PMS，加速降解水中五氯酚。相對於 PDS 之對稱特性，PMS 本身結構特性較不穩定，會進行自解並容易活化產生自由基，但本研究之反應機制仍待後續實驗結果進行綜合討論。

綜合上述實驗結果顯示生物炭對 PMS 具有較佳之活化能力，後續將選定以生物炭活化 PMS 的反應系統對不同水質參數下水中含氯有機物之降解進行更深入探討。



第五章

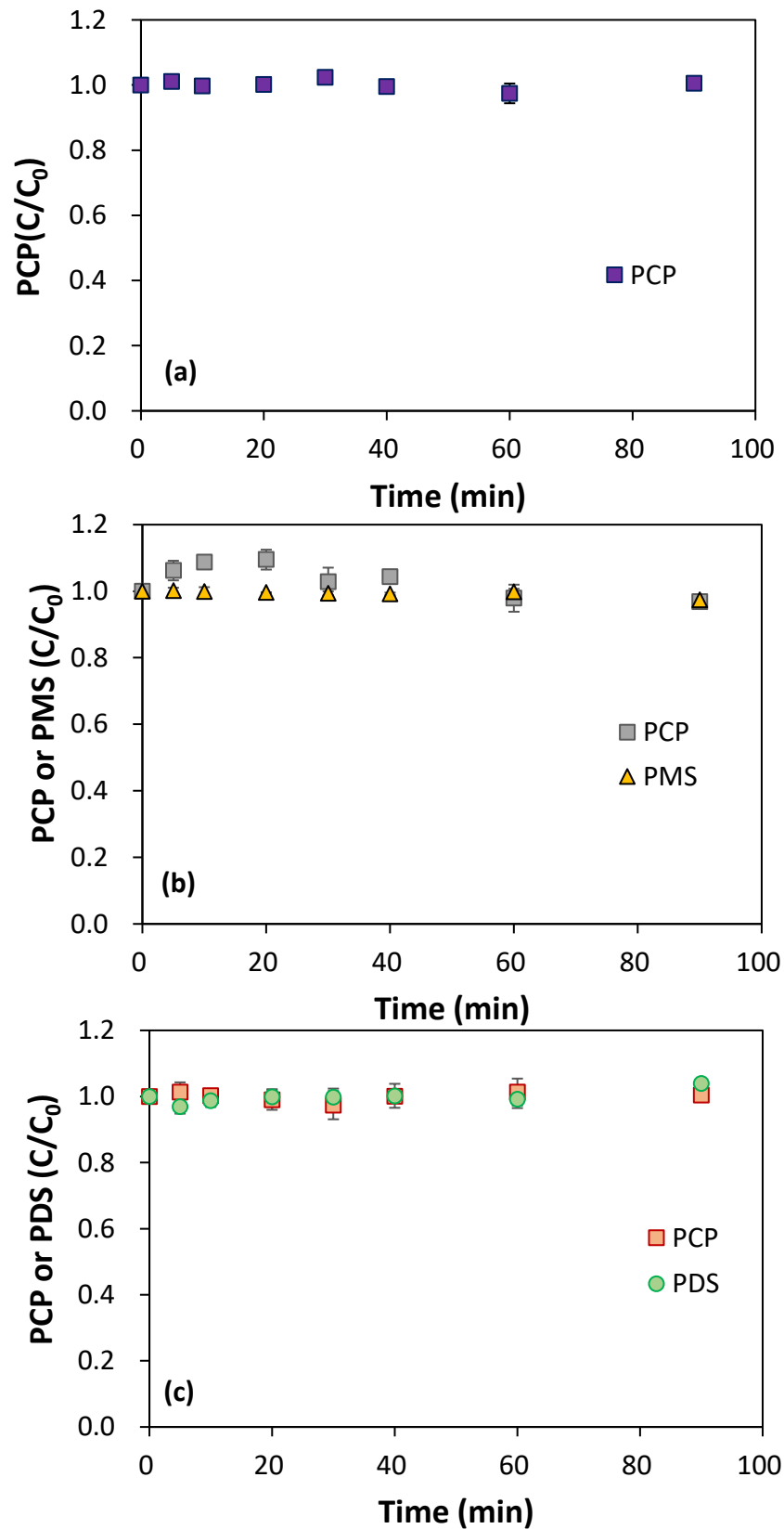


圖5-9 五氯酚控制實驗 (a) 曝氣氣之損失 (b) 過單硫酸鹽之直接氧化 (c) 過二硫酸鹽之直接氧化

(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = [PDS] = 500 μ M, initial pH = 7)



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

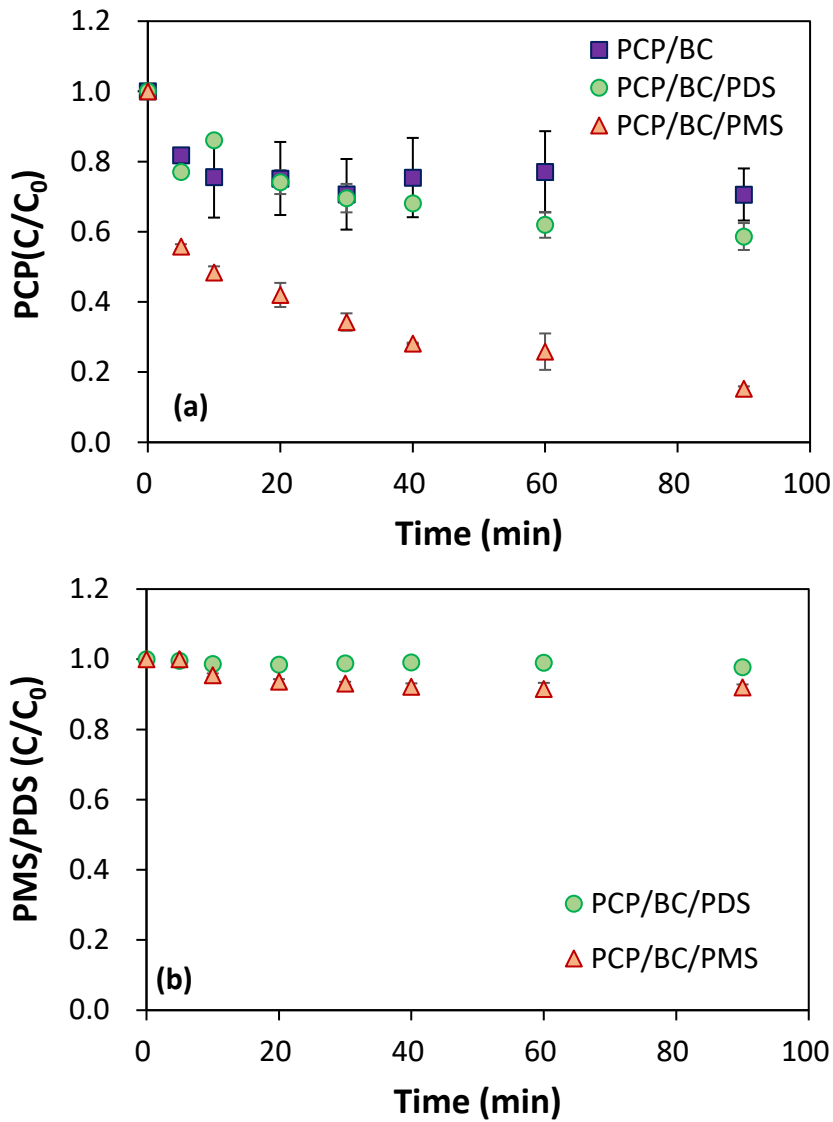


圖5-10 生物炭活化過硫酸鹽去除五氯酚隨時間變化之情形 (a) PCP (b) PMS/PDS
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = [PDS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



5-2-3 三氯乙烯去除之背景控制實驗

三氯乙烯為在常溫常壓中易於逸散之有機污染物，因此在實驗設計上採以基質水樣曝氣後再以針筒注入三氯乙烯方式進行實驗，然而由於實驗設計為批次連續式採樣過程，反應槽會隨著採樣時間增加而有 headspace 的產生，為了釐清整體反應系統對水中三氯乙烯去除之影響，三氯乙烯去除之背景控制實驗需包含：(1)實驗攪拌及採樣過程之 headspace 損失、(2)生物炭之吸附作用。圖5-11為三氯乙烯背景控制實驗及活化降解反應與對應之 PMS 濃度隨時間變化情形，由實驗結果可知，在含有初始濃度5 μM 三氯乙烯的基質水樣中，約有40%的三氯乙烯會因為攪拌及採樣等實驗步驟而直接被去除。而在含有生物炭之控制組別(TCE/BC)則可進一步觀察到，約有35%的三氯乙烯可經由生物炭吸附作用而被去除，對比在額外加有添加 PMS 的實驗組別(TCE/BC/PMS)，三氯乙烯之去除率並無提升。後續試驗將先著重以上述具有反應性之五氯酚做為目標污染物，進行所有計畫工作項目實驗。

在相關使用生物炭(包含以生物炭做為載體之奈米零價鐵複合材料、生物降解親水性高分子材料結合生物炭)活化過硫酸鹽處理 TCE 的研究中，皆提出以氧化為主的自由基反應系統為其主要機制 (Yun et al., 2015; Nguyen et al., 2023)，由於三氯乙烯通常需以還原方式進行處理，初步判定本研究之反應系統存在具有氧化能力之活性物質，有助於使五氯酚有效降解，並限制三氯乙烯被降解的能力，且可能以非自由基機制為主。後續建議嘗試將生物炭表面進行改質，可使其活化 PDS 和 PMS 後產生具還原能力之活性因子(如超氧自由基)，以延展生物炭之應用層面。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

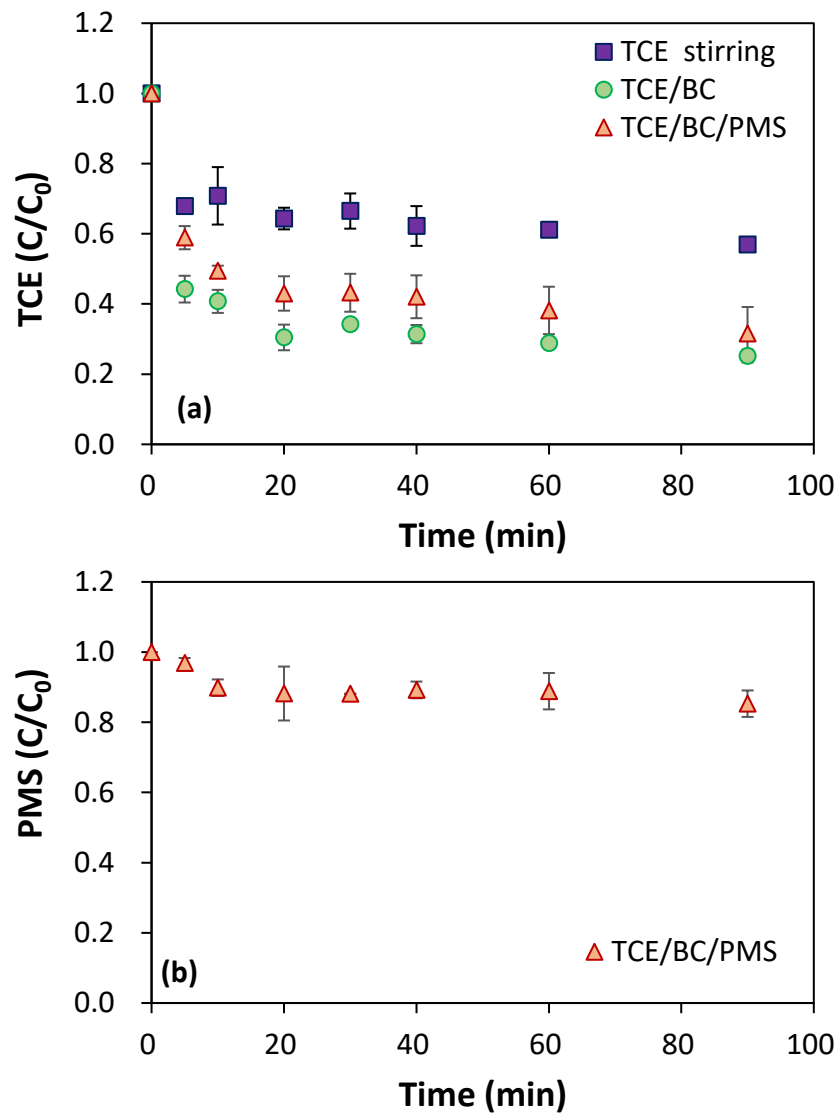


圖5-11 三氯乙烯控制實驗及活化降解反應 (a) TCE (b) PMS

((Initial [TCE] = 5 μ M, biochar = 500 mg/L, initial [PMS] = 500 μ M, initial pH = 7)



5-3 不同反應劑量參數對五氯酚降解的影響

5-3-1 初始 PMS 濃度

圖5-11顯示五氯酚在不同初始 PMS 濃度之去除率，與各條件下 PMS 濃度隨時間變化的情形，為求得最佳之操作參數，初始 PMS 濃度範圍設定為200-1000 μM 。圖5-11(a)為在生物炭活化 PMS 系統中，五氯酚在不同初始 PMS 濃度下之降解情形，由實驗結果可以發現，在初始 PMS 濃度為200 μM 時，五氯酚之去除率在前10分鐘即可達到40%，隨著反應時間增加至90分鐘，去除率無顯著提升；當初始 PMS 濃度提升至500 μM 時，可觀察到五氯酚去除率隨反應時間增加而逐漸提升，最終去除率達85%；當初始 PMS 濃度由500 μM 逐漸提升至750 μM 或 1000 μM 時，可觀察五氯酚去除之初始反應速率有上升的趨勢，在1000 μM PMS 的反應條件下，僅20分鐘反應時間即可達到85%之去除率，然而當初始 PMS 濃度超過 200 μM 後，在反應時間內，五氯酚之最終去除率皆維持在85%左右，造成此結果可能與生物炭表面之活性反應位置有關，說明在固定生物炭使用劑量條件下，需在一定濃度之 PMS 條件下才利於使 PMS 經由一連串的催化反應有效降解五氯酚。反應系統中 PMS 的濃度趨勢變化則並不顯著，皆在10%以內，但因使用的初始 PMS 濃度不同，在相同的去除率下，初始 PMS 濃度較高意味著有較多 PMS 總量被消耗(圖5-12(c))，說明在固定生物炭使用劑量條件下，更多 PMS 參與，有利於增加與生物炭表面接觸進行活化反應的機會。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

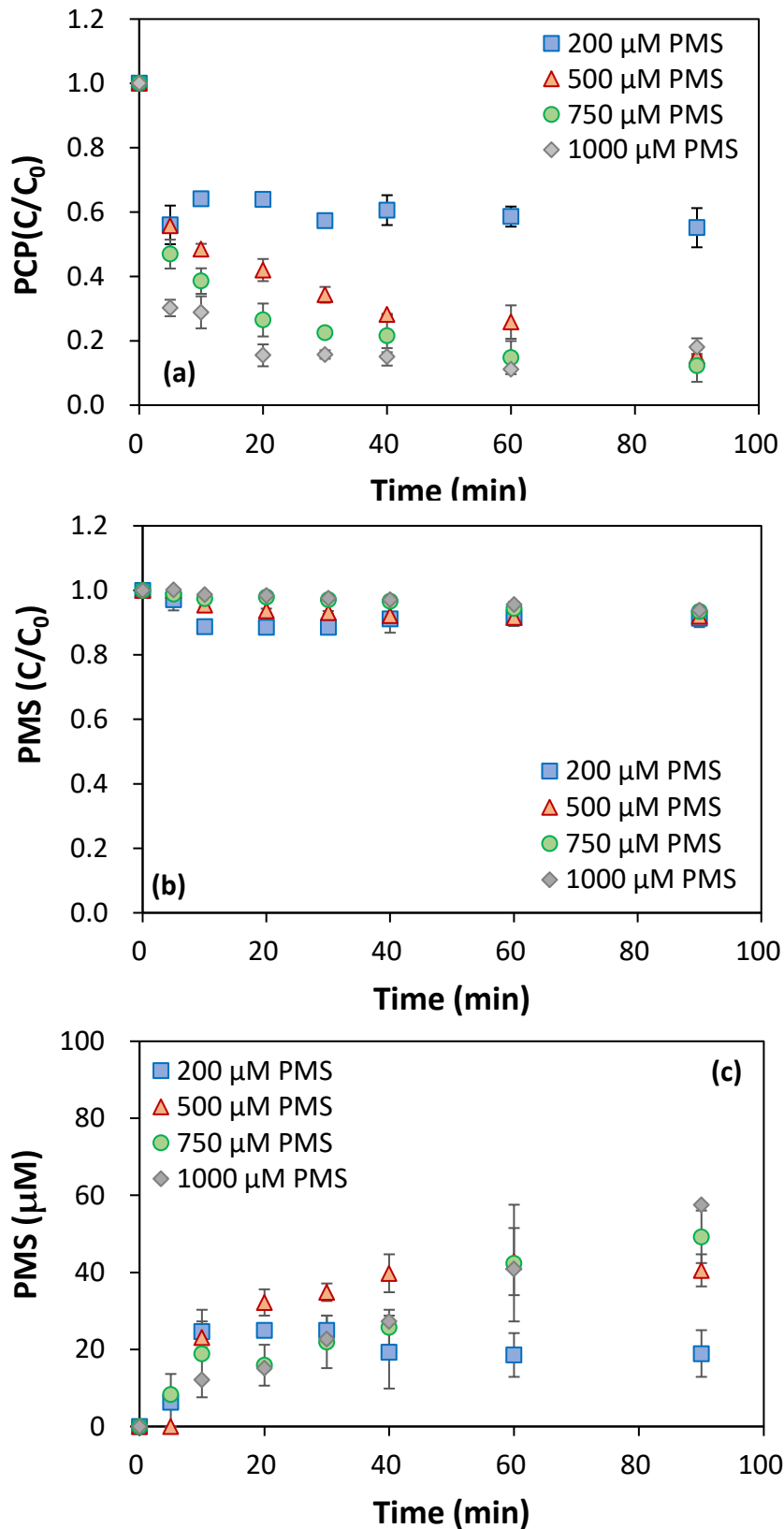


圖5-12 不同初始 PMS 濃度下 (a) PCP 及(b)、(c) PMS 隨時間變化及消耗情形
(Initial [PMS] = 200, 500, 750, 1000 μM , initial [PCP] = 5 μM , biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



5-3-2 生物炭活化材料劑量

圖5-13為五氯酚及 PMS 於固定 PMS 濃度系統中，經由不同生物炭劑量活化後的去除率及濃度變化情形。由圖5-13 (a)可以觀察到，當反應系統中生物炭劑量由每批次250 mg/L 增加至1000 mg/L 時，於前20分鐘反應時間內，五氯酚的去除速率會有明顯提升，然而，於90分鐘反應完成後，最終五氯酚去除率僅由生物炭為250 mg/L 組別時的78%，些微提升至750 mg/L 組別的88%，造成此一現象的原因，可能是本研究所使用之生物炭本身之表面官能基不足，提升生物炭的使用量所能增加的效益較無法被彰顯，未來可能可以從表面改質的角度加以著手，提升活化效率。從 PMS 濃度變化的角度來看(圖5-13 (b))，其濃度變化趨勢亦與生物炭活化材料添加劑量不成正比關係，整體的去除率皆在20%以內。整體而言，就在不同劑量條件下五氯酚降解趨勢的結果來看，生物炭活化 PMS 反應系統存在有一個較適當的劑量範圍，就實際應用及成本面向考量，選擇適當的生物炭劑量將會是反應中重要的一環。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

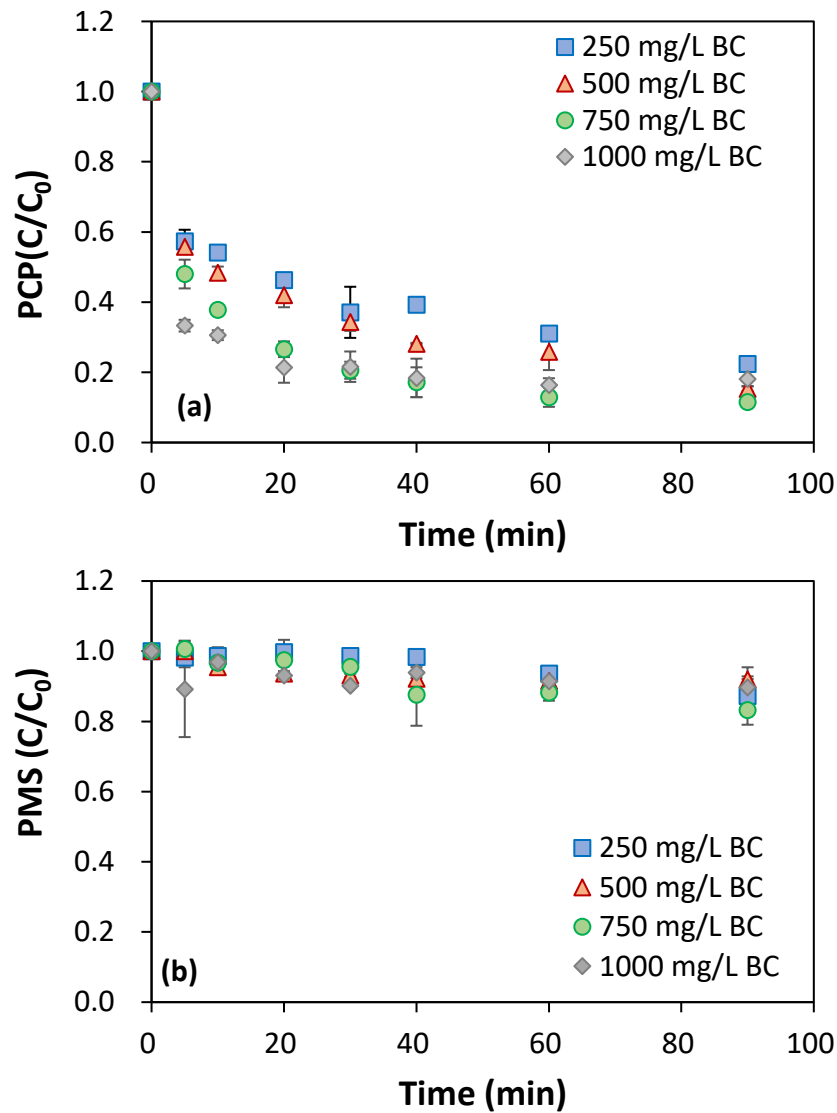


圖5-13 不同生物炭劑量下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形

(Biochar = 250, 500, 750, 1000 mg/L, initial [PMS] = 500 μ M, initial [PCP] = 5 μ M, initial pH = 7)



5-3-3 初始五氯酚濃度

由於在真實的環境系統中，可能會有多種物質與目標污染物形成競爭反應，透過不同初始五氯酚濃度的變化情形，觀察反應系統可承受之目標污染物量，以利於後續應用階段判定適宜的操作條件，本研究目前選定之五氯酚濃度範圍為2.5-10 μM 。

圖5-14為五氯酚在不同初始濃度下，透過生物炭活化 PMS 對其降解隨時間變化之情形。對於五氯酚去除趨勢來說(圖5-14(a))，當五氯酚初始濃度為2.5 μM 時，經90分鐘反應，五氯酚幾乎可全部被去除，而當五氯酚初始濃度由5 μM 逐漸增加至10 μM 時，則有接近的去除趨勢，但換算成總量來說，在單位時間內，仍是以10 μM 的初始條件有更多的目標污染物可以被降解，在90分鐘反應內有約有8.6 μM 之五氯酚可以被去除。搭配 PMS 之變化趨勢來看，值得注意的是，隨著初始五氯酚濃度的提升，PMS 的損失並未提升，推測五氯酚之去除有一部份可能是先由吸附反應所貢獻，並因此減少生物炭表面 PMS 可參與活化反應的位置，因此在評估污染物可處理的濃度範圍時，需要加以考量 PMS 實際可參與反應利用效率，以達到預期之降解成效。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

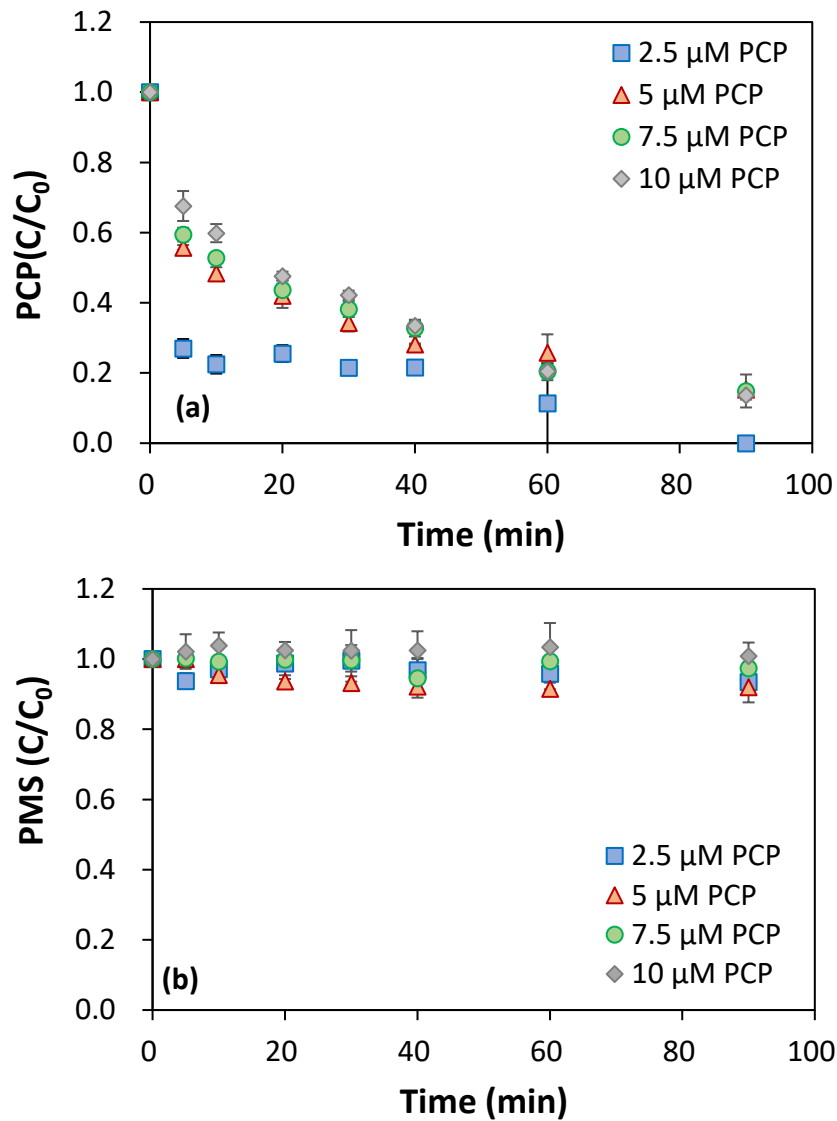


圖5-14 不同初始五氯酚濃度下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形

(Initial [PCP] = 2.5, 5, 7.5, 10 μM, initial [PMS] = 500 μM, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



5-4 不同地下水參數對生物炭活化過硫酸鹽降解含氯有機污染物的影響

考量真實地下水環境的複雜性及應用性，接續的實驗內容將測試幾組不同濃度範圍的水質參數，以評估目標含氯有機污染物在此活化系統的降解能力。

5-4-1 初始 pH

圖5-15為五氯酚在不同初始 pH 下的去除效果與其 PMS 濃度隨時間變化的情形，實驗條件設定為 pH 5、pH 7、pH 9。由實驗結果可觀察到，五氯酚之去除效率隨著水中初始 pH 的上升而下降，在 pH 5 時，五氯酚之最終去除率會提升至 93%，當 pH 調整為 9 時，僅有 50% 之最終去除率，造成此現象可能與水中 pH 改變，影響生物炭表面之帶電性，進而影響五氯酚吸附於生物炭表面之能力並同時影響 PMS 之活化能力。圖5-16為生物炭表面之帶電特性，其零電點電位 (pHpzc) 約落在 9.6，代表當反應水樣 pH 低於 9.6 時，生物炭表面較易帶正電，反之，當反應水樣 pH 高於 9.6 時，生物炭表面轉換為帶負電。由於五氯酚之酸解離常數 (pKa) 約為 4.7，在本研究之實驗條件環境中五氯酚皆產生解離現象，形成帶有負電的分子結構，隨著實驗條件由 pH 5 上升至 pH 9，因生物炭表面的帶電特性由正轉負，使五氯酚與生物炭表面形成電荷相斥的排斥力，降低五氯酚先行吸附於生物炭表現的能力，進而影響五氯酚整體的去除能力。綜合實驗結果，生物炭活化過 PMS 的反應系統更有利於使用在中偏酸性的水質環境中，為後續應用規劃重要的資訊之一。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

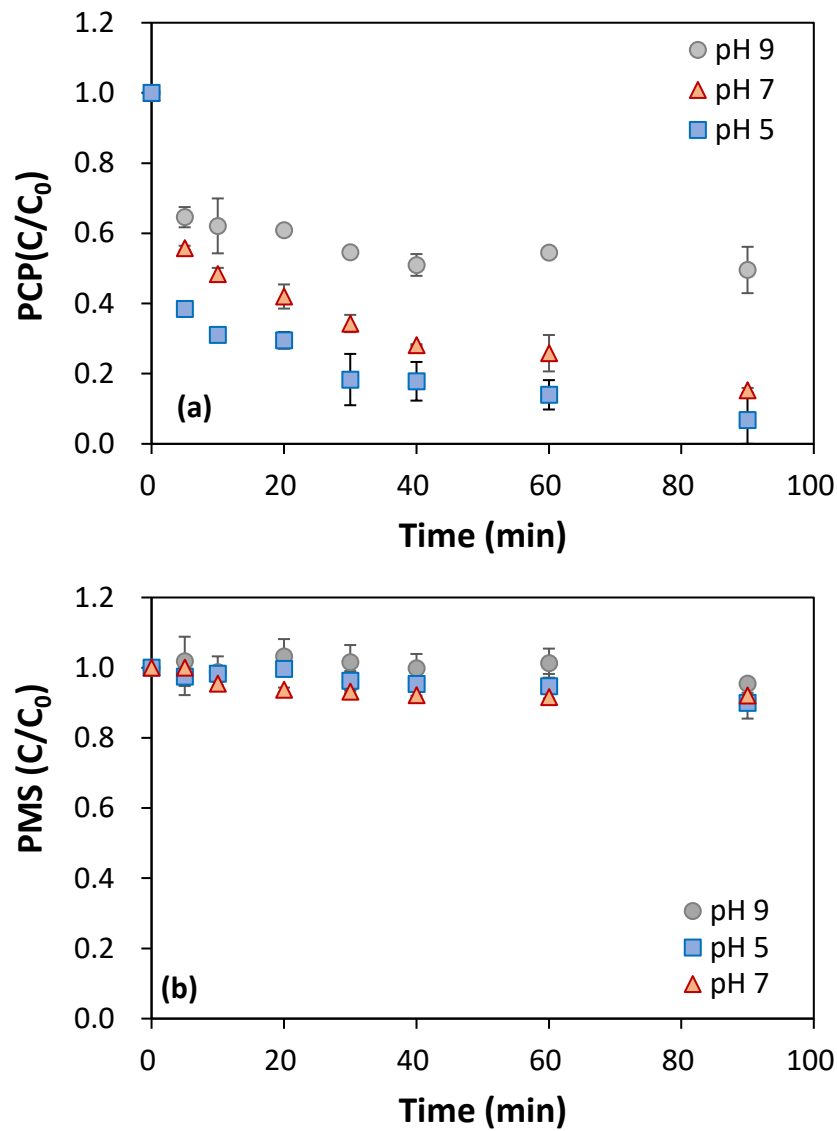
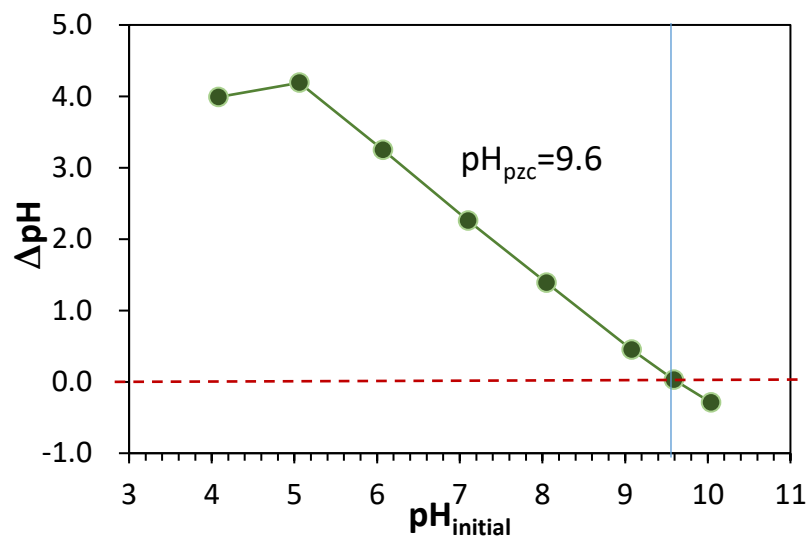


圖5-15 不同 pH 基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 5, 7, 9)



第五章

圖5-16 未反應之生物炭之表面零電點電位(pH_{pzc})



5-4-2 氯離子濃度

根據常見地下水氯離子濃度範圍，選定氯離子濃度為0-50 mg/L，圖5-17為五氯酚在不同氯離子濃度下以生物炭活化 PMS 之去除效果與其 PMS 濃度隨時間變化的情形。由實驗結果可觀察到，當有氯離子存在時，五氯酚之去除效果些微下降，反應90分鐘之去除率由90%稍微下降至83%，而 PMS 之消耗亦無太明顯變化。文獻指出，當自然水體中含有較高濃度的氯離子或其他鹵素離子存在時，會與自由基進行一連串反應而產生氯自由基 ($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)，可持續與其他有機物進行反應，而間接產生毒性更強的副產物 (Anipsitakis et al., 2006)，亦可能使轉變後之其他自由基參與反應降解污染物。由於五氯酚之去除效果在前60分鐘那有相對被抑制的情形，推論系統中應該存在有自由基，其與氯離子反應而影響污染物的降解。值得一提的是，五氯酚之去除與系統中氯離子濃度並無相關性，推測在較高濃度的氯離子濃度條件下，轉變之其他自由基亦可有效參與反應。整體來說，反應系統在一定的氯離子存在條件下，對五氯酚去除的影響並不顯著。



第五章

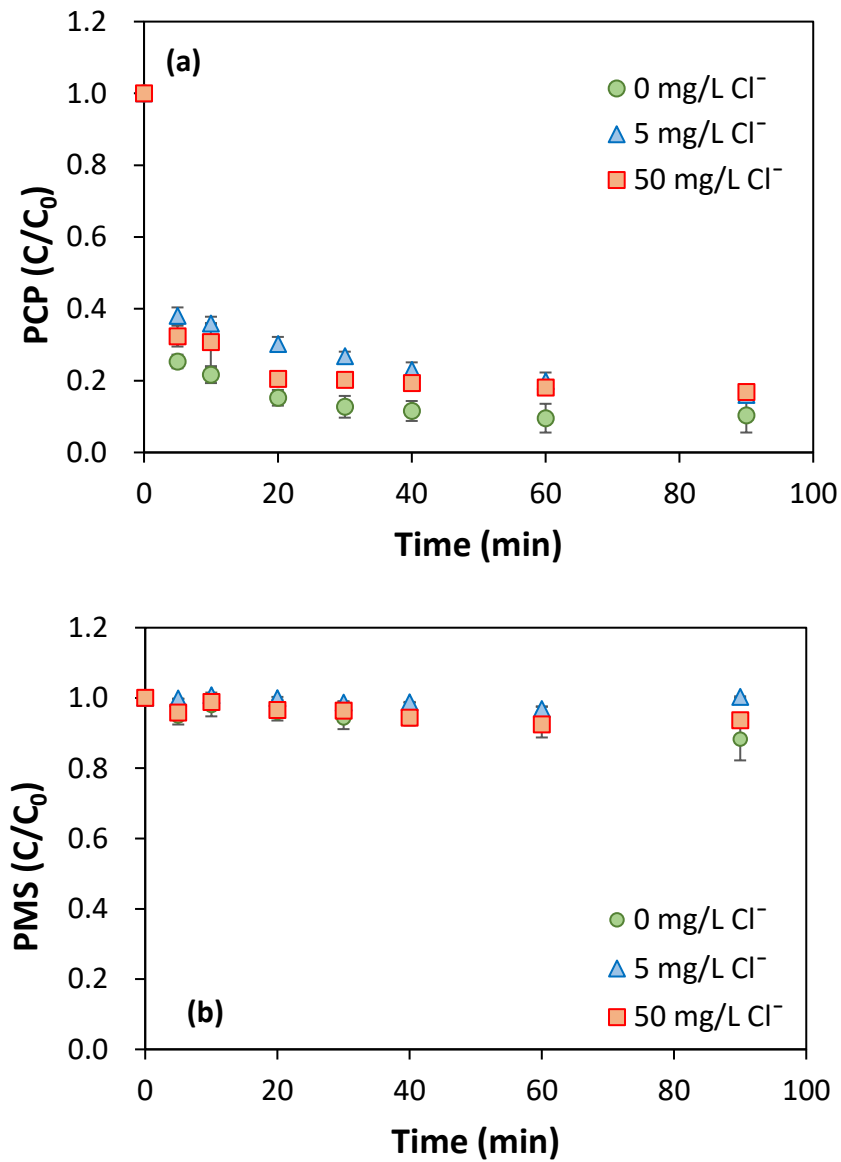


圖5-17 不同氯離子濃度基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形

(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, [Cl⁻] = 0, 5, 50 mg/L, initial pH = 7)



5-4-3 碳酸氫根濃度

碳酸氫根為地下水中常見之鹼度貢獻來源，有文獻提及水中之碳酸氫根離子會對氫氧根自由基具有捕捉作用，在中性或偏鹼性的水體中，碳酸氫根或碳酸根會和氫氧根自由基反應形成碳酸氫根自由基 ($\text{HCO}_3^\cdot$) 與碳酸根自由基 ($\text{CO}_3^\cdot$)，此兩種自由基對有機污染物之降解速率低 (Petri et al., 2011)，對於以自由基降解之反應系統較為不利 (Yang et al., 2017)。然而，另有文獻指出由上述反應生成之碳酸氫根自由基與碳酸根自由基有助於氧化降解有機污染物，由此可知，水體中的碳酸氫根亦可能對降解反應提供一定程度的貢獻，需加以釐清其影響。

圖5-18為五氯酚在不同碳酸氫根離子濃度下以生物炭活化 PMS 之去除效果與其 PMS 濃度隨時間變化的情形。可明顯觀察到，當反應系統中有碳酸氫根離子存在時，會抑制五氯酚之去除效率，且在低濃度碳酸氫根離子條件下即有顯著影響(圖5-18(a))。此外，相對上述其他水體基質條件，碳酸氫根離子存在之系統，也可觀察到 PMS 的消耗量明顯下降(圖5-18(b))。綜合以上實驗結果，推論在碳酸氫根離子存在時，本研究之反應系統可能受兩個原因影響：1.碳酸氫根離子和生物炭表面官能基的錯合反應(complexation)，導致 PMS 在生物炭表面的活化位置受到阻礙；2. 五氯酚受到空間效應(steric effect)的影響，相對於帶負電的碳酸氫根，造成帶較負電且分子較大的五氯酚較靠近生物炭表面 (Cho et al., 2022)，因此在自然水體使用上因留意水中鹼度的影響。



第五章

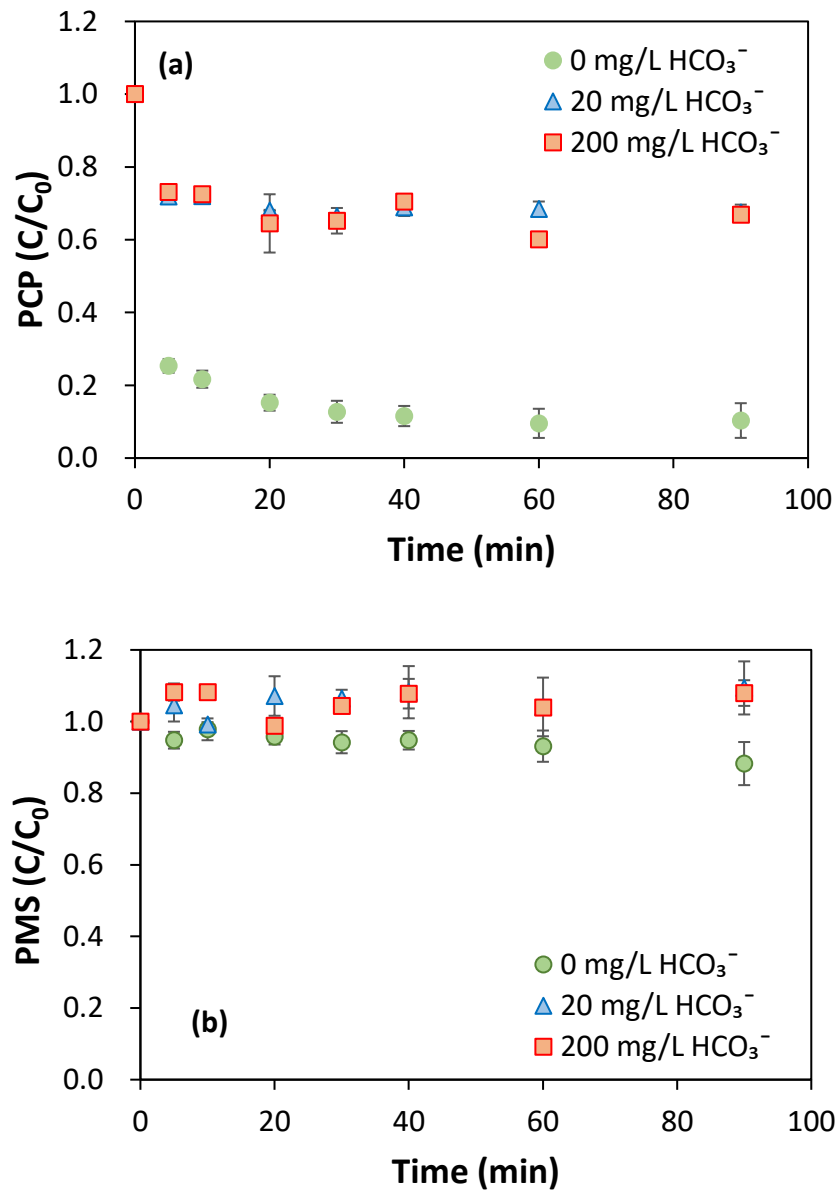


圖5-18 不同碳酸氫根離子濃度基質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, [HCO₃⁻] = 0, 20, 200 mg/L, initial pH = 7)



5-4-4 天然有機物濃度

天然有機物 (Natural organic matter, NOM) 為自然水體中之有機質來源，由於其具有較大的分子結構，可能會阻礙催化反應中表面反應的發生，造成降解效果的改變，亦有研究指出當天然有機物存在於以硫酸根自由基引發的高級氧化處理中時，會增加鄰苯二甲酸形成含鹵素消毒副產物的可能性 (Lu et al., 2016)，因此，須加以探討天然有機物存在於本反應系統中的影響。本研究以溶解之腐植酸 (Humic Acid, HA) 做為目標天然有機物，其在自然界中通常可與離子形成錯合物形式。

圖5-19為五氯酚在含有不同天然有機物濃度下之去除情形與其反應系統中 PMS 濃度隨時間變化的情形。由實驗結果可觀察到，五氯酚之去除效率隨著水中天然有機物含量增加而下降，當系統中含相對低濃度之腐植酸(0.5 mgC/L)時，五氯酚之最終去除率不變，而當腐植酸濃度提升至5 mgC/L 時，五氯酚去除收到抑制，最終去除率減少約20%，而整理 PMS 之消耗些為提升。根據實驗結果推測，在含有天然有機物的系統，導致五氯酚去除下降的原因可能是由於天然有機物本身的分子較大，競爭五氯酚在生物炭表面的吸附能力，亦可能是系統中存在多種自由基，亦與高濃度腐植酸反應，從而降低與五氯酚反應之能力。



第五章

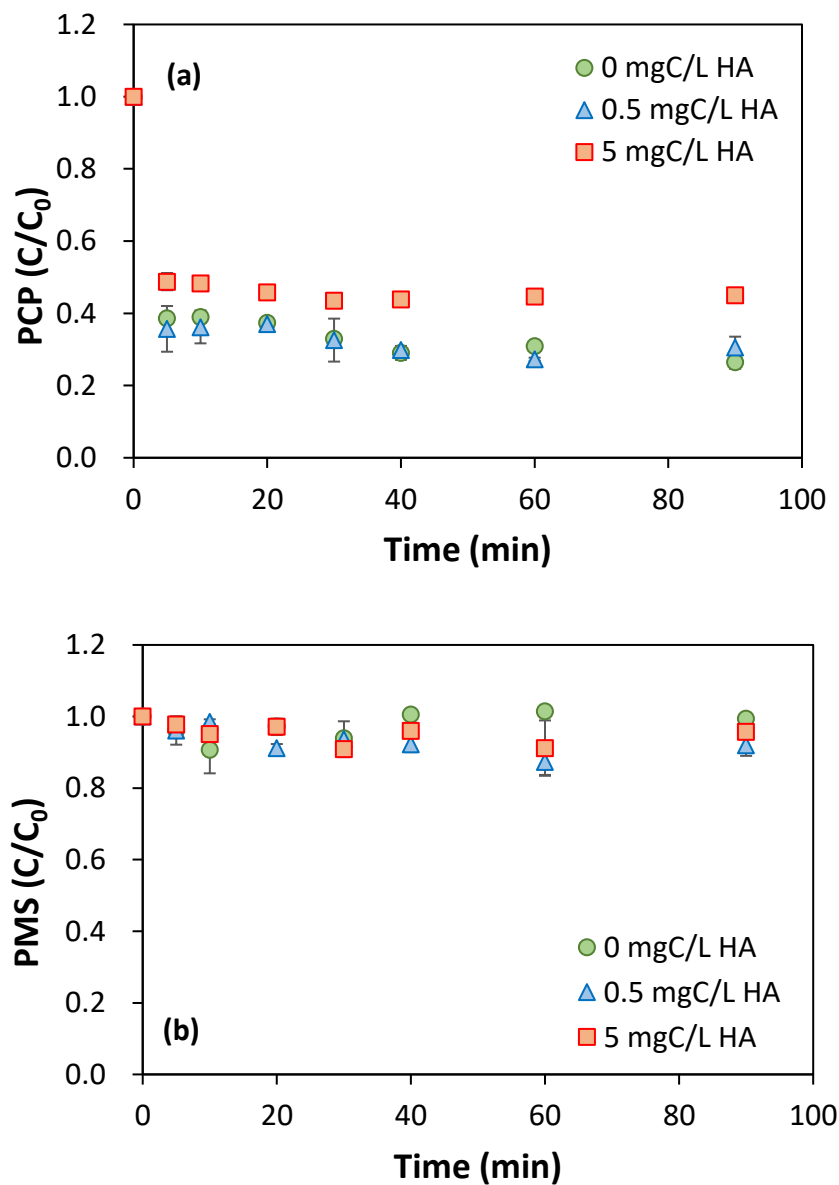


圖5-19 不同天然有機物質環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, [HA] = 0, 0.5, 5 mgC/L, initial pH = 7)



5-5 反應系統自由基鑑定

5-5-1 自由基捕捉劑

圖5-20為五氯酚在多種不同自由基捕捉劑的條件下的去除情形，其中乙醇 (EtOH) 是活化反應中常用的自由基捕捉劑，被認為可以快速與反應系統中生成之硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和氫氧自由基 ($\text{OH}^{\cdot}$) 反應 ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}=7.8\times 10^7$, $k_{\text{OH}^{\cdot}}=2.8\times 10^9$)，三級丁醇 (TBA) 因與 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反應速率較慢，通常用於判定系統中是否有氫氧自由基生成 ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}=9.1\times 10^5$, $k_{\text{OH}^{\cdot}}=7.6\times 10^9$)，1,4-苯醌 (BQ) 對超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 則有較快的反應速率，但也可快速捕捉 $\text{OH}^{\cdot}$ ($k_{\text{O}_2^{\cdot-}}=2.9\times 10^9$, $k_{\text{OH}^{\cdot}}=3\times 10^8$)，並嘗試利用重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 作為電子接收者，基於上述自由基捕捉劑之反應特性，可用來判定活化反應過程中系統產生的自由基為何。

根據實驗結果，乙醇對五氯酚的去除沒有影響，說明在生物炭活化過單硫酸鹽的系統中可能沒有形成自由基(圖5-20(a))；當使用 50 和 500 mM 三級丁醇時，觀察到五氯酚的去除效果略有下降 (<10%)(圖5-20(b))，可能是由於三級丁醇之親水性較乙醇低，使三級丁醇對生物炭表面的親和性較高，導致一小部分表面自由基被捕捉。在 1 mM 1,4-苯醌及重鉻酸鉀存在的系統中，系統中五氯酚的去除能力顯著下降，意味著系統中可能存在 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 或電子轉移的反應機制，且由於五氯酚有吸附作用，自由基與非自由基的反應皆在靠近生物炭表面進行。值得注意的是，系統中 PMS 的消耗會增加，且在 PMS 呈色反應上會形成干擾，需留意 1,4-苯醌及重鉻酸鉀與過單硫酸鹽的反應能力。



第五章

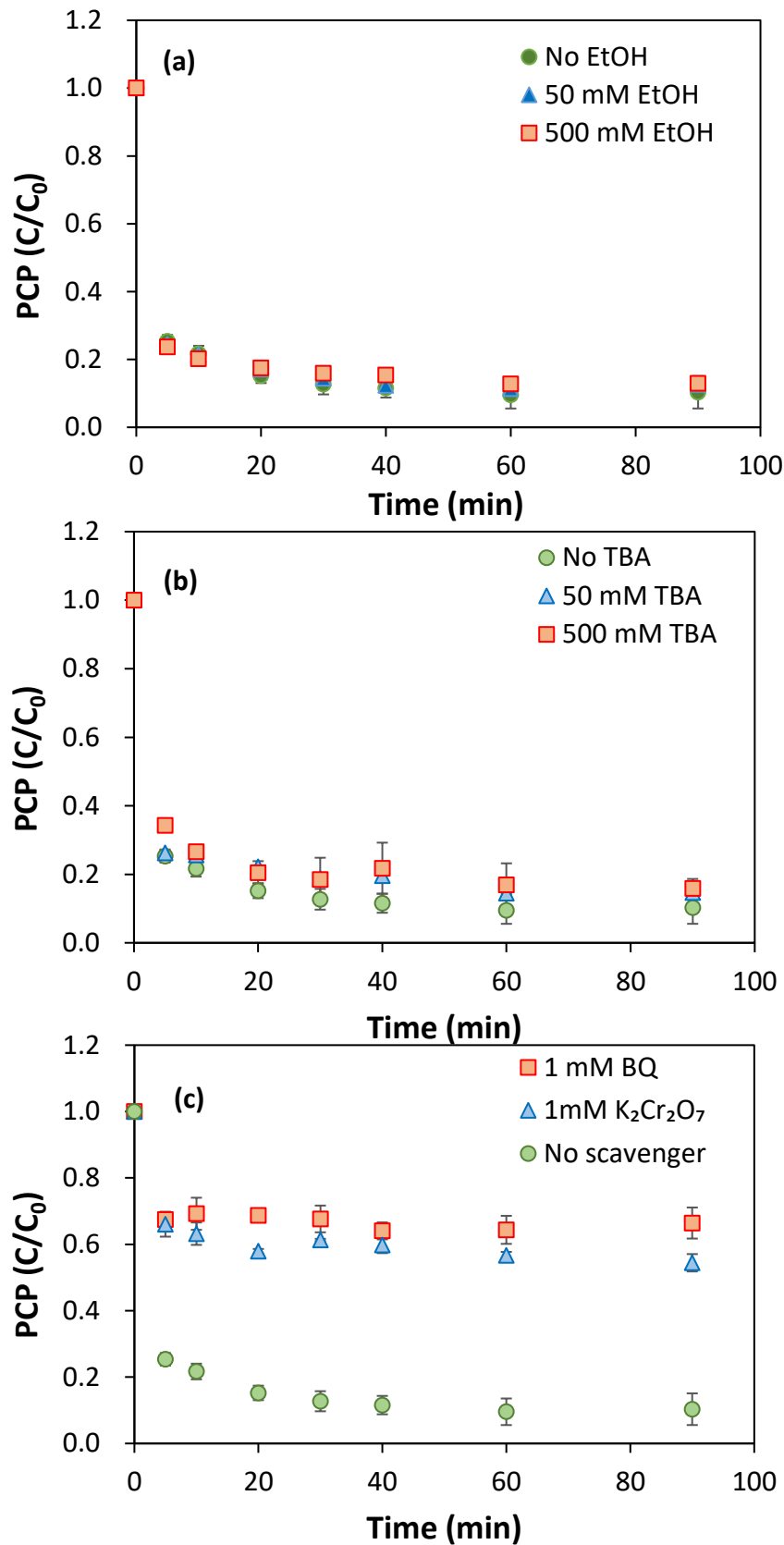


圖5-20 添加(a)乙醇、(b)三級丁醇及(c)苯醌及重鉻酸鉀於系統中，PCP 隨時間變化情形

(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



5-5-2 電子順磁共振(EPR)

圖5-21與圖5-22分別為使用50 mM DMPO 與 TEMP 作為自由基捕捉，在生物炭活化過單硫酸鹽一系列反應系統之 EPR 圖譜，在特定的儀器設定條件下，觀察不成對電子或活性氧化物質在磁場中的表現，利用圖譜對照生成何種自由基加成物，以判定反應機制。

由圖5-21分析結果可知，在只含有緩衝溶液基質的五氯酚系統中(PCP)，並無法觀察到任何儀器訊號。在只含有過單硫酸鹽的系統中(PMS)，可觀察到微小 DMPOX 的訊號，雖有文獻指出 DMPOX 被認為是 DMPO 經由電子轉移直接氧化產生的產物(Yun et al., 2017)，但由於系統中尚無活化劑存在，推論 DMPOX 訊號的生成是由於部分不穩定 PMS 在水中轉換為 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{OH}^{\cdot}$ ，與 DMPO 先行耦合生成 DMPO- SO_4 或 DMPO-OH，再進一步被氧化成 DMPOX，間接表明可能有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及 $\text{OH}^{\cdot}$ 存在(Yin et al., 2018)。當單獨只有生物炭的系統中(BC)，可觀察到單一顯著的特徵圖譜，屬於持久性自由基(persistent free radicals, PFRs)的圖譜訊號，多指共振穩定自由基團，例如 semiquinones、cyclopentadienyls、phenoxyls 等，通常可由生物炭上 C-OH 官能基處因加熱反應產生(Fang et al., 2015; Liang et al., 2019)，是生物炭活化過硫酸鹽的重要因素之一，但在只有生物炭和五氯酚的對照組系統中(BC+PCP)及後續其他幾個反應系統中，其訊號差異不顯著，因此推論 PFRs 並非生物炭活化 PMS 降解五氯酚的關鍵自由基。當系統中同時有生物炭與過單硫酸鹽時(BC+PMS)，可發現 DMPOX 的訊號增強，說明可由生物炭表面提供電子將 PMS 轉換生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{OH}^{\cdot}$ ，更進一步被氧化成 DMPOX，然而此訊號在額外同時含有五氯酚的系統(BC+PMS+PCP)時無太多變化，顯示經由此反應機制降解五氯酚的貢獻並不顯著。為了加以釐清 DMPOX 訊號的生成是否由 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{OH}^{\cdot}$ 間接轉換而得，設計將反應系統基質更改為完全在三級丁醇及乙醇條件下(BC+PMS+PCP in TBA、BC+PMS+PCP in EtOH)，因大量的三級丁醇及乙醇可增加對系統中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\text{OH}^{\cdot}$ 的捕捉能力，由分析結果可以發現，EPR 圖譜訊號僅可觀察到持久性自由基，多數存在於生物炭表面之 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 與 $\text{OH}^{\cdot}$ 以被捕捉而無法與 DMPO 結合進而形成 DMPOX，代表 DMPOX 之生成主要由自由基的途徑所貢獻。此外，在三級丁醇或乙醇的條件下，並無觀察到 DMPO-OOH($\text{O}_2^{\cdot-}$ 之 DMPO 耦合物)，間接說明在此生物炭活化過單硫酸鹽系統中無超氧自由基的生成。

有文獻指出，單線態氧 ($^1\text{O}_2$) 在含有過硫酸鹽或過單硫酸鹽的高級氧化處理中可能有助於目標污染物的降解。由圖5-22分析結果可知，相對於在只有緩衝溶液或生物炭的組別(Buffer 和 BC)，EPR 圖譜上 TEMPO(TMPO 與 $^1\text{O}_2$ 反應之耦合物)之訊號隨著 PMS 濃度增加而變大，代表系統中 $^1\text{O}_2$ 可經由 PMS 自體分解(self-



第五章

decomposition) 途徑產生(Gao et al., 2019)。當進一步加入生物炭時(BC+500 μ M PMS)，TEMPO 訊號強度顯著上升，表示除了 PMS 自體分解反應外，生物炭表面亦具有可活化 PMS 產生 $^1\text{O}_2$ 的特性。在上述以 DMPO 為捕捉劑的反應組別中可推斷系統中無 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，因此可排除經由 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的重組反應生成 $^1\text{O}_2$ 的途徑 (Zhu et al., 2019c)。由於生物炭表面具有多種含氧官能基，其可展現不同程度的氧化還原能力，在本系統中 $^1\text{O}_2$ 的生成可發生在生物炭表面的酮基($-\text{C}=\text{O}$) 官能基處，具有不飽和雙鍵的酮基為親電體(Electrophile)，帶有過氧鍵(peroxy bond)的 PMS 分子具有親核性(nucleophilic)，電子可由 PMS 轉移到酮基，並產生一個 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 中間產物，當有兩個 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 時易於結合成產生 $^1\text{O}_2$ ，因此 PMS 可在生物炭表面經由一系列反應轉換形成 $^1\text{O}_2$ (Shao et al., 2018; Sun et al., 2020)，在同時含有生物炭、過單硫酸鹽、五氯酚的組別(BC+500 μ M PMS+PCP)，TEMPO 訊號強略微降低，因此推斷 $^1\text{O}_2$ 是反應系統中降解五氯酚的主要反應活性物質。 $^1\text{O}_2$ 的反應途徑亦可進一步解釋，相對於自由基途徑，反應系統中 PMS 的消耗量較低。

綜合自由基捕捉劑實驗及電子順磁共振分析之結果，目前可推論以生物炭活化過單硫酸鹽之反應系統可涵蓋自由基與非自由基生成機制，在自由基反應中可能存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 與持久性自由基，但對於五氯酚降解的貢獻並不顯著；反之，在非自由基反應中， $^1\text{O}_2$ 可分別經由 PMS 自體分解與生物炭表面活化之反應(如 $-\text{C}=\text{O}$ 官能基)途徑生成，其適當的氧化能力，為本研究系統中負責降解五氯酚之主要氧化活性物質。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

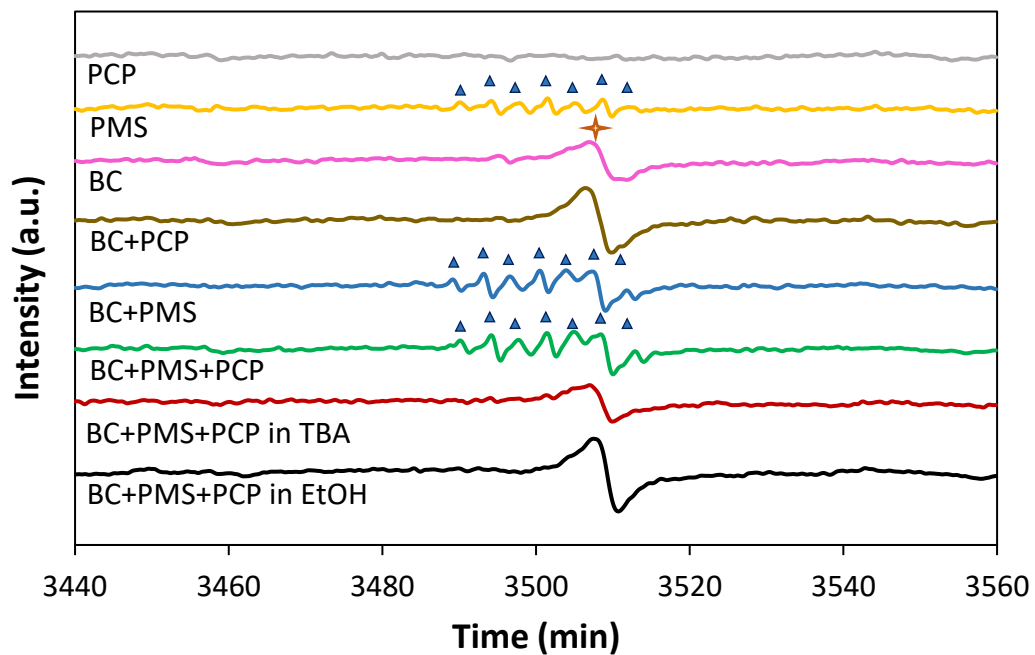


圖5-21 使用 DMPO 作為捕捉劑之生物炭活化 PMS 系統在不同條件下 EPR 圖譜
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7, ▲: DMPO, ✱: persistent free radicals (PFRs))

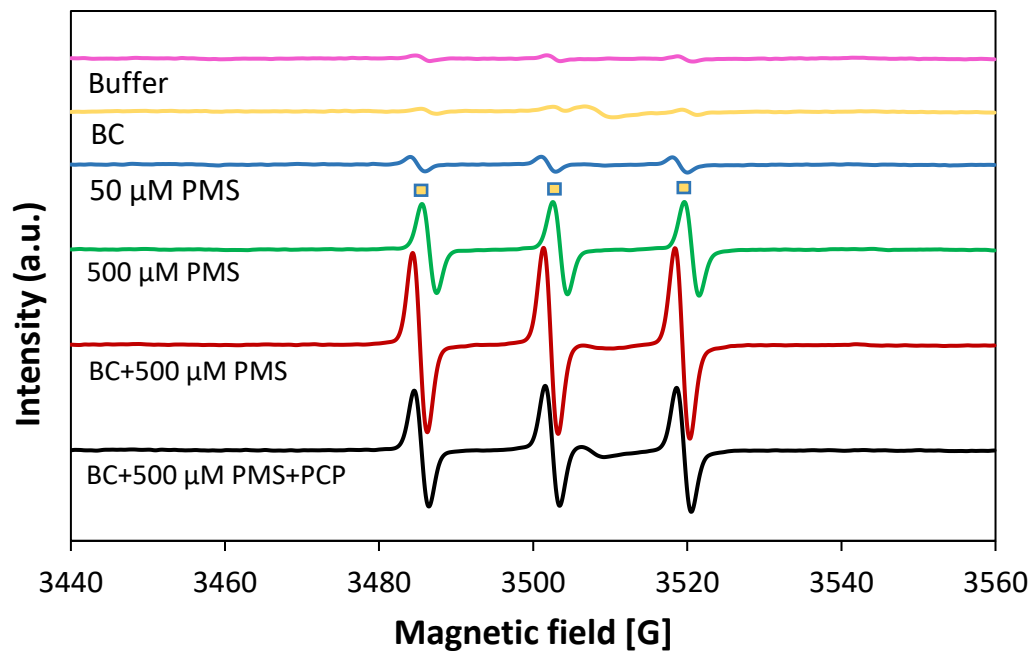


圖5-22 使用 TEMP 作為捕捉劑之生物炭活化 PMS 系統在不同條件下 EPR
(Initial [PCP] = 5 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7, ■: TEMP)



5-6 真實地下水測試

為了使研究成果在未來能有應用至實場處理的可行性，本研究使用真實地下水參與反應進行初步評估，採集北部與南部共三處之地下水水樣，比較不同區域特性之地下水對於在生物炭活化過單硫酸鹽系統降解目標污染物的能力。各採樣點之各項水質參數整理如表5-2所示，採集之地下水經由過濾後，以額外添加五氯酚方式配製成批次式實驗所需之水樣，以進行測試。

三處之地下水皆屬於中性水樣，各項水質指標之濃度趨勢皆不同，除硝酸根濃度外，在氯離子、硫酸根、鹼度中，皆是 $GW1 > GW2 > GW3$ ，且三個水樣之總有機碳含量相距不大，依照濃度量級來看 $GW1$ 和 $GW2$ 因屬於同地域性水樣，有較相近的水質分析結果。

圖5-23為五氯酚在不同真實地下水體環境下之去除情形與其反應系統中 PMS 濃度隨時間變化的情形。根據實驗結果顯示，相對於未添加任何基質之自行調配水樣(SW)，五氯酚之去除效率在三處地下水基質條件下皆明顯受到抑制，且去除效果由高至低依序為 $GW1 > GW3 > GW2$ 。綜合5-4章節之水質基質影響因素，五氯酚在三處真實地下水之去除趨勢與其水中總有機碳濃度有正相關，但根據圖5-19之實驗結果，天然有機物濃度在 0.50 mgC/L 時，對五氯酚去除率影響不大，而水中存在 0.3 mM 以上 HCO_3^- 即可降低五氯酚之去除，因此推論地下水中一定程度的鹼度(或碳酸氫根)對於本系統之活化去除能力之影響有極大貢獻，後續研究內容可著重在如果克服自然水體中鹼度(或碳酸氫根)的影響，以期更能符合應用在土壤及地下水處理的目標。

樣品	pH	氯離子 (Cl, mg/L)	硫酸根 (SO_4^{2-} , mg/L)	硝酸根 (NO_3^- , mg/L)	鹼度 (mg CaCO_3/L)	總有機碳 (mg C/L)
GW1	8.13	59.9	66.2	2.3	308	0.50
GW2	7.68	30.7	32.9	37.3	136	0.70
GW3	7.16	5.6	9.7	1.1	28	0.63

表5-2 地下水水樣資料



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

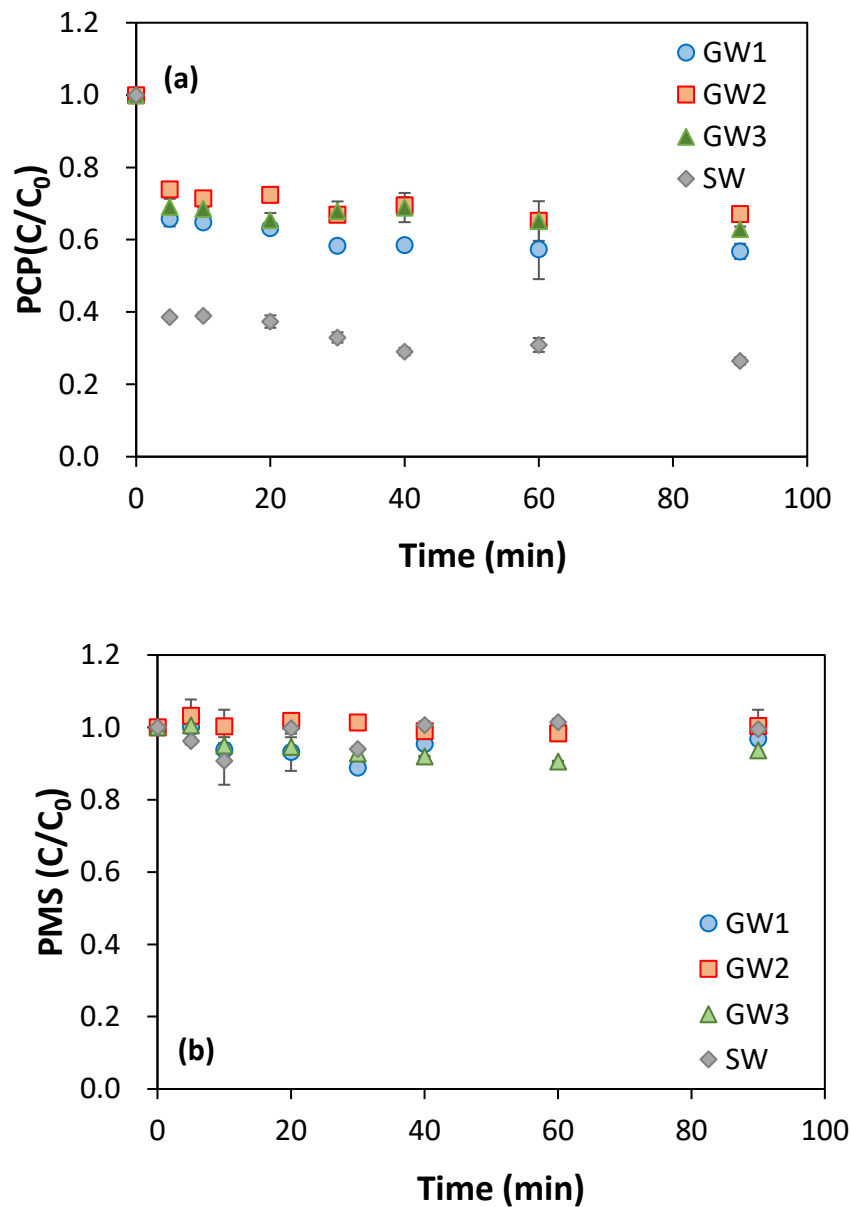


圖5-23 不同真實地下水環境下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



5-7 生物炭活化劑使用壽命及再生評估

圖5-24為生物炭經多次重複使用與加熱再生後，五氯酚在生物炭活化 PMS 反應下之去除與 PMS 濃度隨時間變化之情形。由實驗結果顯示，五氯酚在活化系統中之去除效果隨著反應後未額外處理之生物炭使用次數的增加而下降，去除率在第二次使用(2nd)後減少17%，第三次使用(3rd)後，五氯酚之去除效率已大幅減少30%，代表生物炭表面可進行吸附和活化的能力皆下降，儘管如此，在第四次反應過後仍可持續維持約60%的去除能力，推測生物炭表面仍存在可進行活化之官能基，使非自由基之反應仍可持續作用，說明其能有可多次使用之潛力。圖5-25為每回合反應組別之最終氯離子溶出濃度，隨著使用次數增加，五氯酚去除率下降，最終之氯離子溶出濃度亦降低，但值得一提的是，經計算每回合五氯酚之脫氯程度約維持在70%，此與文獻所述會產生含氯苯醌類副產物之趨勢大致符合，與苯酚上鄰位(ortho-position)取代基之氯較難降解有關(Sun et al., 2020)，因此本研究亦無法在反應過程中測得其餘低氯酚類副產物(如二氯酚、三氯酚等)，後續需再搭配 GC-MS 或偵測極限較低之儀器，進行更準確副產物測定。

由於本研究之生物炭活化過單硫酸鹽反應系統，需依靠五氯酚被生物炭吸附後進行一系列反應，反應發生位置通常僅在生物炭表面進行，推測反應過程中因吸附之五氯酚及其反應副產物，加上活化作用改變生物炭活性位置特性，會影響後續生物炭重複使用時的表面能力。文獻指出，在自由基反應系統中，相比生物炭在400°C 的再處理，經700°C 的高溫處理，可使過二硫酸鹽經由區域化或未成對電子，及石墨結構中的缺陷和路易士鹼性基團進行活化，產生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，提升污染物去除效率(kim and ko, 2020)；而在形成表面錯和活性物質 (metastable surface confined reactive species) 的非自由基氧化程中，使用300°C 熱處理即可恢復使用(Miao et al., 2022)，推測提高再生溫度可能會轉換生物炭是反應特性。考量有效去除表面有機污染物及不改變生物炭非自由基為主之反應特性下，選擇以150°C 溫度鍛燒進行再生。比對有鍛燒再生(Calcination after 1st)與無鍛燒(2nd)之實驗結果可觀察到，雖再生之生物炭在反應前期之40分鐘內，五氯酚之去除效率無法與原有生物炭(1st)之去除效率相同，但隨著反應時間增加，最終去除效率也可達85%，明顯優於無鍛燒(2nd)之結果，說明在一定的溫度下適當鍛燒再生，可延長生物炭之使用壽命，後續可加以從製程使用之能源差異評估每批生物炭之使用時間。圖5-26分別為生物炭一次使用前後與鍛燒再生後之 Raman 與 FTIR 分析結果，可觀察到各條件下生物炭表面之缺陷程度與石墨化程度無太大差異，在 FTIR 上雖活性位置 C=O 之訊號強度些微減弱，但不管是有無鍛燒再生情況下，整體官能基組成特性仍與未反應時相似，代表此生物炭即使在反應系統中有磁石攪拌仍維持穩定結構，增加其反應穩定性。



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

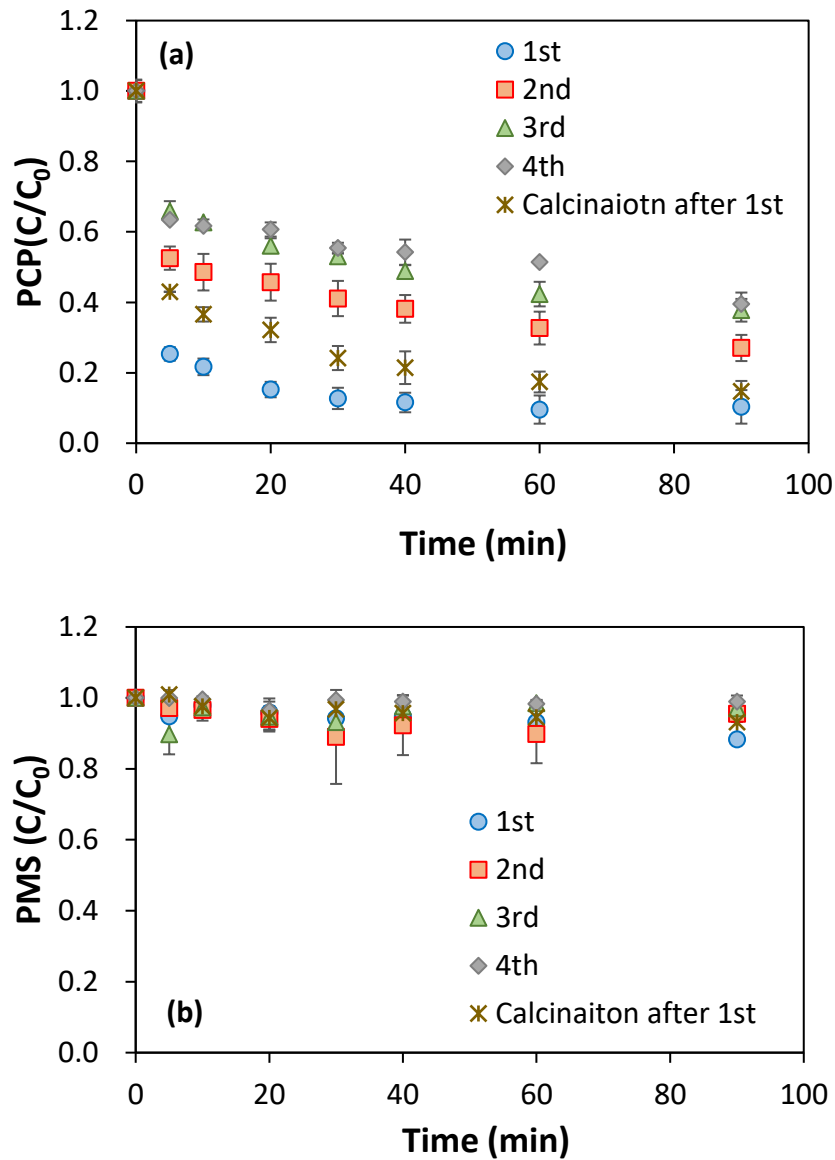


圖5-24 多回合使用與再生條件下 (a) PCP 及 (b) PMS 隨時間變化情形
(Initial [PCP] = 5 μ M, initial [PMS] = 500 μ M, biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



第五章

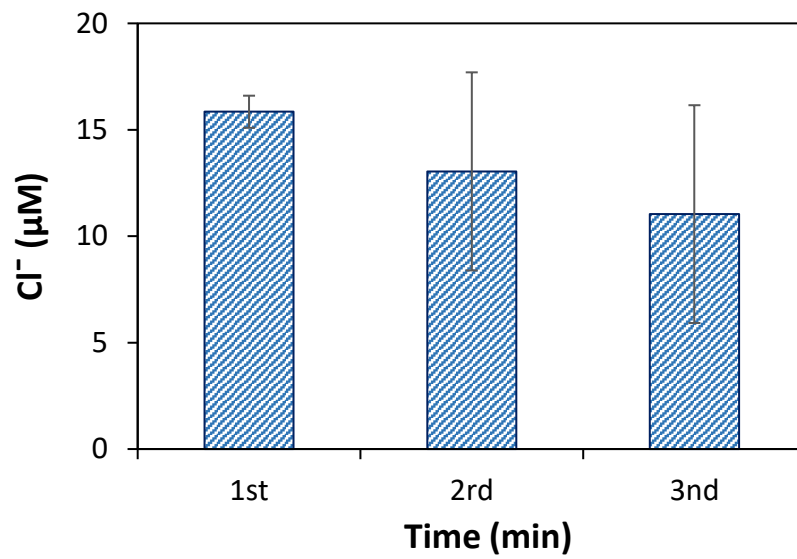


圖5-25 多回合使用與再生條件下，反應後氯離子溶出濃度
(Initial [PCP] = 5 μM , initial [PMS] = 500 μM , biochar = 500 mg/L, initial pH = 7)



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

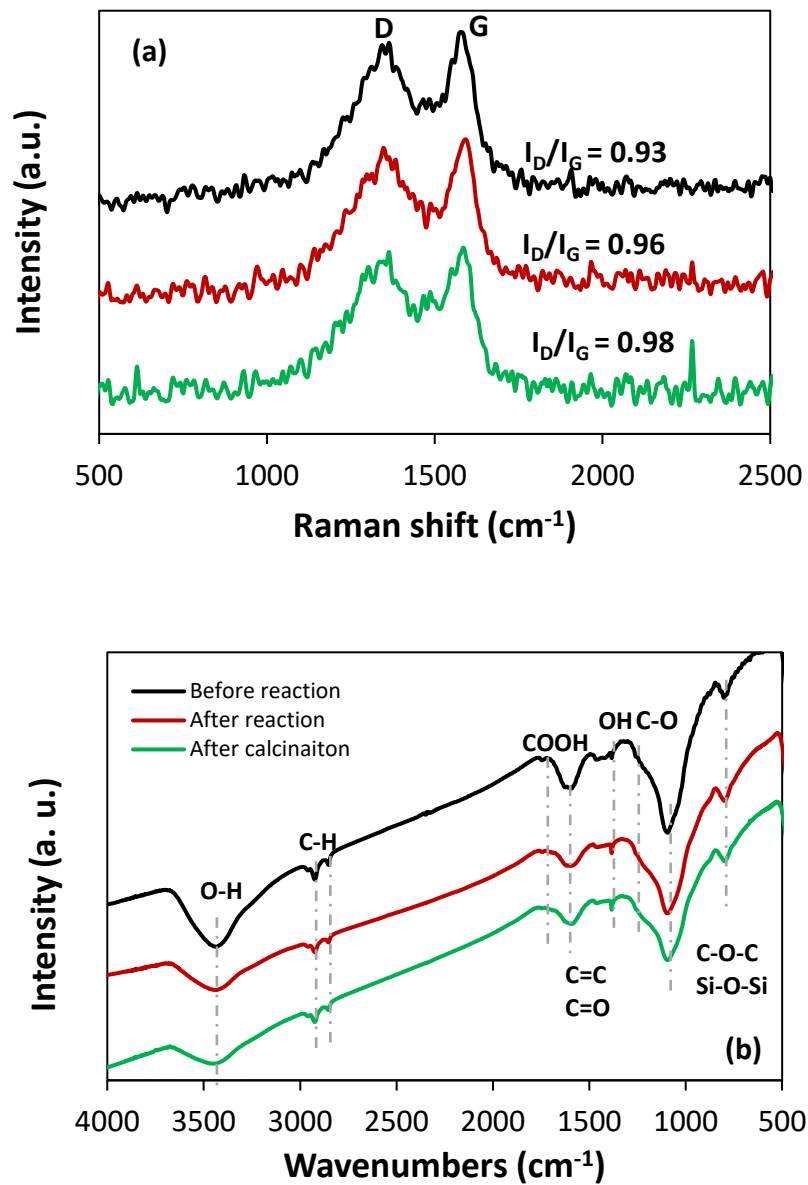


圖5-26 反應前後生物炭之(a) Raman 與(b) FTIR 圖譜



第五章

針對生物炭使用成本效益分析，表5-3匯總農業廢棄物處理與製成生物炭之所需成本和收益，從廢棄物處理端來看，以縣市單位所列處理成本為例，假定將所有稻殼視為廢棄物，則每公斤需負擔1.5元處理費，反之將稻殼透過炭化技術再使用，最低市場價格約20元，扣除預估製造成本，及產生生物炭效率，經計算每公噸稻殼廢棄物可獲利至少4500元，如投入取代用於土壤改良材料或污染整治處理，亦可額外獲得其衍生效益。從使用端來看，相對於現地整治常用之奈米零價鐵金屬成本單價約每公斤100-125 歐元，選用生物炭，可大大降低成本並避免重金屬風險危害。此外，生物炭具固碳能力，在自然資源及土地有限的條件，對解決廢棄物與減緩氣候變遷之影響亦有相對的助益。

表5-3 生物炭成本效益分析

稻殼處理方法	項目	價格
縣市農業廢棄物處理 ¹	處理成本 (NT/kg 廢棄物)	1.5
稻殼炭化技術 ^{2,3}	產率 (kg 稻殼炭/kg 廢棄物)	0.3
	生產成本(NT/kg 稻殼炭)	10
	市場價格(NT/kg 稻殼炭)	20
註：		
1. 嘉義太保市農業廢棄物清除處理收費辦法		
2. https://www.itri.org.tw/ListStyle.aspx?DisplayStyle=18_content&SiteID=1&MmmID=1036452026061075714&MGID=620651702016661513		
3. https://kmweb.coa.gov.tw/knowledgebase.php?id=317930		



5-8 結論與建議

根據本年度之實驗結果，以下提出幾個結論與後續可再延伸之實驗建議：

1. 本研究使用之生物炭活化材料為非晶形(amorphous)材料，主要由 C、O、Si 元素所組成，依 XPS 及 FTIR 分析可知表面具有含氧官能基。
2. 由背景控制實驗結果得知，PMS 無法直接降解五氯酚，約有 30%之五氯酚可直接被生物炭吸附，在生物炭活化 PMS 反應系統可有效降解五氯酚，提升整體去除率；三氯乙烯僅可由生物炭表面吸附反應而被去除。
3. 不同反應劑量參數試驗中，五氯酚之去除速率隨著初始 PMS 增加、生物炭劑量提高及溶液初始 pH 下降而增加，在最佳參數條件下於反應 90 分鐘內達 85%以上去除效果，5 μM PCP 在 $[\text{PMS}] = 500 \mu\text{M}$ 、 $[\text{BC}] = 500 \text{ mg/L}$ 及 $\text{pH} = 5$ 條件下，具最佳處理效果。
4. 在真實地下水中，氯離子及天然有機物對生物炭活化 PMS 系統的反應影響較不顯著；碳酸氫根離子因錯合反應(complexation)和空間效應(steric effect)間接影響 PMS 活化，降低五氯酚去除效果，需留意實場應用之水質環境，並可藉由提升生物炭劑量解決問題。
5. 綜合自由基捕捉劑實驗及電子順磁共振分析之結果，目前可推論以生物炭活化 PMS 之反應系統可涵蓋自由基(包含 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 、持久性自由基(PFRs))與非自由基($^1\text{O}_2$)生成機制，其中， $^1\text{O}_2$ 可分別經由 PMS 自體分解與生物炭表面活化之反應途徑生成，為此反應系統中負責降解五氯酚之主要活性物質。
6. 五氯酚去除效果雖隨生物炭使用次數的增加而下降，但仍可維持約 70%之脫氯程度，可經由低溫鍛燒去除生物炭表面物質，恢復其活化能力，說明生物炭具有穩定的結構特性與可多次使用之潛力，可評估後續實場應用之可行性。
7. 有關生物炭之成本效益分析部分，從廢棄物處理端來看，每公噸稻殼廢棄物可獲利至少 4500 元，從使用端來看，可顯著降低使用其他活化材料之成本，評估將農業廢棄物之稻殼轉換為生物炭具正向價值。
8. 後續可改變生物炭製備操作參數，探討不同製備條件對生物炭特性的影響，並可著重在生物炭材料之改質研究，產生具備還原能力之活化特性，以利使用於處理三氯乙烯等有機污染物。



第六章 參考文獻

- Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D., Gozalez, M. A., 2006. Cobalt mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1000-1007.
- Cai, S., Hu, X., Lu, D., Zhang, L., Jiang, C., Cai, T., 2021. Ferrous-activated persulfate oxidation of triclosan in soil and groundwater: The roles of natural mineral and organic matter. *Sci. Total Environ.* 762, 143092.
- Cai, C., Liu, J., Zhang, Z., Zheng, Y., Zhang, H., 2016. Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate. *Sep. Purif. Technol.* 165, 42-52.
- Chang, Y. C., Chen, T. Y., Tsai, Y. P., Chen, K. F., 2018. Remediation of trichloroethene (TCE)-contaminated groundwater by persulfate oxidation: a field-scale study. *RSC Adv.*, 8, 2433.
- Chen, N., Fang, G., Zhu, C., Wu, S., Liu, G., Dionysiou, D.D., Wang, X., Gao, J., Zhou, D., 2020. Surface-bound radical control rapid organic contaminant degradation through peroxymonosulfate activation by reduced Fe-bearing smectite clays. *J. Hazard. Mater.* 389, 121819.
- Nie, C., Dai, Z., Liu, W., Duan, X., Wang, C., Lai, B., Ao, Z., Wang, S., An, T., 2020. Criteria of active sites in nonradical persulfate activation process from integrated experimental and theoretical investigations: boron–nitrogen-co-doped nanocarbon-mediated peroxydisulfate activation as an example. *Environ. Sci. Nano* 7 (7), 1899-1911.
- Chen, C.Y., Cho, Y.C., Lin Y.P., 2021. Activation of peroxydisulfate by carbon nanotube for the degradation of 2,4-dichlorophenol: Contributions of surface-bound radicals and direct electron transfer. *Chemosphere.* 283, 131282.
- Cho, Y.C., Lin, R.Y., Lin Y.P., 2020. Degradation of 2,4-dichlorophenol by CuO-activated peroxydisulfate: Importance of surface-bound radicals and reaction kinetics. *Sci. Total Environ.* 699, 134379-134386.
- Cho, Y.C., Hsu C.C., Lin Y.P., 2022. Integration of in-situ chemical oxidation and permeable reactive barrier for the removal of chlorophenols by copper oxide activated peroxydisulfate. *J. Hazard. Mater.* 432, 128726.



- Dhaka, S., Kumar, R., Khan, M.A., Paeng, K.J., Kurade, M.B., Kim, S.J., Jeon, B.H., 2017. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. *Chem. Eng. J.* 321, 11-19.
- Ding, Y., Wang, X., Fu, L., Peng, X., Pan, C., Mao, Q., Wang, C., Yan, J., 2021. Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective. *Sci. Total Environ.* 765, 142794.
- Dong, H., He, Q., Zemng, G., Tang, L., Zhang, L., Xie, Y., Zeng, Y., Zhao, F., 2017. Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA. *Chem. Eng. J.* 316, 410-418.
- Duan, X., Sun, H., Shao, Z., Wang, S., 2018a. Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges. *Appl. Catal. B-Environ.* 224, 973-982.
- Duan, X., Sun, H., Wang, S., 2018b. Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions. *Acc. Chem. Res.* 51, 678-687.
- Duan, X., Sun, H., Kang, J., Wang, Y., Indrawirawan, S., Wang, S., 2015. Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons. *ACS Catal.* 5 (8), 4629-4636.
- Fang, G.D., Dionysiou, D.D., Al-Abed, S.R., Zhou, D.M., 2013. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs. *Appl Catal B: Environ* 129, 325-332.
- Fang, G., Liu, C., Gao, J., Dionysiou, D.D., Zhou, D., 2015. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5645-5653.
- Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J., 2010. Mechanism of base activation of persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 44 (16), 6423-6428.
- Fu, Y.Y., Gao, X.S., Geng, J.J., Li, S.L., Wu, G., Ren, H.Q., 2019. Degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UV/persulfate: Degradation mechanisms, efficiency in effluents disposal. *Chem. Eng. J.* 356, 1032-1041.
- Fukushima, M., Tatsumi, K., 2001. Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen



- peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1771-1778.
- Gao, P., Tian, X., Nie, Y., Yang, C., Zhou, Z., Wang, Y., 2019. Promoted peroxymonosulfate activation into singlet oxygen over perovskite for ofloxacin degradation by controlling the oxygen defect concentration. *Chem. Eng. J.* 359, 828-839.
- Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S.P., Chen, J., 2016. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, 336-341.
- He, J., Xiao, Y., Tang, J., Chen, H., Sun, H., 2019. Persulfate activation with sawdust biochar in aqueous solution by enhanced electron donor-transfer effect. *Sci. Total Environ.*, 690, 768-777.
- Huang, J., Yi, S., Zheng, C., L, I. M. C., 2019. Persulfate activation by natural zeolite supported nanoscale zero-valent iron for trichloroethylene degradation in groundwater. *Sci. Total Environ.*, 684, 351-359.
- Idrees, A., Shan, A., Ali, M., Abbas, Z., Shahzad, T., Hussain, S., Mahmood, F., Farooq, U., Danish, M., Lyu, S., 2021. Highly efficient degradation of trichloroethylene in groundwater based on persulfate activation by polyvinylpyrrolidone functionalized Fe/Cu bimetallic nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (4), 105341.
- Kambo, H. S.; Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45, 359-378.
- Kim, D., Ko S., 2020. Effects of thermal modification of a biochar on persulfate activation and mechanisms of catalytic degradation of a pharmaceutical. *Chem. Eng. J.* 399, 125377.
- Lan, Q., Li, F. B., Liu, C. S., Li, X. S., 2008. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol with maghemite and oxalate under UV illumination. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7918-7923.
- Lee, J.; von Gunten, U.; Kim, J. H., 2020. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environ. Sci. Technol.*, 54, (6), 3064-3081.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems-a review. *Mitig. Adapt. Strat. G l*, 403-427.



以農業廢棄物製備生物炭活化過硫酸鹽去除地下水中含氯有機物之研究

- Liang, C.J., Su, H.W., 2009. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 5558–5562.
- Liang, C., Lin, Y. T., Shih, W. H., 2009. Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8373–80
- Liang, J., Xu, X., Zaman, W. Q., Hu, X., Zhao, L., Qiu, H., Cao, X., 2019. Different mechanisms between biochar and activated carbon for the persulfate catalytic degradation of sulfamethoxazole: Roles of radicals in solution or solid phase. *Chem. Eng. J.* 375, 121908.
- Lin, Y. T., Liang, C., Yu, C. W., 2016. Trichloroethylene degradation by various forms of iron activated persulfate oxidation with or without the assistance of ascorbic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 2302-2308.
- Li, Z., Sun, Y., Yang, Y., Han, Y., Wang, T., Chen, J., Tsang, C. W., 2020. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater. *J. Hazard. Mater.* 383, 121240
- Lu, J. H., Dong, W., Ji, Y. F., Kong, D. Y., Huang, Q. G., 2016. Natural organic matter exposed to sulfate radicals increases its potential to form halogenated disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5060-5067.
- Morales, L. F., Herrera, K., Lopez, J. E., Saldarriaga, J. F., 2021. Use of biochar from rice husk pyrolysis: assessment of reactivity in lime pastes. *Heliyon*, 7, e08423.
- Miao, X., Chen, X., Wu, W., Lin, D., Yang, K., 2022. Intrinsic defects enhanced biochar/peroxydisulfate oxidation capacity through electron-transfer regime. *Chem. Eng. J.*, 438, 135606.
- Nguyen, T., Chen, C., Chang, Y., Ning, T., Chen, K., 2023. Remediation of groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE) using a long-lasting persulfate/biochar barrier. *Chemosphere*, 333, 138954.
- Ouyang, D., Chen, Y., Yan, J., Qian, L., Han, L., Chen, M., 2019. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: important role of biochar defect structures. *Chem. Eng. J.*, 370, 614–624.
- Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D., Seo, D.C., 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 77-83.



第六章

- Petri, B. G., Watts, R. J., Teel, A. L., Huling, S. G., Brown, R. A., 2011. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide in situ chemical oxidation for groundwater remediation, Springer, 33-88.
- Puppa, L. D., Ducouso, M., Batisse, N., Dubois, M., Verney, V., Xavier, V., Delor-Jestin, F., 2020. Poplar wood and tea biochars for trichloroethylene remediation in pure water and contaminated groundwater. *Environmental Challenges*, 1, 100003.
- Yin, R., Guo, W., Wang, H., Du, J., Zhou, X., Wu, Q., Zheng, H., Chang, J., Ren, N., 2018. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms, *Chem. Eng. J.* 335, 145–153.
- Santos, A., Fernandez, J., Rodriguez, S., Dominguez, C.M., Lominchar, M.A., Lorenzo, D., Romero, A., 2018. Abatement of chlorinated compounds in groundwater contaminated by HCH wastes using ISCO with alkali activated persulfate. *Sci. Total Environ.* 615, 1070-1077.
- Shao, P., Tian, J., Yang, F., Duan, X., Gao, S., Shi, W., Luo, X., Cui, F., Luo, S., Wang, S., 2018. Identification and regulation of active sites on nanodiamonds: Establishing a highly efficient catalytic system for oxidation of organic contaminants. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1705295–170530.
- Sun, C., Chen, T., Huang, Q., Zhan, M., Li, X., Yan, J., 2020. Activation of persulfate by CO₂-activated biochar for improved phenolic pollutant degradation: Performance and mechanism. *Chem. Eng. J.*, 380, 122519.
- Tang, F., Tian, F., Zhang, L., Yang, X., Xin, J., Zheng, X., 2021. Remediation of trichloroethylene by microscale zero-valent iron aged under various groundwater conditions: Removal mechanism and physicochemical transformation. *Sci. Total Environ.*, 775, 145757.
- Yun, E.T., Yoo, H.Y., Bae, H., Kim, H.I., Lee, J., 2017. Exploring the role of persulfate in the activation process: radical precursor versus electron acceptor. *Environ. Sci. Technol.* 51 (17), 10090–10099.
- Wu, Y., Guo, J., Han, Y., Zhu, J., Zhou, L., Lan, Y., 2018. Insights into the mechanism of persulfate activated by rice straw biochar for the degradation of aniline. *Chemosphere*, 200, 373-379.
- Wang, P., Xiao, P., Zhong, S., Chen, J., Lin, H., Wu, X.L., 2016. Bamboo-like carbon



- nanotubes derived from colloidal polymer nanoplates for efficient removal of bisphenol A. *J. Mater. Chem. A* 4 (40), 15450-15456.
- Wang, B., Li, Y. N., Wang, L. 2019. Metal-free activation of persulfates by corn stalk biochar for the degradation of antibiotic norfloxacin: Activation factors and degradation mechanism. *Chemosphere*, 237, 124454.
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Wei, G., Zhang, W., Shan, L., 2009. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J. Environ. Sci.*, 21(9), 1175-1180.
- Yang, Z., Dai, D., Yao, Y., Chen, L., Liu, Q., Luo, L., 2017. Extremely enhanced generation of reactive oxygen species for oxidation of pollutants from peroxymonosulfate induced by a supported copper oxide catalyst. *Chem. Eng. J.* 322, 546–555.
- Yan, Y., Manickam, S., Lester, E., Wu, T., Pang, C. H., 2021. Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method. *Ultrason. Sonochem.*, 73, 105519.
- Yan, J., Han, L., Gao, W., Xue, S., Chen, M., 2015. Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene. *Bioresour. Technol.*, 175, 269-274.
- Yuan, Y., Bolan, N., Prévost, A., Vithanage, M., Biswas, J. K., Ok, Y. S., Wang, H., 2017. Applications of biochar in redox-mediated reactions. *Bioresour. Technol.*, 246, 271–281.
- Yu, J., Feng, H., Tang, L., Pang, Y., Zeng, G., Lu, Y., Dong, H., Wang, J., Liu, Y., Feng, C., 2020. Metal-free carbon materials for persulfate-based advanced oxidation process: microstructure, property and tailoring. *Prog. Mater. Sci.*, 111, 100654.
- Zhao, Y., Yuan, X., Li, X., Jiang, L., Wang, H., 2021. Burgeoning prospects of biochar and its composite in persulfate-advanced oxidation process. *J. Hazard. Mater.*, 409, 124893.
- Zou, J., Yu, J., Tang, L., Ren, X., Pang, Y., Zhang, H., Xie, Q., Liu, Y., Liu, H., Luo, T., 2020. Analysis of reaction pathways and catalytic sites on metal-free porous biochar for persulfate activation process. *Chemosphere*, 261, 127747.
- Zhu, K., Wang, X., Geng, M., Chen, D., Lin, H., Zhang, H., 2019a. Catalytic oxidation of clofibric acid by peroxydisulfate activated with wood-based biochar: effect of



第六章

biochar pyrolysis temperature, performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 374, 1253–1263.

Zhu, K., Wang, X., Chen, D., Ren, W., Lin, H., Zhang, H., 2019b. Wood-based biochar as an excellent activator of peroxydisulfate for Acid Orange 7 decolorization. *Chemosphere*, 231, 32-40.

Zhu, S., Li, X., Kang, J., Duan, X., Wang, S., 2019c. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 53 (1), 307-315.